



Synthèse d'agents RAFT macromoléculaires hydrophiles à base d'acide (méth)acrylique ou d'alginate pour l'élaboration de nanoparticules par polymérisation en émulsion

Isabelle Chaduc

► To cite this version:

Isabelle Chaduc. Synthèse d'agents RAFT macromoléculaires hydrophiles à base d'acide (méth)acrylique ou d'alginate pour l'élaboration de nanoparticules par polymérisation en émulsion. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. <NNT : 2013LYO10193>. <tel-01146539>

HAL Id: tel-01146539

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01146539>

Submitted on 28 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON
Délivrée par
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole doctorale de chimie (ED 206)

Spécialité : Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

**SYNTHESE D'AGENTS RAFT MACROMOLECULAIRES HYDROPHILES
A BASE D'ACIDE (METH)ACRYLIQUE OU D'ALGINATE
POUR L'ELABORATION DE NANOPARTICULES
PAR POLYMERISATION EN EMULSION**

Soutenue publiquement le 31 Octobre 2013 par :

Mlle. Isabelle CHADUC

Directeur de thèse : Dr. Franck D'AGOSTO

Composition du jury :

| | | |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------|
| M. Thierry DELAIR | Professeur, Université Lyon 1 | Président |
| M. Patrick LACROIX-DESMAZES | Directeur de recherche, CNRS | Rapporteur |
| M. Sébastien PERRIER | Professeur, University of Sydney | Rapporteur |
| M. Luca ALBERTIN | Chargé de recherche, CNRS | Examineur |
| Mme. Eva MALMSTRÖM JONSSON | Professeur, KTH Stockholm | Invitée |
| M. Franck D'AGOSTO | Chargé de recherche, CNRS | Directeur de thèse |
| Mme. Muriel LANSALOT | Chargée de recherche, CNRS | Co-encadrante |

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

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

COMPOSANTES SANTE

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

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

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

Remerciements

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit ont été réalisés au laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) au sein de l'équipe LCPP sous la direction de Franck D'Agosto et Muriel Lansalot. Je remercie M. Roger Spitz et Mme. Bernadette Charleux, anciens directeurs du C2P2, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire, respectivement pour mon stage de master et pour ma thèse.

J'exprime toute ma gratitude à M. Patrick Lacoix-Desmazes et M. Sébastien Perrier pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture des « 300 pages » et de l'intérêt qu'ils ont manifesté envers ces travaux. J'adresse mes sincères remerciements à M. Thierry Delair pour avoir bien voulu présider le jury de thèse. Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à Mme. Eva Malmström Jonsson qui m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je souhaite maintenant remercier chaleureusement mon directeur de thèse Franck D'Agosto et ma co-directrice de thèse Muriel Lansalot. Je ne regrette pas d'avoir poursuivi mon stage de master par cette thèse et d'avoir patienté un an avant de commencer. Je savais que je ferai une bonne thèse avec vous. Vous avez été pour moi d'excellents encadrants. Malgré vos emplois du temps de ministres (surtout lors de ma 3^{ème} année), vous avez toujours su rester disponibles et prêts à m'aider. J'ai beaucoup appris à vos côtés. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée et pour votre enthousiasme très motivant pour la recherche.

Cette thèse s'inscrit dans un projet ANR, ALGIMAT, regroupant le laboratoire C2P2 et le laboratoire du CERMAV. Un grand merci à Luca Albertin, coordinateur de ce projet, ainsi qu'à Lionel Dumas et Eric Raynaud, mes fournisseurs en sucres. L'attente en valait la peine ! Merci à tous les autres membres du projet : Frédéric Dubreuil, Karim Mazeau, Alain Heyraud, Anna Wolnic (je te souhaite une bonne fin de thèse), Ali Ghadban.

Je renouvelle mes remerciements à Bernadette Charleux, directrice du C2P2 durant mes 3 années de thèse, directrice de la licence de chimie de Paris VI, directrice du master Matériaux Polymères de Paris VI et professeur à Chimie Paris. Je te dois beaucoup. Tu m'as fait découvrir le monde des polymères en 3^{ème} année de Licence et tu m'as recommandé le laboratoire du C2P2 pour effectuer mon stage de

master. Ce laboratoire est tel que tu me l'avais décrit, jeune et dynamique. Merci pour ton aide et tes précieux conseils durant ma thèse.

Cette thèse n'aurait pu être possible sans toute l'aide technique que j'ai reçue pour caractériser mes produits. Merci à Olivier Boyron pour la SEC (j'en connais un rayon grâce à toi), à Pierre-Yves Dugas pour la cryo-TEM et... le titromètre (merci pour ta bonne humeur, ton rire est à jamais gravé dans ma mémoire), à Christine Luca pour la RMN, à Agnès Crepet pour la SEC aqueuse, à Marion Girod, Rodolphe Antoine et Tristan Doussineau pour la Fluorescence et la Spectroscopie de masse.

Merci à mes stagiaires, Amaïa et Romain. Je leur souhaite bonne chance pour la suite.

Je voudrais remercier Philipp Vana pour m'avoir accueillie dans son laboratoire à Göttingen pour réaliser une étude RPE, malheureusement non fructueuse, ainsi que Sebastian et Florian pour leur aide et leur gentillesse.

Je tiens à remercier Elodie Bourgeat-Lami pour avoir accepté que je participe au projet TOCOMO en attendant le financement de ma thèse. Ce fut une expérience très enrichissante. J'ai beaucoup aimé ce projet : un sujet très intéressant, une très bonne ambiance de travail, des réunions vivantes, beaucoup d'interactions avec les laboratoires partenaires de Bordeaux...

Un grand merci à Nathalie pour son aide, son soutien et ses merveilleux gâteaux. Sans toi, le laboratoire serait perdu !

Merci à l'ensemble des permanents du LCPP, qu'ils soient du côté obscur ou non : Jean-Pierre (merci pour toutes tes anecdotes et ton aide aux mots croisés), Vincent (j'aime beaucoup ton bob), Christophe, Jean, Sébastien, Fabrice et Tim.

Durant ces quatre années et demie, j'ai eu la chance de faire la connaissance de personnes très sympathiques venant d'horizons différents. Merci tout d'abord à mes collègues de bureau Ana, Xuewei et Emilie V. pour la bonne ambiance qui régnait dans le bureau et pour m'avoir supportée dans les derniers mois de la rédaction (j'étais particulièrement bavarde). Il paraît que notre bureau, avait bonne réputation et que c'était un endroit paisible pour travailler. Merci à mon ancien collègue tocomiste, Julien, pour toute son aide et pour ses excellentes pâtisseries (merci encore pour les macarons). Merci à Edgar et Francis (PARDALLL) pour leur accueil lors de mon stage de master, leurs conseils avisés et leur sens de l'humour.

Merci à toute la bande : Ana, Julien, Wenjing , Cédric, Xuewei et toute sa famille, Linn (merci d'être venue à ma soutenance) pour tous les bon moments passés entre nous : les dîners chez les uns et les

autres, les restaurants, les bars, les parties de pétanques, les pique-niques...Merci d'avoir été là pour moi lors des moments difficiles.

Merci à tous les étudiants, thésards, postdocs et chercheurs invités que j'ai pu côtoyer durant ces années et qui font de ce laboratoire un lieu où il fait bon de travailler : Amilton et Cathie (mes premiers collègues de bureau), Emilie G et Ravindra (mes collègues de labo), Elena (merci pour ta générosité et ton sacré caractère), Céline (merci pour toutes ces sorties dans des bons restaurants, dans les bars à jeu...), Benoît (un parisien breton au grand cœur), Giovana, Leyla, Thomas, Amélie, Guilhem, Laura, Thiago, Thaissa, Claude, Geoffroy, Catheline, Nancy...

Je terminerai cette longue liste de remerciements par ma famille. Merci pour m'avoir soutenue pendant ces années de thèse notamment dans les derniers mois. Merci à Fabien et Emilie, pour leur accueil à Lyon, les cafés au CC et les petits week-ends au vert.

Synthèse d'agents RAFT macromoléculaires hydrophiles à base d'acide (méth)acrylique ou d'alginate pour l'élaboration de nanoparticules par polymérisation en émulsion.

Ces travaux décrivent la synthèse de nanoparticules stabilisées par des polyélectrolytes d'origine synthétique (poly(acide (méth)acrylique)) ou naturelle (alginate) par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) de type RAFT en émulsion. Ce procédé est basé sur l'utilisation d'un polymère hydrophile obtenu par RAFT (macroRAFT) qui est réactivé dans l'eau pour la polymérisation d'un monomère hydrophobe. Des copolymères à blocs amphiphiles sont ainsi générés et s'auto-assemblent *in situ* pour former des nanoparticules. Dans un premier temps, nous avons cherché à conduire l'ensemble du procédé en milieu aqueux. Des études ont ainsi été menées sur la polymérisation RAFT dans l'eau de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique. Des homopolymères bien définis ont été obtenus sur une large gamme de conditions, puis ont été utilisés comme macroRAFTs pour la polymérisation en émulsion de monomères hydrophobes. Des nanoparticules stables constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis ont été produites. Il a été montré que le contrôle de la polymérisation et la nucléation dépendaient fortement du pH, mais qu'une bonne stabilité colloïdale était néanmoins observée dans tous les cas. Ce procédé "one-pot" a ensuite été extrapolé à la synthèse de particules stabilisées par des copolymères hydrophiles de *N*-acryloylmorpholine (NAM) et de macromonomères d'alginate. Des nano-objets aux morphologies variées ont été obtenus. Afin de mieux appréhender la formation de ces morphologies, un système modèle employant un copolymère hydrophile de NAM et de macromonomère de polyNAM obtenu par polymérisation RAFT a été étudié pour la polymérisation en émulsion du styrène.

Mots clés : RAFT, émulsion, poly(acide méthacrylique), poly(acide acrylique), alginate, poly(*N*-acryloylmorpholine), polyélectrolytes, copolymères à blocs amphiphiles, nanoparticule.

Synthesis of poly(meth)acrylic acid and alginate-based hydrophilic macromolecular RAFT agents for the design of nanoparticles by emulsion polymerization.

This work describes the synthesis of nanoparticles stabilized by polyelectrolytes from synthetic (poly((meth)acrylic acid)) or natural (alginate) source by controlled free radical polymerization (CRP), namely RAFT, in emulsion. This process is based on the use of a hydrophilic polymer prepared by RAFT (i.e. macroRAFT) which is reactivated in water for the polymerization of a hydrophobic monomer. The formation of amphiphilic block copolymers which self-assemble *in situ* leads to the formation of nanoparticles. Firstly, we tried to perform the whole process in water. The RAFT polymerization of acrylic acid and methacrylic acid was studied in this context. Well-defined homopolymers were obtained under a large range of conditions, and further used as macroRAFTs in emulsion polymerization of hydrophobic monomers. Stable nanoparticles composed of well-defined amphiphilic block copolymers were produced. It was shown that the control of the polymerization and the nucleation were strongly dependent on the pH. Nevertheless, a good colloidal stability was observed in all cases. This "one-pot" process was then extrapolated to the synthesis of particles stabilized by hydrophilic copolymers of *N*-acryloylmorpholine (NAM) and alginate macromonomer. Nano-objects with various morphologies were obtained. In order to better understand the formation of these morphologies, a model system using a hydrophilic copolymer of NAM and a polyNAM macromonomer obtained by RAFT polymerization was studied in styrene emulsion polymerization.

Keywords : RAFT, emulsion, poly(methacrylic acid), poly(acrylic acid), alginate, poly(*N*-acryloylmorpholine), polyelectrolytes, amphiphilic block copolymers, nanoparticle.

*Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés-C2P2
Equipe LCPP – UMR 5265(CNRS/ESCPE/UCBLyon1)
F308 CPE Lyon - 43, boulevard du 11 Novembre 1918
69616 Villeurbanne Cedex*

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Liste des abréviations | XV |
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | 5 |
| I.1 Introduction | 8 |
| I.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par Transfert de chaîne Réversible par Addition-Fragmentation (RAFT) | 8 |
| <i>I.2.1 Principes de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)</i> | 8 |
| <i>I.2.2 Caractéristiques du procédé RAFT</i> | 9 |
| I.3 (Co)polymérisation par voie RAFT de monomères hydrophiles chargés dans l'eau | 14 |
| <i>I.3.1 Stabilité des agents RAFT dans l'eau</i> | 15 |
| <i>I.3.2 Les monomères hydrophiles chargés polymérisables dans l'eau</i> | 18 |
| <i>I.3.3 Conclusion</i> | 29 |
| I.4 La polymérisation RAFT en émulsion | 30 |
| <i>I.4.1 La polymérisation radicalaire en émulsion</i> | 30 |
| <i>I.4.2 Application du procédé en polymérisation en émulsion</i> | 37 |
| <i>I.4.3 Conclusion</i> | 42 |
| I.5 Synthèse de particules décorées par des polysaccharides par polymérisation en milieu dispersé | 42 |
| <i>I.5.1 Utilisation de polysaccharides amphiphiles comme stabilisants macromoléculaires</i> | 43 |
| <i>I.5.2 Utilisation de polysaccharides comme transurfs</i> | 43 |
| <i>I.5.3 Utilisation de polysaccharides comme inisurfs</i> | 44 |
| <i>I.5.4 Utilisation de polysaccharides comme macroRAFTs</i> | 45 |
| <i>I.5.5 Conclusion</i> | 46 |
| I.6 Conclusion de l'étude bibliographique | 47 |
| Chapitre II : Synthèse de particules de latex stabilisées par du poly(acide méthacrylique) | 55 |
| II.1 Introduction | 58 |
| II.2 Polymérisation RAFT de l'acide méthacrylique dans l'eau | 59 |

| | |
|--|------------|
| II.2.1 Etat de l'art | 60 |
| II.2.2 Effet du solvant de polymérisation | 61 |
| II.2.3 Effet de la température | 64 |
| II.2.4 Effet de la concentration en monomère | 66 |
| II.2.5 Effet du pH | 68 |
| II.2.6 Synthèse de PAMA de haute masse molaire | 74 |
| II.2.7 Conclusion..... | 78 |
| II.3 Polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT PAMA | 78 |
| II.3.1 Procédé one pot | 79 |
| II.3.2 Effet du pH | 81 |
| II.3.3 Effet de la concentration en PAMA-CTPPA | 86 |
| II.3.4 Effet de la masse molaire du PAMA-CTPPA | 90 |
| II.3.5 Effet de la nature du monomère hydrophobe | 93 |
| II.3.6 Synthèse de copolymères triblocs | 99 |
| II.4 Conclusion | 101 |
| | |
| Chapitre III : Synthèse de particules de latex stabilisées par du poly(acide acrylique) | 105 |
| III.1 Introduction | 108 |
| III.2 Polymérisation RAFT de l'acide acrylique dans l'eau | 109 |
| III.2.1 Etat de l'art | 109 |
| III.2.2 Effet du solvant de polymérisation | 111 |
| III.2.3 Effet de la température | 113 |
| III.2.4 Effet de la concentration en monomère | 115 |
| III.2.5 Effet du pH | 117 |
| III.2.6 Synthèse de PAA de haute masse molaire | 120 |
| III.2.7 Conclusion..... | 122 |
| III.3 Polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT PAA | 123 |
| III.3.1 Effet du pH | 123 |
| III.3.3 Effet de la concentration en PAA-CTPPA | 131 |
| III.4 Conclusion..... | 133 |

Chapitre IV : Synthèse de particules de latex stabilisées par des copolymères hydrophiles à base d'alginate 137

| | |
|--|-----|
| IV.1 Introduction | 140 |
| IV.2 Les alginates | 141 |
| IV.2.1 Origines | 141 |
| IV.2.2 Applications industrielles | 141 |
| IV.2.3 Composition chimique et structure des alginates | 142 |
| IV.2.4 Propriétés physicochimiques | 143 |
| IV.2.5 Utilisation des alginates comme stabilisants de particules | 144 |
| IV.3 Synthèse de macromonomères de mannuronane et de guluronane | 145 |
| IV.3.1 Préparation d'oligoalginates de masse molaire bien définie | 145 |
| IV.3.2 Synthèse de macromonomères d'alginate | 147 |
| IV.4 Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de mannuronane | 149 |
| IV.4.1 Synthèse de copolymères $P(\text{NAM-co-ManA})$ | 149 |
| IV.4.2 Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs $P(\text{NAM-co-ManA})$ | 155 |
| IV.5 Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de guluronane ... | 174 |
| IV.5.1 Synthèse de copolymères $P(\text{NAM-co-GulA})$ | 174 |
| IV.5.2 Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs $P(\text{NAM-co-GulA})$. | 177 |
| IV.6 Conclusion | 190 |

Chapitre V : Synthèse de nano-objets stabilisées par de la poly(*N*-acryloylmorpholine) linéaire ou greffée 195

| | |
|---|-----|
| V.1 Introduction | 198 |
| V.2 Formation d'objets non sphériques par le procédé PISA | 199 |
| V.2.1 Généralités sur l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles | 199 |
| V.2.2 Formation de nano-objets non sphériques par polymérisation RAFT en dispersion | 202 |
| V.2.3 Formation de nano-objets non sphériques par polymérisation RAFT en émulsion | 205 |
| V.3 Synthèse de macroagent RAFT PNAM | 207 |
| V.3.1 Synthèse de PNAM linéaire | 207 |
| V.3.2 Synthèse de copolymères statistiques $P(\text{NAM-co-PNAMMA})$ | 209 |
| V.3.2 Conclusion | 213 |

| | |
|--|------------|
| V.4 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs PNAM linéaires | 213 |
| <i>V.4.1 Influence de la longueur du bloc PS</i> | 214 |
| <i>V.4.2 Influence de la longueur du bloc hydrophile</i> | 219 |
| V.5 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs greffés P(NAM-co-PNAMMA) | 222 |
| <i>V.5.1 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM-co-PNAMMA) avec des chaînes latérales en début de chaîne principale</i> | 223 |
| <i>V.5.2 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM-co-PNAMMA) avec des chaînes latérales en fin de chaîne principale</i> | 228 |
| V.6 Bilan et interprétation | 230 |
| Conclusion | 237 |
| Partie expérimentale | 241 |
| I Modes opératoires | 244 |
| II Techniques de caractérisation | 251 |
| Annexes | 259 |
| A. Analyse CES aqueuse des macroRAFTs à base d'alginate | 262 |
| B. Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-GulA ₅ Am) : Influence de la longueur du bloc hydrophobe | 263 |
| C. Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs à base de dextrane | 266 |
| Publications | 275 |

Liste des abréviations

| | |
|------------------------------------|--|
| A | aire moyenne occupée par une chaîne de polymère à la surface de la particule |
| AA | acide acrylique |
| ABu | acrylate de butyle |
| ACPA | acide 4,4'-azobis-4-cyanopentanoïque |
| AMA | acide méthacrylique |
| AMe | acrylate de méthyle |
| ATRP | polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome |
| CES | chromatographie d'exclusion stérique |
| CDCl ₃ | chloroforme deutéré |
| Coag | coagulum |
| Conv | conversion |
| Cryo-MET | cryo-microscopie électronique à transmission |
| C _{tr1} | constante de transfert lors du pré-équilibre d'une polymérisation RAFT |
| C _{tr2} | constante de transfert lors de l'équilibre principal d'une polymérisation RAFT |
| CTPPA | acide 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoïque |
| <i>D</i> | dispersité |
| Δf | paramètre de polarité de Lippert-Mataga |
| $\Delta \bar{v}$ | déplacement de Stokes |
| D ₂ O | oxyde de deutérium |
| <i>D_n</i> | diamètre moyen en nombre |
| <i>D_w/D_n</i> | dispersité des diamètres de particule |
| DA | acrylamide de dextrane |
| DDL | diffusion dynamique de la lumière |
| DMF | diméthylformamide |
| <i>DP_n</i> | degré de polymérisation moyen en nombre |
| <i>DP_{n,theo}</i> | degré de polymérisation moyen en nombre théorique |
| ϵ | constante diélectrique du solvant |
| GulA | macromonomère de guluronane |
| GulA _x Am | acrylamide de guluronane |
| GulA _x MA | méthacrylate de guluronane |
| h | heure |
| λ | longueur d'onde |
| λ_a | longueur d'onde d'adsorption |
| λ_f | longueur d'onde d'émission |
| MacroRAFT | agent RAFT macromoléculaire |
| ManA | macromonomère de mannuronane |
| ManA _x Am | acrylamide de mannuronane |
| ManA _x MA | méthacrylate de mannuronane |
| MET | microscopie électronique à transmission |
| min | minute |
| <i>M_n</i> | masse molaire moyenne en nombre |
| <i>M_w</i> | masse molaire moyenne en masse |
| MMA | méthacrylate de méthyle |
| n | indice de réfraction du solvant |
| \bar{n} | nombre moyen de radicaux par particule |
| <i>N_p</i> | nombre de particules |
| NAM | <i>N</i> -acryloylmorpholine |
| NMP | polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxyde |

| | |
|---|--|
| NaOH | soude |
| PAA | poly(acide acrylique) |
| PAA-CTPPA | poly(acide acrylique) avec une extrémité trithiocarbonate (CTPPA) |
| P(AA- <i>co</i> -APOE) | poly(acide acrylique- <i>co</i> -acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) |
| PABu | poly(acrylate de butyle) |
| PAMA | poly(acide méthacrylique) |
| PAMA-CTPPA | poly(acide méthacrylique) avec une extrémité trithiocarbonate (CTPPA) |
| PAMe | poly(acrylate de méthyle) |
| pKa | constante d'acidité |
| PNAM | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine) |
| PNAM-CTPPA | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine) avec une extrémité trithiocarbonate (CTPPA) |
| P(NAM- <i>co</i> -DA) | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine- <i>co</i> -acrylamide de dextrane) |
| P(NAM- <i>co</i> -GulA _n Am) | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine- <i>co</i> -acrylamide de guluronane) |
| P(NAM- <i>co</i> -GulA _n MA) | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine- <i>co</i> -méthacrylate de guluronane) |
| P(NAM- <i>co</i> -ManA _n Am) | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine- <i>co</i> -acrylamide de mannuronane) |
| P(NAM- <i>co</i> -ManA _n MA) | poly(<i>N</i> -acryloylmorpholine- <i>co</i> -méthacrylate de mannuronane) |
| P(AMA- <i>co</i> -MAPOE) | poly(acide méthacrylique- <i>co</i> -méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) |
| PBzMA | poly(méthacrylate de benzyle) |
| PDMAEMA | poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle) |
| PGMA | poly(glycérol monométhacrylate) |
| PISA | <i>Polymerization Induced Self-Assembly</i> |
| POE | poly(oxyde d'éthylène) |
| PS | polystyrène |
| PRC | polymérisation radicalaire contrôlée |
| P4VP | poly(4-vinyle pyridine) |
| RAFT | transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation |
| RMN | résonance paramagnétique nucléaire |
| St | styrène |
| T | température |
| τ | taux de solide expérimental |
| TFA | acide trifluoroacétique |
| THF | tétrahydrofurane |
| UV | ultraviolet |
| $\bar{\nu}_a$ | nombre d'onde d'adsorption |
| $\bar{\nu}_f$ | nombre d'onde d'émission |

Introduction générale

Les alginates sont des polysaccharides naturels issus des algues brunes, possédant des propriétés très intéressantes comme la biocompatibilité, la sensibilité au pH et la capacité de former des gels en présence de cations divalents. Peu connu du grand public, ces polysaccharides sont pourtant exploités par de nombreuses industries (alimentaire, pharmaceutique, textile, papier...) et sont ainsi présents dans notre quotidien. Une des difficultés limitant leur utilisation est la variabilité de leur structure et de leur composition qui engendre un large éventail de propriétés physiques et chimiques. Cependant, il est possible de dépolymériser ce copolymère linéaire d'acide α -L-gulonique et d'acide β -D-mannuronique en oligomères de nature différente et de masses molaires bien définies. Le projet ALGIMAT, dans le cadre duquel s'inscrit mon travail thèse, associe le laboratoire C2P2 et le laboratoire du CERMAV à Grenoble, et vise à utiliser les alginates pour façonner des polymères semi-synthétiques et des particules de latex avec des structures et des propriétés physico-chimiques innovantes.

Les nanoparticules décorées en surface par des polysaccharides sont des matériaux très prometteurs, notamment pour des applications biomédicales. De nombreuses recherches ont été menées sur la modification de surface de particules de polymères par des polysaccharides. Cependant, très peu d'études ont été réalisées avec des alginates. Les particules obtenues mesuraient plusieurs micromètres de diamètre et étaient stabilisées par des alginates non modifiés adsorbés physiquement en surface.

Une approche originale pour fonctionnaliser des nanoparticules de latex est l'utilisation de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) en milieu aqueux dispersé. Elle consiste à tirer avantage de l'extrémité réactive d'un polymère hydrophile préparé par PRC (ou fonctionnalisé par une extrémité réactive par modification chimique d'un polymère préformé) lors de la polymérisation d'un monomère hydrophobe dans l'eau pour former des copolymères à blocs amphiphiles qui s'auto-assemblent *in situ*. Ce procédé, appelé PISA (*Polymerization-Induced Self-Assembly*), conduit à la formation de particules de latex sans tensioactif, idéalement constituées de chaînes de copolymères à blocs amphiphiles de masse molaire et de composition identiques, et dont la stabilité est assurée par le segment hydrophile utilisé initialement. Il s'agit là d'un excellent outil pour façonner non seulement le cœur des nanoparticules mais également leur surface en mettant à profit les meilleurs attributs de la PRC (contrôle de la croissance des chaînes de polymères et de leur fonctionnalité). Parmi les techniques de PRC, la polymérisation par Transfert de chaîne Réversible par Addition-Fragmentation (RAFT) est l'une des plus polyvalentes. Les travaux pionniers dans ce domaine de Ferguson et al.^{1,2}

ont montré qu'il était possible d'obtenir à la fois un bon contrôle de la polymérisation et une bonne stabilité colloïdale par polymérisation RAFT en émulsion de l'acrylate de *n*-butyle (ABu) dans des conditions dites affamées en monomère en utilisant du poly(acide acrylique) comme polymère hydrophile réactivable. Par la suite, un même niveau de contrôle a été atteint dans des conditions batch à partir de divers polymères hydrophiles ou agents RAFT macromoléculaires (macroRAFT), préparés dans des solvants organiques.

Dans l'objectif de simplifier le procédé, notre idée a été de développer une nouvelle stratégie dans laquelle le macroRAFT hydrophile est obtenu par polymérisation RAFT directement dans l'eau. Les particules seraient ainsi produites par polymérisation RAFT du monomère hydrophobe dans une seconde étape mais dans le même réacteur selon le procédé PISA « one-pot ».

Notre recherche a consisté dans un premier temps à valider cette stratégie dans le cadre de l'utilisation de monomères hydrophiles d'intérêt, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, pour la polymérisation de monomères hydrophobes variés. Puis l'extension de cette stratégie à l'utilisation de polymères à base d'alginate a été entreprise dans le but de produire les particules cibles mentionnées plus haut.

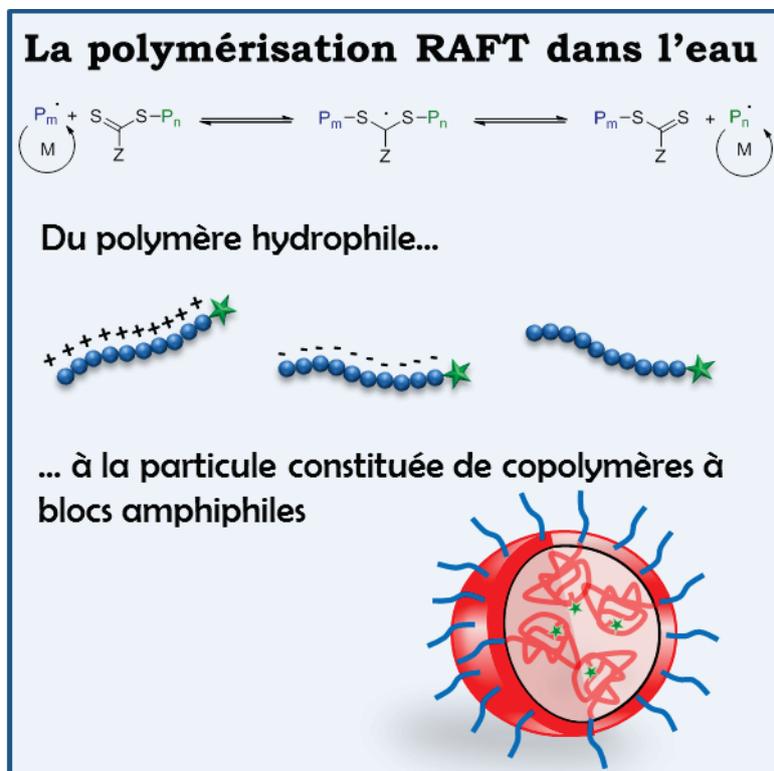
Le contrôle de la polymérisation RAFT de monomères hydrophiles dans l'eau est une condition *sine qua non* pour le succès de la stratégie. Ainsi dans un premier chapitre, une étude bibliographique présentera les avancées de la polymérisation RAFT dans l'eau, que ce soit en solution ou en émulsion. Nous nous intéresserons particulièrement à la synthèse de polyélectrolytes et à la sensibilité du système au pH. Ce chapitre dresse également un état de l'art de la synthèse de nanoparticules stabilisées par des polysaccharides par polymérisation radicalaire en milieu dispersé. Les chapitres II et III présenteront la mise au point du procédé « one-pot » de polymérisation. Dans le chapitre II, l'acide méthacrylique (AMA) sera utilisé comme monomère hydrophile pour former le premier segment du copolymère amphiphile. Il s'agit d'un monomère très classique, couramment utilisé à l'échelle industrielle. De manière surprenante, sa polymérisation RAFT dans l'eau n'a jamais été décrite dans la littérature et constituera donc la première partie de ce chapitre. La seconde partie sera consacrée à l'étude de la polymérisation en émulsion de différents monomères hydrophobes en présence de macroRAFT PAMA. Dans le chapitre III, la robustesse du procédé « one-pot » sera évaluée avec l'emploi d'un second monomère d'intérêt, l'acide acrylique. L'accent sera davantage mis dans cette partie sur l'effet du pH sur la polymérisation dans l'eau de l'AA d'une part, et sur la polymérisation en émulsion du styrène en présence de macroRAFT PAA d'autre part. Le succès de cette stratégie « one-pot » pour la synthèse de particules auto-stabilisées par des polyélectrolytes sera mis à profit dans le chapitre IV pour la synthèse de particules stabilisées par des alginates. Des macromonomères d'oligomannuronane et d'oligoguluronane préparés par l'équipe du CERMAV, dirigée par Luca Albertin, seront copolymérisés à l'aide du procédé RAFT avec un monomère hydrophile et neutre, la *N*-acryloylmorpholine (NAM). L'impact des chaînes latérales d'alginate du

segment hydrophile sur la morphologie des particules formées (sphères, vésicules, fibres) et sur le contrôle de la polymérisation sera évalué. Dans le chapitre V, nous tenterons de mieux comprendre la formation des morphologies non sphériques obtenues avec des copolymères hydrophiles à base d'alginate en utilisant un système simplifié à base de PNAM et de macromonomère de PNAM en tant que polymères hydrophiles précurseurs de particules.

1. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawkett, B. S. *Macromolecules* **2005**, 38, 2191-2204.
2. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawkett, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Macromolecules* **2002**, 35, 9243-9245.

Chapitre I

Etude Bibliographique



Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| I.1 | Introduction | 8 |
| I.2 | Polymérisation radicalaire contrôlée par Transfert de chaîne Réversible par Addition-Fragmentation (RAFT)..... | 8 |
| I.2.1 | Principes de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)..... | 8 |
| I.2.2 | Caractéristiques du procédé RAFT..... | 9 |
| I.3 | (Co)polymérisation par voie RAFT de monomères hydrophiles chargés dans l'eau | 14 |
| I.3.1 | Stabilité des agents RAFT dans l'eau..... | 15 |
| I.3.2 | Les monomères hydrophiles chargés polymérisables dans l'eau | 18 |
| I.3.2.1 | Monomères anioniques/acides..... | 18 |
| I.3.2.2 | Monomères cationiques/amine..... | 22 |
| I.3.2.3 | Monomères zwitterioniques | 27 |
| I.3.3 | Conclusion..... | 29 |
| I.4 | La polymérisation RAFT en émulsion..... | 30 |
| I.4.1 | La polymérisation radicalaire en émulsion..... | 30 |
| I.4.1.1 | Généralités..... | 30 |
| I.4.1.2 | Mécanisme de la polymérisation en émulsion..... | 32 |
| I.4.1.3 | Choix du système tensioactif..... | 35 |
| I.4.2 | Application du procédé en polymérisation en émulsion..... | 37 |
| I.4.3 | Conclusion..... | 42 |
| I.5 | Synthèse de particules décorées par des polysaccharides par polymérisation en milieu dispersé..... | 42 |
| I.5.1 | Utilisation de polysaccharides amphiphiles comme stabilisants macromoléculaires..... | 43 |
| I.5.2 | Utilisation de polysaccharides comme transurfs | 43 |
| I.5.3 | Utilisation de polysaccharides comme inisurfs | 44 |
| I.5.4 | Utilisation de polysaccharides comme macroRAFTs | 45 |
| I.5.5 | Conclusion..... | 46 |
| I.6 | Conclusion de l'étude bibliographique..... | 47 |

I.1 Introduction

Les objectifs de cette thèse sont de produire des particules stabilisées par des polyélectrolytes d'origine naturelle ou synthétique par polymérisation RAFT en émulsion et de réaliser l'ensemble du procédé en phase aqueuse en préparant les macroRAFTs hydrophiles dans l'eau. Le procédé de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation, appelé RAFT, est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée robuste et polyvalente. Découvert à la fin des années 1990, il est devenu un puissant outil de synthèse et suscite toujours un grand intérêt de recherche. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'application de ce procédé dans l'eau, qui présente de nombreux défis. Dans un premier temps, nous ferons l'état de l'art de la polymérisation par voie RAFT de monomères hydrophiles chargés dans l'eau. Puis, nous étudierons le récent développement de la RAFT en milieu dispersé, plus particulièrement en émulsion. Cette technique permet la formation de particules auto-stabilisées constituées de copolymères à blocs amphiphiles. Enfin, nous aborderons la synthèse de particules décorées par des polysaccharides par polymérisation en milieu dispersé. Bien que beaucoup d'études aient été menées dans ce domaine, le procédé RAFT a été jusqu'à maintenant très peu utilisé.

I.2 Polymérisation radicalaire contrôlée par Transfert de chaîne Réversible par Addition-Fragmentation (RAFT)

I.2.1 Principes de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Depuis une vingtaine d'années d'importants progrès ont été réalisés dans le contrôle de la synthèse de polymères et d'architectures macromoléculaires (copolymères à blocs et à gradient, des polymères en étoiles...) à travers la découverte et le développement des techniques de polymérisation radicalaire dite contrôlée (PRC).¹⁻⁷ Bien que le contrôle ne soit pas aussi parfait qu'en polymérisation vivante (c.à.d. qui ne possèdent pas d'étape de terminaison comme la polymérisation anionique et cationique), il est néanmoins suffisant pour accéder à des architectures bien définies dans des conditions expérimentales bien plus accessibles.

Ces techniques sont basées sur une désactivation réversible des radicaux propageants limitant ainsi les réactions de terminaison ou de transfert irréversibles, inhérentes à la polymérisation radicalaire classique et responsables d'une large distribution des masses molaires. Un équilibre est ainsi établi

entre des macroradicaux actifs (capables d'additionner le monomère) et des chaînes dormantes. Cet équilibre est largement déplacé vers les espèces dormantes dont la concentration est comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} mol L⁻¹ et la concentration instantanée en radicaux propageants est comparativement très faible (10^{-9} - 10^{-7} mol L⁻¹). Les chaînes de polymères peuvent ainsi croître simultanément à condition que l'échange entre espèces dormantes et actives soit rapide, tout comme l'étape d'amorçage. Cette désactivation réversible des radicaux peut soit provenir d'une réaction de terminaison réversible (polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes ou NMP pour *Nitroxide Mediated Polymerization*,^{4, 6, 8, 9} et polymérisation radicalaire par transfert d'atome, ou ATRP pour *Atom Transfer Radical Polymerization*),^{2, 4, 10} soit d'une réaction de transfert réversible (transfert dégénératif⁷ et transfert de chaîne réversible par addition fragmentation, ou RAFT).¹ Les critères expérimentaux de mise en évidence d'une polymérisation radicalaire contrôlée sont :

- Une évolution linéaire des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion en monomère (X). Un écart à l'idéalité est constaté lorsque l'amorçage est lent devant la propagation ou lorsque des réactions de transfert ou de terminaison irréversibles ont lieu.
- Une distribution étroite des masses molaires ($D < 1,5$).
- La possibilité de réaliser des architectures plus complexes, comme des copolymères à blocs, grâce à la présence d'une extrémité réactivable.

I.2.2 Caractéristiques du procédé RAFT

Le procédé RAFT est le plus récent des trois procédés de PRC cités précédemment. Il a été publié en 1998 par l'équipe de Rizzardo du CSIRO à Melbourne.¹¹ De manière simultanée, en France a été mis en place un procédé de synthèse quasi similaire, reposant sur le même mécanisme, du nom de MADIX (Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates).¹² Le procédé RAFT consiste en la polymérisation radicalaire d'un monomère substitué en présence d'un agent de transfert. Il est caractérisé par une réaction de transfert réversible entre des chaînes dormantes et des chaînes actives (Schéma I.1). Les chaînes dites dormantes sont des chaînes provisoirement désactivées par un segment de l'agent de transfert lié de manière covalente. Les chaînes actives sont des chaînes en croissance. Ces chaînes actives viennent s'ajouter sur l'espèce dormante pour former un radical intermédiaire qui se fragmente en libérant la chaîne qui était désactivée. Cette dernière peut maintenant propager.

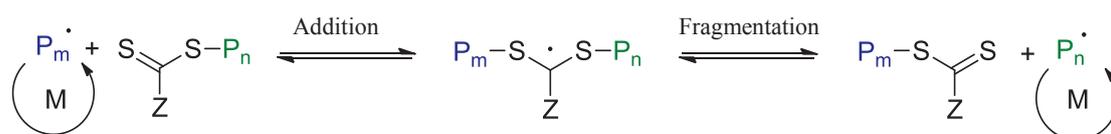


Schéma I.1 : Equilibre principal du procédé RAFT

Cet équilibre est réalisé grâce à l'utilisation d'un agent de transfert approprié, appelé agent RAFT, généralement un composé thiocarbonyl thio de formule R-S-C(=S)-Z (Figure I.1), possédant un groupe activateur (Z) et un groupe partant amorceur (R).

Exemples :

Dithioester : Ph, CH₃, CH₂-Ph

Trithiocarbonate : S-R

Xanthate : O-Ph, O-Et

Dithiocarbamate : NEt₂, pyrrole, pyrrolidone

Exemples

CH₂-Ph, CH(CH₃)-Ph, C(CH₃)₂-Ph

C(CH₃)₂-CN, C(CH₃)₂-COOEt,

C(CH₃)₃

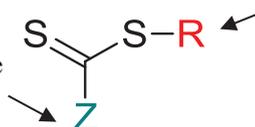


Figure I.1 : Structure d'un agent RAFT thiocarbonyl thio

Choix de l'agent RAFT

Les agents RAFT peuvent être classés en différentes familles : les dithioesters, les dithiocarbonates (appelés aussi xanthates), les dithiocarbamates et les trithiocarbonates. L'agent de transfert est choisi en fonction du monomère utilisé et des conditions de réaction.¹³

L'efficacité d'un agent RAFT dépend de la nature des groupements R et Z qui le composent.

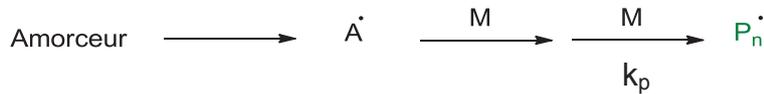
- Le groupement Z doit être choisi en fonction de sa capacité à activer la double liaison C=S. Les groupements électroattracteurs favorisent ainsi l'addition d'un radical sur la double liaison. Le groupement Z a également une influence sur la stabilité du radical intermédiaire et doit être ajusté afin de favoriser la fragmentation du groupe.
- Le groupement R doit être un bon groupe partant par rapport aux chaînes de polymères en croissance. Il doit également pouvoir réamorcer efficacement la polymérisation.

Le choix judicieux des groupements Z et R permet non seulement d'influer sur la cinétique de polymérisation mais également de fonctionnaliser avec précision les extrémités α et ω des chaînes polymères (par les groupements R et Z, respectivement).

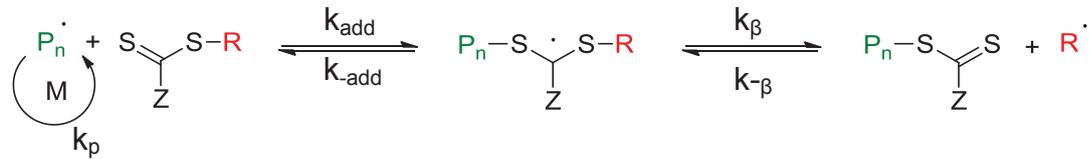
Mécanisme du procédé RAFT

Le mécanisme général d'une polymérisation par voie RAFT reprend les étapes type d'une polymérisation radicalaire classique : amorçage, propagation et terminaison (inévitable mais défavorisée) auxquelles viennent s'ajouter les étapes de transfert et d'équilibre entre chaînes propres à la RAFT (Schéma I.2).

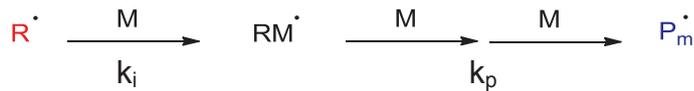
Amorçage :



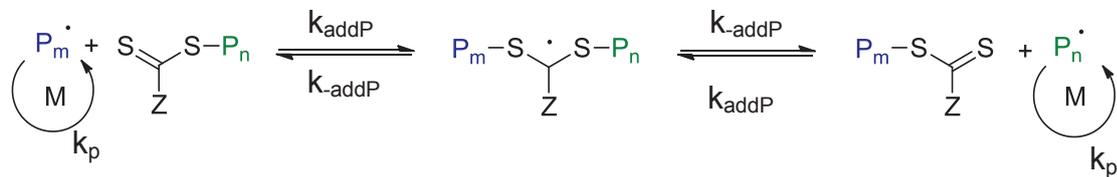
Pré-équilibre/ propagation:



Réamorçage :



Equilibre principal/ propagation



Terminaison :

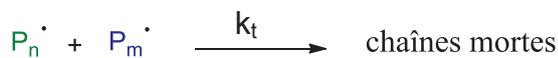


Schéma I.2 : Mécanisme du procédé RAFT

La polymérisation démarre ainsi par un amorçage classique de polymérisation radicalaire. Il peut être thermique, redox, photochimique ou encore réalisé par irradiation gamma ou UV. Il doit être rapide et une alimentation continue en radicaux est nécessaire durant toute la durée de la polymérisation. Quelques unités monomères viennent s'ajouter sur le radical amorceur avant que ce radical en croissance ne réagisse avec l'agent de transfert (l'efficacité de cette réaction étant finalement liée à la constante de transfert C_{tr1}). Un radical intermédiaire est ainsi généré et se fragmente en un polymère possédant une extrémité RAFT et un nouveau radical R^\cdot . Cette étape, appelée pré-équilibre, correspond à la consommation de l'agent RAFT qui est transformé en macroagent RAFT. Le radical libéré R^\cdot devient un amorceur et génère ainsi de nouvelles chaînes. Les chaînes de polymère sont ensuite engagées dans l'équilibre de transfert réversible décrit précédemment (Schéma I.1).

Ces réactions de transfert entre espèces dormantes et espèces actives doivent être rapides devant la propagation des chaînes de façon à avoir une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion. Les étapes de pré-équilibre et d'équilibre principal sont caractérisées par des constantes de transfert, C_{tr1} et C_{tr2} respectivement (Schéma I.3). La constante C_{tr1} est relative au couple agent RAFT/monomère. Elle influe sur le degré de polymérisation moyen en nombre et sur son évolution avec la conversion. La constante de transfert C_{tr2} est relative au couple agent RAFT macromoléculaire (macroRAFT)/monomère. Elle influe sur la distribution des masses molaires. Pour obtenir un bon contrôle de la polymérisation, il est donc important que les valeurs de ces deux constantes de transfert soient élevées.¹⁴ Par ailleurs, l'amorçage doit être également rapide devant la propagation afin que les chaînes puissent commencer à croître en même temps. Une faible quantité d'amorceur doit être utilisée afin de limiter les réactions de terminaison. Celle-ci est bien inférieure à la concentration en agent RAFT. Ainsi la proportion des chaînes issues de l'amorceur est généralement négligeable.

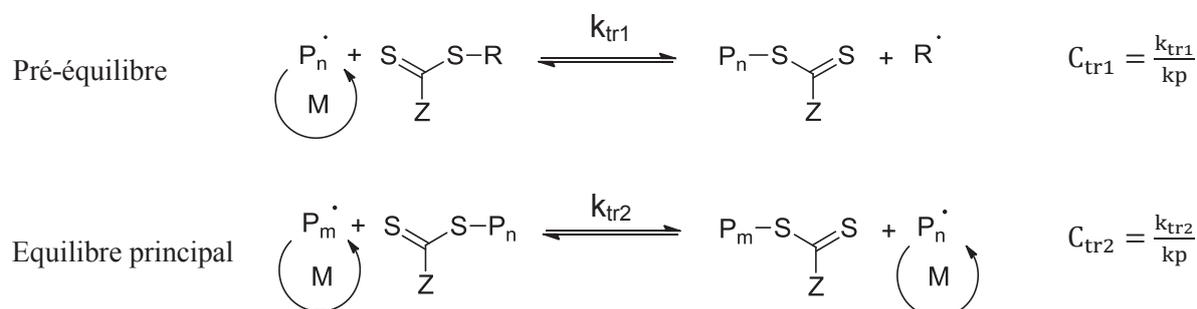


Schéma I.3 : Définition des constantes de transfert C_{tr1} et C_{tr2}

Calcul du degré de polymérisation moyen et de la masse molaire

Il est possible de prédire la masse molaire moyenne en nombre et le degré de polymérisation moyen à partir des concentrations initiales en monomère, en agent de transfert et en amorceur. En effet, les chaînes de polymères dérivent en majorité du groupement R de l'agent RAFT, mais elles peuvent également être issues de l'amorceur. Ainsi, le degré de polymérisation moyen en nombre ($DP_{n,th}$) et la masse molaire moyenne en nombre ($M_{n,th}$) peuvent être obtenus à partir des équations ci-dessous (Equation (I.1) et Equation (I.2)).

$$DP_{n,th} = X \times \frac{[M]_0}{[RAFT]_0 + (\delta + 1) \times f \times [A]_0 \times (1 - e^{-k_d t})} \quad \text{Equation (I.1)}$$

$$M_{n,th} = X \times \frac{[M]_0}{[RAFT]_0 + (\delta + 1) \times f \times [A]_0 \times (1 - e^{-k_d t})} \times M_0 + M_{RAFT} \quad \text{Equation (I.2)}$$

Où

- $DP_{n,th}$: degré de polymérisation moyen en nombre
- X : conversion en monomère
- $[M]_0$: concentration initiale en monomère
- $[RAFT]_0$: concentration initiale en agent RAFT
- $[A]_0$: concentration initiale en amorceur
- f : facteur d'efficacité
- k_d : constante de dissociation
- δ : fraction de chaînes terminées par dismutation
- $M_{n,th}$: masse molaire moyenne en nombre
- $M_{monomère}$: masse molaire du monomère
- M_{RAFT} : masse molaire de l'agent RAFT

La fraction de chaînes issues de l'amorceur est généralement suffisamment faible pour qu'on puisse la négliger. Il est possible ainsi de simplifier les équations de la manière suivante :

$$DP_{n,th} = X \times \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \quad \text{Equation (I.3)}$$

$$M_{n,th} = X \times \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \times M_{monomère} + M_{RAFT} \quad \text{Equation (I.4)}$$

Synthèse de copolymères

La polymérisation RAFT permet la synthèse de copolymères statistiques, alternés ou à blocs, ainsi que d'architectures beaucoup plus complexes. Lorsque le copolymère est synthétisé à partir de deux monomères présents initialement dans le milieu réactionnel, la répartition des monomères dans la chaîne de polymère est liée à la réactivité relative des deux monomères (elle est considérée similaire à

celle observée dans une polymérisation radicalaire classique) et à la composition du mélange. Différents types de copolymères (alternés, à gradient, statistiques) peuvent être ainsi obtenus. Dans le cas de la synthèse de copolymères à blocs via l'extension de chaîne d'un premier segment possédant une extrémité RAFT, l'ordre dans lequel sont synthétisés les blocs est déterminant. La fragmentation du radical intermédiaire étant orientée vers la formation du macro-radical le plus stable, si le macro-radical issu de l'homopolymérisation du second monomère est plus stable que celui issu du premier bloc, la formation d'un copolymère à blocs ne se fera pas avec succès.¹⁵ Il est par exemple conseillé de commencer la synthèse de copolymères à blocs avec un monomère méthacrylate, puis de poursuivre avec un monomère styrénique, puis acrylate.

La polymérisation par RAFT est une méthode de synthèse polyvalente. Elle est applicable à une grande variété de monomères. Les conditions de réaction sont nombreuses (masse, solution, milieu dispersé). Il est possible de travailler sur une large gamme de température. De plus, elle permet d'accéder à des architectures très diverses. Néanmoins cette technique connaît certaines limites, comme la stabilité de la plupart des agents RAFT en milieux aqueux.

I.3 (Co)polymérisation par voie RAFT de monomères hydrophiles chargés dans l'eau

La polymérisation RAFT a largement été étudiée en solution, particulièrement en milieu organique. Bien que l'utilisation de l'eau comme milieu de synthèse présente de nombreux intérêts, aussi bien écologiques qu'économiques, un nombre plus restreint d'études a été mené sur la polymérisation de monomères hydrophiles dans l'eau. Ceci s'explique par le fait que beaucoup d'agents RAFT sont sujets à des réactions d'hydrolyse. Néanmoins la (co)polymérisation RAFT d'une grande variété de monomères hydrophiles a pu être menée avec succès en milieu aqueux. Le groupe de McCormick a largement participé au développement de cette technique dans l'eau.^{16, 17} Des monomères anioniques, cationiques ou encore zwitterioniques, appartenant à diverses familles, ont pu être polymérisés. Nous allons nous intéresser ici plus particulièrement à la polymérisation de monomères chargés afin de mieux appréhender les effets du pH et des charges sur le contrôle de la polymérisation. Il a été reporté dans la littérature que dans le cas de la polymérisation radicalaire classique de monomères acides, l'ionisation du monomère avait un impact sur la constante de propagation k_p .¹⁸⁻²⁰ Il serait donc possible que les valeurs des constantes de transfert soient également modifiées suivant le taux d'ionisation.

I.3.1 Stabilité des agents RAFT dans l'eau

Comme mentionné précédemment, le succès de la polymérisation RAFT repose sur le choix de l'agent RAFT et des conditions de réaction. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de la polymérisation de monomères hydrophiles en solution dans l'eau. L'agent RAFT doit être certes soluble dans l'eau, mais également stable. En effet la fonction thiocarbonylthio peut être dégradée en milieu aqueux et entraîner ainsi une perte de contrôle de la polymérisation et une augmentation de la distribution des masses molaires.^{21,22}

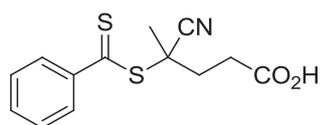
Différents types d'agents RAFT (**AR**) ont été utilisés pour la polymérisation de monomères hydrophiles en milieu aqueux (Figure I.2). Il s'agit généralement de dithioesters et de trithiocarbonates, mais on trouve également des exemples de xanthates. Dans certains cas, leur solubilité dans l'eau est dépendante du pH. L'acide 4-cyanopentanoïque dithiobenzoate (**AR1**, Figure I.2) est sans nul doute l'agent RAFT le plus employé, il convient à une large gamme de monomères et présente une bonne stabilité sous diverses conditions. Néanmoins des études ont été entreprises afin de concevoir des agents RAFT plus adaptés à certaines conditions de polymérisation et/ou à des monomères spécifiques.^{22, 23} En outre, l'agent RAFT permet d'introduire une fonction particulière en bout de chaîne. Ainsi une large gamme d'agents RAFT aux structures variées a été synthétisée.

Bien que la stabilité des agents RAFT en milieu aqueux soit problématique, peu d'études ont été menées sur le sujet. Les composés thiocarbonylthio sont connus pour être sensibles à l'hydrolyse. Leur structure chimique est en effet similaire à celle des esters. Cependant, le taux d'hydrolyse dépend fortement du pH et de la température. Levesque et al. ont montré que le taux d'hydrolyse d'un dithioester augmentait lorsqu'on augmentait la température, et diminuait lorsqu'on diminuait le pH.²⁴ A 20 °C, des taux d'hydrolyse compris entre 5 et 25 % ont été observés après 24h tandis qu'à 35 °C des taux de 40-60 % ont été observés sur la même période sur une gamme de pH allant de 7 à 9. Thomas et al. ont mené une étude détaillée sur la stabilité à l'hydrolyse de l'agent RAFT **AR1** (Figure I.3), et des macroRAFTs de poly(2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate de sodium) (AMPSx) et de poly(acrylamide) (AMx) obtenus à partir de cet agent RAFT, à différents pH. La vitesse d'hydrolyse augmentait lorsqu'on augmentait le pH et diminuait lorsqu'on augmentait la masse molaire des macroRAFTs.²¹ De plus, ils ont noté que l'agent RAFT moléculaire s'hydrolysait plus rapidement qu'un agent RAFT macromoléculaire car la fonction thiocarbonylthio est plus accessible. Baussard et al. ont synthétisé de nouveaux agents RAFT hydrosolubles, des dithioesters (**AR2**, **AR3**) et un trithiocarbonate (**AR11**) portant un groupement ionique, pour étudier leur stabilité vis-à-vis du pH et de la température.²² Ces agents RAFT présentent une meilleure résistance à l'hydrolyse par comparaison à l'agent RAFT **AR1**. Ils sont stables plus longtemps à des pH compris entre 1 et 8 et à des températures allant jusqu'à 70 °C.

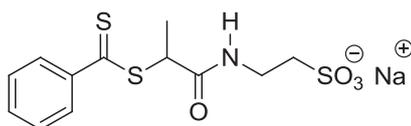
Une autre réaction secondaire peut se produire lors de la polymérisation de l'acrylamide (Am) Thomas et al ont observé une perte du contrôle de la polymérisation de l'Am et un changement de couleur du milieu durant la polymérisation lorsque celle-ci était menée à pH = 7 en présence d'un dithioester.^{21, 25} Ils ont attribué ce phénomène à l'hydrolyse de la fonction amide du monomère acrylamide qui génère de l'ammoniaque dans le milieu. La réaction de l'ammoniaque avec les dithioesters conduit à la formation de thiols et de thiobenzamides. Comme pour l'hydrolyse, il a été observé que la vitesse d'aminolyse augmentait avec le pH et diminuait avec la masse molaire des macroRAFTs.²¹

Les réactions d'hydrolyse et d'aminolyse peuvent ainsi être limitées en ajustant le pH du milieu réactionnel. Le choix de l'agent RAFT est également important car tous n'ont pas la même résistance face à ces réactions secondaires.

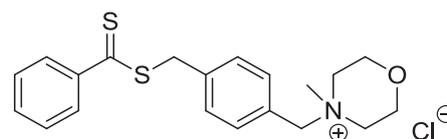
Dithioesters



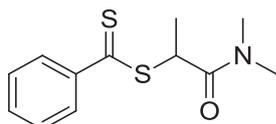
acide 4-cyanopentanoïque
dithiobenzoate
(CPP)
AR1



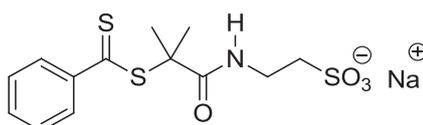
2-(2-(2-thiobenzoylsulfonylpropionyl
amino)éthanesulfonate de sodium
(STPE)
AR2



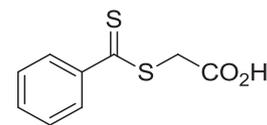
chlorure de *N*-méthyl *N*-(thiobenzoyl
sulfanylméthylènephénylméthyl)
morpholinium
AR3



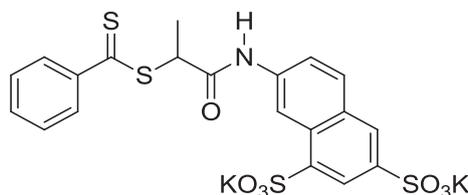
N,N-diméthyl-S-thiobenzoyl
thiopropionamide (TBP)
AR4



2-(2-(2-méthyl-2-thiobenzoylsulfanyl
propionylimino)éthanesulfonate de
sodium
AR5

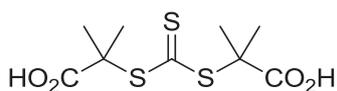


dithiobenzoate de carboxyméthyle
AR6

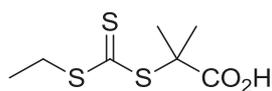


2-(2-(2-thiobenzoylsulfanylpropionylimino) naphtalène-6,8-disulfonate de potassium
AR7

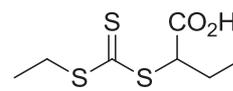
Trithiocarbonates



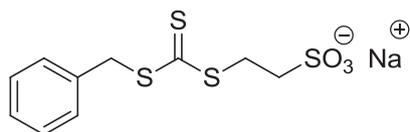
acide 2-(1-carboxy-1-méthyl-ethylsulfanylthiocarbonylsulfanyl)-2-méthyl-propionique (CMP)
AR8



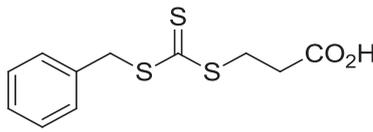
acide 2-éthylsulfanylthiocarbonyl sulfonyl-2-méthylpropionique
AR9



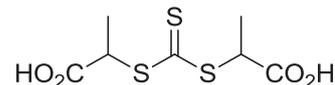
acide 2-[[éthylsulfanyl] carbonothioyl]sulfanyl] butyrique
AR10



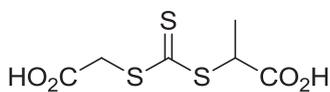
S-benzyl-S'-2-sulfonatoéthyle trithiocarbonate de sodium
AR11



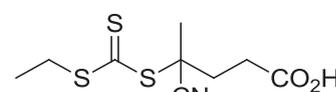
acide 3-benzylsulfanyl thiocarbonylsulfanyl propionique
AR12



acide (2-(2-carboxyéthyl-sulfanylthiocarbonylsulfanyl) propionique
AR13

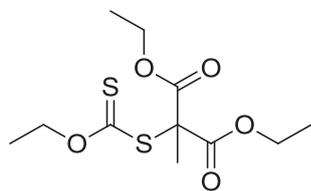


acide 2-(2-carboxyéthylsulfanylthiocarbonyl sulfanyl) propionique
AR14

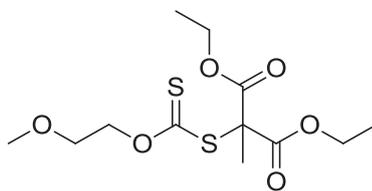


acide 4-cyano-4-(éthylsulfanylthiocarbonyl) sulfanyl]pentanoïque
AR15

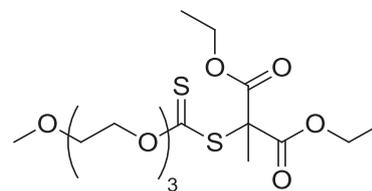
Xanthates



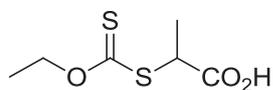
diéthyle 2-[[éthoxythiocarbonyl]thio] 2-méthyle malonate
AR16



diéthyle 2-[[2-méthoxyéthoxy] thiocarbonyl]thio]-2-méthyle malonate
AR17



diéthyle 2-[[[2-méthoxyéthoxy] diéthoxy]thiocarbonyl]thio]-2-méthyle malonate
AR18



acide 2-((éthoxycarbonothioyl)thio) propanoïque
AR19

Figure I.2 : Structures des agents RAFT utilisés pour la synthèse de (co)polymères en milieu aqueux

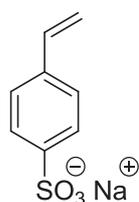
I.3.2 Les monomères hydrophiles chargés polymérisables dans l'eau

Les (co)polymérisations par RAFT d'une large gamme de monomères chargés ou potentiellement chargeables ont été décrites dans la littérature. Ces monomères ont été classés en trois catégories :

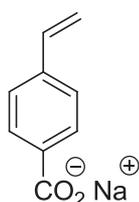
- monomères anioniques ou acides
- monomères cationiques ou amine
- monomères zwitterioniques

I.3.2.1 Monomères anioniques/acides

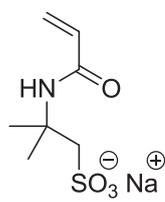
Différents monomères acides et anioniques (Figure I.3) ont été polymérisés par RAFT. Ils peuvent être classés en quatre grandes familles : les styréniques, les acrylamides, les acryliques et les méthacryliques.



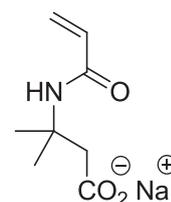
4-styrène sulfonate de sodium
NaSS



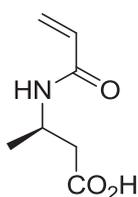
4-vinyl benzoate de sodium
VBA



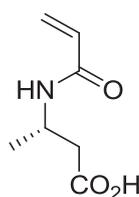
2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate de sodium
AMPS



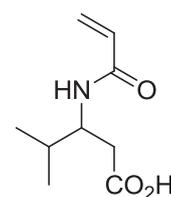
3-acrylamido-3-méthylbutanoate de sodium
AMBA



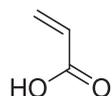
N-acryloyl-L-alanine
ALAL



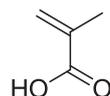
N-acryloyl-D-alanine
ADAL



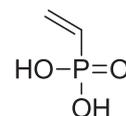
N-acryloylvaline
AVAL



acide acrylique
AA



acide méthacrylique
AMA



acide vinyl phosphonique
VPA

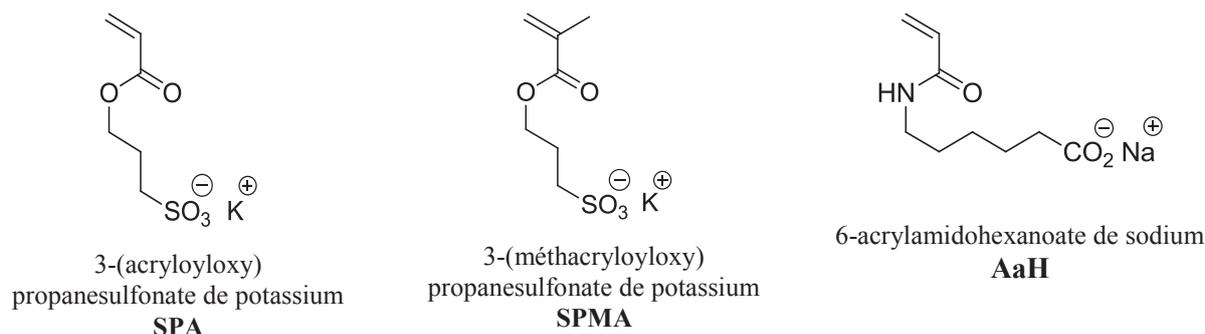


Figure I.3 : Monomères anioniques et acides polymérisables par RAFT en milieu aqueux

Les dérivés styréniques

Les travaux de Chiefari et al. constituent les premiers exemples de polymérisation RAFT dans l'eau de monomères hydrophiles.¹¹ La polymérisation du 4-styrène sulfonate de sodium (NaSS) a été conduite à 70 °C en présence de l'agent RAFT acide 4-cyanopentanoïque dithiobenzoate **AR1** (Figure I.2) et de l'amorceur acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA = V-501). Un polymère de masse molaire de 8000 g mol⁻¹ avec une dispersité de 1,3 a été obtenu après 4h de synthèse. Cependant, aucune expérience d'extension de chaînes n'a été entreprise pour tester le caractère vivant des chaînes obtenues. Par la suite, Mituskami et al. ont mené une étude plus approfondie sur la polymérisation du NaSS en utilisant le même système (même agent RAFT, même amorceur, même température).²⁶ La polymérisation est très rapide, une conversion presque totale est atteinte en moins de 1h30. Un très bon contrôle des masses molaires est observé ($D < 1,25$). Pour mettre en évidence l'influence de la nature de l'agent RAFT sur le contrôle de la polymérisation, un second agent RAFT, le carboxyméthyle dithiobenzoate (**AR6**, Figure I.2) a été testé. Les masses molaires obtenues sont très éloignées des valeurs théoriques et les distributions de masses molaires très larges. Ces polymères ont ensuite été utilisés comme macroRAFT dans la polymérisation d'un monomère anionique, le 4-vinylbenzoate de sodium (VBA) pour former dans l'eau des copolymères à blocs. Il s'agit du premier exemple de synthèse de copolymères à blocs double hydrophile dans l'eau. Les masses molaires sont contrôlées ($D = 1,18$), ce qui montre que l'extrémité du PNaSS était bien vivante. Il faut noter que le pH a été ajusté à 7,5 dans cette dernière expérience et qu'aucune réaction d'hydrolyse n'a été signalée. De tels copolymères possèdent des propriétés d'auto-assemblages dépendantes du pH. L'homopolymérisation de ce même monomère sous irradiation a été étudiée par Barsbay et al.²⁷ La réaction a été menée à 20 °C dans un mélange eau/éthanol (97/3 v/v) afin de complètement solubiliser le dithioester **AR1**. Le caractère contrôlé a été confirmé par des dispersités faibles ($D < 1,26$) et par une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion. L'utilisation d'un autre agent de transfert, l'acide 3-benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl propionique (**AR12**, Figure I.2) a entraîné une perte de contrôle de la polymérisation.

Les dérivés acrylamides

La synthèse de différents (co)polymères à l'aide d'acrylamides anioniques dans l'eau a été entreprise par Sumerlin et al.^{28, 29} Les polymérisations du 2-acrylamido-2-méthyl propanesulfonate de sodium (AMPS) et du 3-acrylamido-3-méthylbutanoate de sodium (AMBA) (Figure I.3) ont été réalisées à 70 °C en présence de l'agent RAFT **AR1** et de l'ACPA.²⁸ Dans les deux cas, les masses molaires sont contrôlées, bien que le pH soit de 9,5. Ceci est attesté par une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion, une bonne correspondance entre les masses molaires théoriques et expérimentales, ainsi que par de faibles dispersités. L'agent RAFT **AR1** et les macroRAFTs formés ne semblent pas sensibles à l'hydrolyse dans ces conditions de pH et de température sur un temps de polymérisation de 6,5 h. A partir de ces deux homopolymères, des copolymères à blocs doublement anioniques, PAMPS-*b*-PAMBA et PAMBA-*b*-PAMPS, ont été formés avec succès. Le comportement en solution aqueuse de ces matériaux en fonction du pH a fait l'objet par la suite d'une étude approfondie.²⁹ Morgan et al. ont également préparé par polymérisation RAFT dans l'eau dans des conditions similaires des homopolymères et des copolymères bien définis ($D < 1,20$) à base d'AMBA et d'AMPS pour produire des films par assemblage couche par couche de polyélectrolytes.³⁰ Sur la base des travaux de Sumerlin et al., d'autres copolymères à blocs bien définis ($D \leq 1,3$) ont été produits à partir de macroRAFT de PAMPS : poly(3-acrylamido-3-méthylpropanesulfonate de sodium)-*b*-poly(6-acrylamidohexanoate de sodium) (PAMPS-*b*-PAaH)³¹, poly(3-acrylamido-3-méthylpropanesulfonate de sodium)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PAMPS-*b*-NIPAM) (mélange eau/méthanol 8/2 v/v)³² et poly (acrylamido-2-méthyl propanesulfonate de sodium)-*b*-poly(*N*-acryloyl-L-alanine) (PAMPS-*b*-ALAL).³³

Les homopolymérisations de la *N*-acryloyl-L-alanine (ALAL) et de la *N*-acryloyl-D-alanine (ADAL) ont été décrites par Lockitz et al.³⁴ Les polymérisations ont été menées à pH = 6,5 en présence de l'agent RAFT trithiocarbonate **AR9** (Figure I.2) et de l'amorceur ACPA. Un bon contrôle des masses molaires a été obtenu pour les homopolymères. Plus tard, la synthèse d'un poly(*N*-acryloylvaline) a été réalisée par le même groupe.³⁵ La polymérisation a été conduite dans l'eau dans les mêmes conditions que précédemment mais aussi à 30 °C avec l'amorceur di-hydrochlorure de 2,2'-azobis[2-(2-imidiazoline-2yl)propane] (VA-044). Dans les deux cas, la polymérisation est contrôlée, les masses molaires expérimentales sont proches des valeurs théoriques et les dispersités sont faibles. L'AVAL a également été copolymérisé de façon statistique avec du NIPAM en présence d'un macroRAFT de poly(*N,N*-diméthylacrylamide) (PDMAAm) obtenu à partir de l'agent RAFT **AR9**, dans l'eau à 30°C à pH = 4,8. Des copolymères PDMAAm-*b*-P(NIPAM-*s*-AVAL) de masses molaires bien contrôlées ($D < 1,20$) ont été ainsi obtenus. Ces copolymères peuvent s'auto-assembler en variant le pH ou la température.

Acrylates / acide acrylique

La polymérisation de l'acide acrylique (AA) dans l'eau a fait l'objet de plusieurs études. Dans certains cas, que nous ne détaillerons pas, un co-solvant a été ajouté afin de dissoudre l'agent RAFT.³⁶⁻³⁹ Ladavière et al. ont décrit très brièvement la synthèse du PAA.⁴⁰ Trois différents xanthates ont été utilisés, l'AR16, l'AR17 et l'AR18 (Figure I.2). Ils sont solubles dans le milieu pour des concentrations massiques d'AA d'environ 40%. La polymérisation est extrêmement rapide, la conversion est totale en 10 minutes. Cependant, les distributions de masses molaires sont larges ($\bar{D} = 1,9$). Lai et al. ont montré qu'il était possible de contrôler la polymérisation de l'AA en utilisant un trithiocarbonate.⁴¹ La synthèse a été réalisée à 70 °C avec le V501 et l'agent RAFT AR8. Une conversion quasi-totale est atteinte au bout de 6h et la dispersité obtenue est faible (1,19). Une étude plus détaillée a été entreprise par Ji et al.⁴² Les polymérisations ont lieu à 65 °C en présence de l'agent RAFT AR10. Ils ont produit des polymères de masses molaires élevées, jusqu'à 230 000 g mol⁻¹ avec $\bar{D} < 1,20$. La synthèse du PAA a également été menée avec succès sous UV par Muthukrishnan et al.³⁸ La polymérisation a été réalisée à température ambiante avec le même agent RAFT que Lai et al (AR8).⁴¹ Des chaînes de PAA bien définies ont pu être produites jusqu'à 50% de conversion. Une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion ainsi qu'une distribution étroite des masses molaires attestent du caractère contrôlé de la polymérisation. Millard et al. ont réalisé la polymérisation sous irradiation γ en présence des trithiocarbonates AR8 et AR12, respectivement dans de l'eau pure et dans un mélange eau/acétone à 20 °C.^{36, 37} Dans les deux cas, la polymérisation est contrôlée. Des extensions de chaînes ont été entreprises avec succès avec de l'acrylamide (mélange eau/acétone), du DMAAm (mélange eau/acétone) et du NIPAM (mélange eau/dioxane). Récemment, l'AA a été copolymérisé avec de l'AMPS en présence de l'agent RAFT AR8 et de l'amorceur ACPA à 70 °C et à pH acide.⁴³ Des copolymères de différentes compositions avec des $M_n < 10\ 000$ g mol⁻¹ ont été préparés. Le contrôle de la polymérisation est attesté par l'obtention de polymères dont les dispersités sont inférieures à 1,3.

Mertoglu et al. ont reporté l'homopolymérisation du 3-(acryloyloxy)propanesulfonate de potassium (SPA) en présence des agents RAFT AR1 et AR7, et des amorceurs respectifs dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide) (V-50) et dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthyl-N-phénylpropionamide) (V-545) à 55 °C et à 48 °C.²³ Dans les deux cas, l'évolution des masses molaires avec la conversion est linéaire et les distributions de masses molaires sont étroites ($\bar{D} < 1,1$), ce qui confirme le caractère contrôlé de la polymérisation.

Méthacrylates / acide méthacrylique

Mertoglu et al. ont également réalisé l'homopolymérisation du 3-(méthacryloyloxy)propane sulfonate de potassium (SPMA). La synthèse a été conduite à 55 °C en présence de l'agent RAFT **AR1** et de l'amorceur V-50. Les distributions des masses molaires sont étroites ($D < 1,05$) et la relation entre les masses molaires et la conversion est bien linéaire. Lowe et al. ont polymérisé ce même monomère avec un macroRAFT de poly(2-méthacryloxyéthyl glucoside) fonctionnalisé dithiobenzoate à 70 °C.⁴⁴ Le copolymère à blocs a pu être formé mais la dispersité est élevée ($D = 1,6$).

La polymérisation de l'acide méthacrylique (AMA) dans l'eau pure n'a jamais été décrite dans la littérature bien qu'elle ait été étudiée dans différents solvants organiques.⁴⁵⁻⁴⁸ Putnam et al. ont réalisé la synthèse du PAMA dans un mélange eau/dioxane 4/1 (v/v) pour solubiliser l'agent RAFT **AR1**.⁴⁷ A pH = 3, des polymères de faible dispersité ($D = 1,18$) ont été obtenus mais de masses molaires plus élevées que les valeurs théoriques. Par ailleurs, ils ont observé durant la polymérisation une décoloration du milieu attribuée à une hydrolyse de l'agent RAFT. Ils ont également montré que l'augmentation du pH menait à une perte de contrôle de la polymérisation.

Acide vinyl phosphonique

Blidi et al. ont décrit la polymérisation de l'acide vinylphosphonique (VPA, Figure I.3) en présence du xanthate **AR19**.⁴⁹ La polymérisation est amorcée par le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(isobutyramidine) (AIBA) à 60 °C. Les conversions sont limitées à environ 80 % après 24h. Néanmoins, le contrôle des masses molaires est obtenu comme le prouvent les dispersités qui sont inférieures à 1,3.

I.3.2.2 Monomères cationiques/amine

De même que pour les monomères anioniques, différents types de monomères cationiques et amine ont pu être polymérisés avec succès par RAFT en milieu aqueux (Figure I.4).

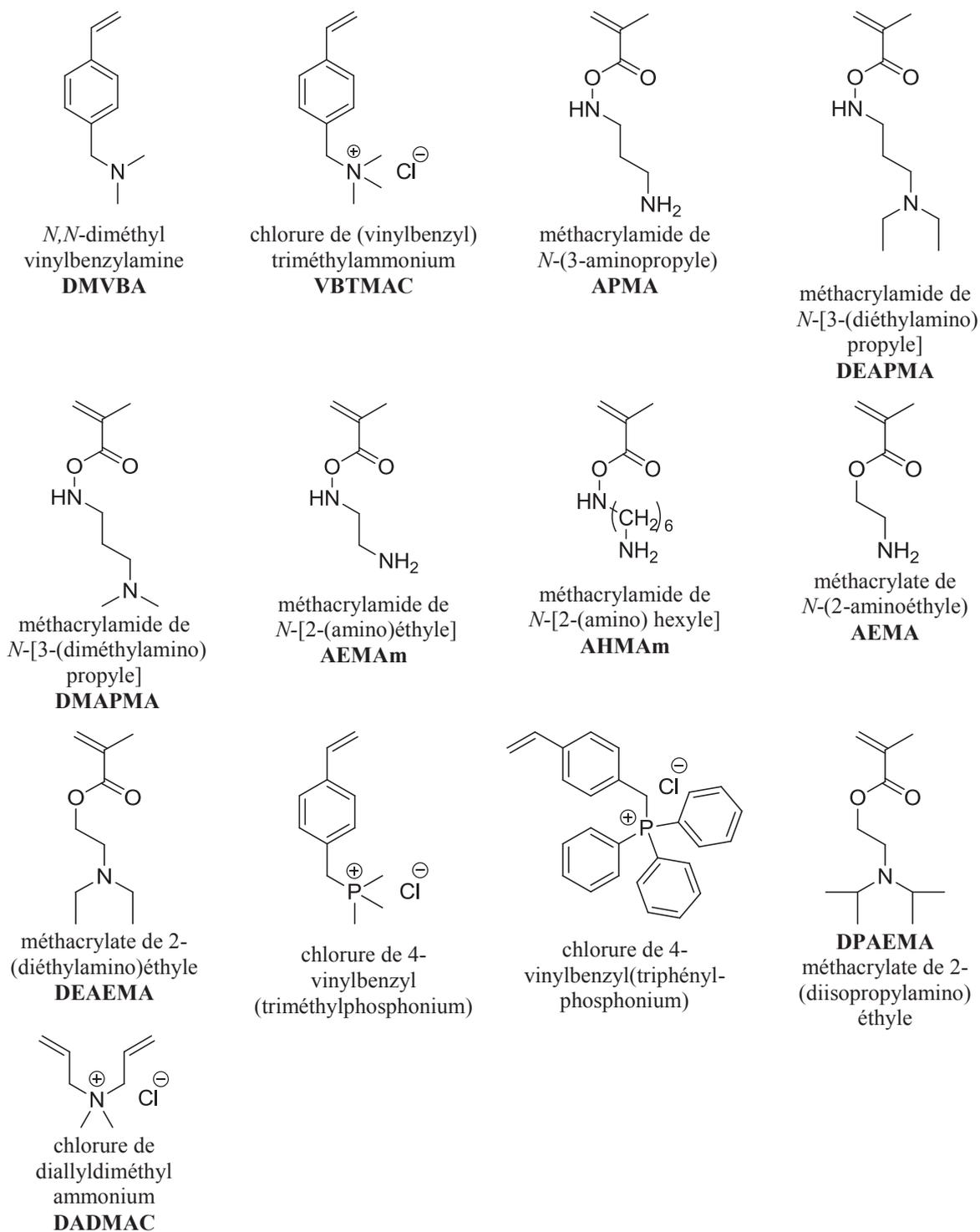


Figure I.4 : Monomères cationiques et amines polymérisables par RAFT en milieu aqueux

Dérivés styréniques

Mitsukami et al. ont synthétisé des copolymères à blocs de poly(chlorure de (vinylbenzyl) triméthylammonium)-*b*-poly(*N,N*-diméthylvinylbenzylamine).²⁶ L'homopolymérisation du chlorure de (vinylbenzyl) triméthylammonium (VBTMAC) n'est pas détaillée. Elle a été menée en présence de l'agent RAFT **AR1** et de l'amorceur ACPA à 70 °C. De l'acide a été ajouté pour solubiliser le monomère. Les chaînes de polymère ont été ensuite allongées avec la *N,N*-diméthylvinylbenzylamine (DMVBA). La polymérisation semble être contrôlée puisque la dispersité obtenue est de 1,37 et que les données RMN montrent que la composition finale du copolymère est proche de la composition théorique. Ces copolymères ont été étudiés pour leur capacité à s'auto-assembler en fonction du pH.²⁶

⁵⁰ Sumerlin et al. ont également utilisé du PDMVBA qu'ils ont modifié en chlorure de poly(*N,N*-diméthylvinylbenzylammonium) (PDMVBAC) pour former des copolymères à blocs.⁵¹ Le macroRAFT de PDMVBA a été synthétisé avec le couple agent RAFT/amorceur mais à 80 °C. La distribution des masses molaires est étroite ($D = 1,12$), mais un épaulement aux fortes masses molaires est observé indiquant une terminaison bimoléculaire irréversible. Le PDMVBAC a été prolongé avec du DMAAm. La synthèse du copolymère à blocs n'est cependant pas bien contrôlée. Une partie du macroRAFT n'est pas consommée, ce qui est sans doute lié aux chaînes qui ont subi une terminaison par recombinaison. De plus, des chaînes de hautes masses molaires ont été formées. De la même façon, un copolymère à blocs de poly(chlorure de vinylbenzyltriméthylammonium)-*b*- poly(*N,N*-diméthylvinylbenzylamine) (PVBTA**C**-*b*-PDMAAm) a été préparé mais le contrôle obtenu est encore moins bon. Le PDMAAm a été ensuite utilisé comme macroRAFT dans la polymérisation du DMVBA. Le copolymère présente une distribution de masses molaires monomodale et étroite. Ainsi, l'efficacité à former un copolymère à blocs est bien meilleure dans ce sens. McCormick et al. évoque une possible hydrolyse de l'extrémité thiocarbonylthio des macroradicaux de PVBTA**C** et PDMVBAC.¹⁶

Wang et al. ont décrit l'homopolymérisation et la copolymérisation de dérivés styréniques contenant des ions phosphoniums : le chlorure de 4-vinylbenzyl(triméthylphosphonium) et le chlorure de 4-vinylbenzyl(triphénylphosphonium).⁵² L'agent RAFT et l'amorceur utilisés sont respectivement l'**AR14** et l'ACPA. L'homopolymérisation de ces deux monomères est contrôlée, comme le prouvent les distributions étroites des masses molaires ($D \leq 1,07$) et le bon accord entre les masses molaires expérimentales et théoriques. Les auteurs ont par la suite étudié la capacité de ces monomères à former des copolymères zwitterioniques, à blocs ou statistiques, avec de l'acide vinylbenzoïque. Les masses molaires n'ont pas pu être déterminées par CES, mais le succès de la synthèse de ces copolymères a pu être prouvé qualitativement par spectroscopie IRTF.

Dérivés acrylamides

Vasilieva et al. ont réalisé une étude détaillée de la polymérisation du méthacrylamide de *N*-[3-(diméthylamino) propyl] (DMAPMA) avec **AR1** comme agent RAFT et l'ACPA comme amorceur.⁵³ Cette réaction a été menée à 70 °C et à pH = 5 et 7 (conditions tampon). A pH = 7, la polymérisation présente un caractère contrôlé jusqu'à environ 50 % de conversion, à partir de laquelle des chaînes de hautes masses molaires se forment. Ceci est attribué à des réactions de terminaison. A pH = 5, un bon contrôle de la polymérisation a été observé. Les dispersités sont étroites ($\bar{D} < 1,12$), même si en fin de réaction (conversion > 85 %) un épaulement aux fortes masses molaires est visible sur les chromatogrammes. De plus, une conversion complète a été atteinte en moins de 3h. La réactivité des extrémités de chaînes a été vérifiée par une extension de chaînes avec du DMAPMA à pH = 5. Un déplacement vers les hautes masses molaires est observé sur les chromatogrammes. Cependant, une légère trainée aux faibles masses est visible, ainsi qu'un épaulement aux fortes masses. Ils ont démontré qu'une exposition trop longue du macroRAFT, durant l'étape de purification, à un environnement non tamponné et à température ambiante entraînait une dégradation de l'extrémité thiocarbonylthio. A partir de ce macroRAFT, des copolymères à blocs bien définis ont pu être formés avec du DMA et du VBTCA. La synthèse de ces mêmes copolymères à partir de macroRAFTs PDMA et PVBTCa n'est pas contrôlée. Scales et al. ont préparé un homopolymère de DMAPMA dans les mêmes conditions que précédemment (pH = 5).⁵⁴ Le macroRAFT obtenu ($\bar{D} = 1,05$) a été employé pour former un copolymère à blocs bien défini à base de méthacrylamide de *N*-(2-hydroxypropyle) (HPMA).

Récemment Liu et al. ont étudié la polymérisation sous UV à 25 °C de l'hydrochlorure de méthacrylamide de *N*-(6-aminoéthyl) (AEMAm) et de l'hydrochlorure de méthacrylamide de *N*-(6-aminohexyl) (AHMAM).⁵⁵ Les réactions ont été menées à pH = 2,4 en présence de l'agent RAFT traditionnel **AR1** et de l'amorceur oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)diphénylphosphine (TPO) dissous dans du méthanol. A ce pH, les amines sont totalement ionisées pour éviter la réaction d'aminolyse. Ils ont démontré que dans cette gamme de pH le taux d'hydrolyse de l'agent RAFT n'était que de 1% après quelques heures. De plus, ils ont mené une étude sur la stabilité des macroRAFTs PAEMA en fonction du pH. Elle a révélé qu'entre 2,4 et 5,7, la fonction dithioester n'était pas endommagée. Ainsi, à pH 2,4 les polymérisations sont rapides et contrôlées. De plus, l'ajout d'alcool ou l'augmentation de la concentration en monomère dans le milieu permet d'augmenter le k_p en favorisant l'association des molécules de monomères ou de paires d'ions.

Plusieurs études ont été menées sur l'homopolymérisation et la copolymérisation du méthacrylamide de *N*-(3-aminopropyl) (APMA). Li et al. ont synthétisé des homopolymères bien définis de ($\bar{D} < 1,06$) dans un mélange eau/dioxane (2/1 v/v) en présence de l'agent RAFT **AR1**.⁵⁶ Le pH a été ajusté entre 4 et 5 afin d'éviter l'hydrolyse et/ou l'aminolyse de l'agent RAFT. Ces chaînes ont ensuite été étendues

avec du NIPAM. Paslay et al. ont également décrit la synthèse d'homopolymères et de copolymères à base d'APMA dans un mélange d'eau (pH = 5) et de méthanol afin d'améliorer la solubilité de l'agent RAFT, l'acide 4-cyano-4(éthylsulfanylthiocarbonylsulfanyl) pentanoïque.⁵⁷ Ils ont aussi formé des homopolymères et des copolymères bien définis à base de DMAPMA et de méthacrylamide de *N*-[3-(diéthylamino)propyle] (DEAPMA).⁵⁷ Xu et al. ont formé des triblocs de α -méthoxy poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly[méthacrylamide de *N*-(3-aminopropyle)]-*b*-poly[méthacrylate de 2(diisopropyl amino) éthyle] (mPOE -*b*-PAPMA-*b*-PDPAEMA) de faibles dispersités ($D \leq 1,26$).⁵⁸ L'APMA a été polymérisé dans l'eau (pH ~ 4-5) en présence d'un macroRAFT mPOE puis une extension de chaîne a été conduite avec du DPAEMA. Enfin, York et al. ont produit des copolymères statistiques à base d'APMA et d'HPMA dans l'eau à pH = 5,2 avec une distribution de masses molaires étroites ($D < 1,15$).⁵⁹

Smith et al. ont conduit la polymérisation du méthacrylate de (*N,N*-diéthylaminoéthyle) (DEAEMA) dans l'eau à pH = 4,5 en présence du **AR15** et de l'ACPA.⁶⁰ Le polymère obtenu de dispersité 1,07 a ensuite été utilisé comme macroRAFT pour former un copolymère à blocs bien défini de PDMAEMA-*b*-PNIPAM.

Dérivés (méth)acryliques

Alidedeoglu et al. ont décrit la polymérisation du méthacrylate de *N*-(2-aminoéthyle) (AEMA).⁶¹ Celle-ci a été conduite dans une solution tamponnée (acide acétique/acétate de sodium) à pH = 5 avec l'agent RAFT traditionnel **AR1** et l'amorceur VA-044 à 50 °C. Le caractère contrôlé de la polymérisation a été confirmé par une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion et de faibles dispersités. En outre, la polymérisation est quasi-totale. Il est à noter que cette même polymérisation menée à 70 °C est moins bien contrôlée en raison d'une augmentation des réactions secondaires et notamment de l'aminolyse. L'extension de chaînes de PAEMA avec l'HPMA a permis d'obtenir des copolymères à blocs bien définis.

Chai et al. ont tenté de polymériser le chlorure d'acryloyloxyéthyltriméthylammonium (DAC).⁶² La réaction a été conduite à 60 °C en présence de l'agent RAFT **AR13** et de l'amorceur ACPA. Ils n'ont malheureusement pas pu obtenir de PDAC. La réaction pourrait être gênée par des interactions répulsives entre les espèces présentes. Néanmoins la copolymérisation avec de l'acrylamide a donné des chaînes bien définies de dispersité inférieure à 1,5.

Destarac et al. ont étudié la polymérisation du chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC).⁶³ La polymérisation amorcée par de l'ACPA en présence du xanthate Rhodixan **AR20** à 50 °C n'est pas

contrôlée en raison de l'insolubilité du xanthate dans le milieu réactionnel. Pour pallier ce problème, un macroRAFT de polyacrylamide (PAm) de faible masse molaire (7 unités Am) a été utilisé pour contrôler la polymérisation du DADMAC dans l'eau. Un très bon accord entre les masses molaires théoriques et expérimentales a été obtenu. Les valeurs des D sont néanmoins très élevées ($1,8 < D < 2$). La consommation du macroRAFT est rapide et complète, mais le transfert de chaînes est lent. Des copolymères avec un bloc plus long de PAm ($M_n = 850$ et 5000 g.mol^{-1}) ont également été synthétisés.

I.3.2.3 Monomères zwitterioniques

Plusieurs exemples de polymérisation de monomères zwitterioniques (bétaines) par RAFT en solution aqueuse sont donnés dans la littérature (Figure I.5). Les polymérisations doivent être impérativement conduites en présence de sel afin de limiter les interactions entre les espèces.

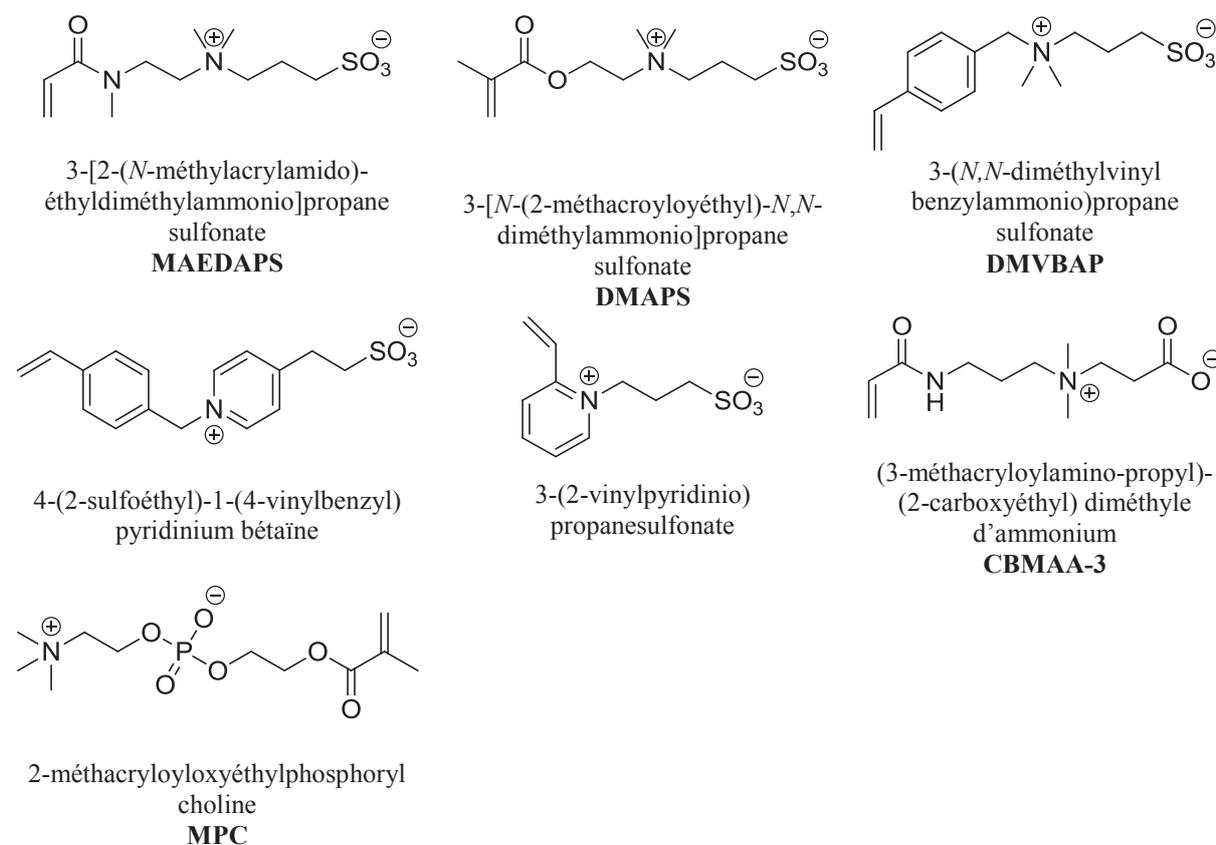


Figure I.5 : Monomères zwitterioniques polymérisables par RAFT en milieu aqueux

Donovan et al. décrivent pour la première fois la polymérisation contrôlée par RAFT de monomères zwitterioniques dans l'eau. Trois monomères ont été étudiés : le (3-[2-(N-méthylacrylamido)-éthyl]diméthylammonio]propane sulfonate (MAEDAPS), le (3-[N-(2-méthacroyloyéthyl)-N,N-diméthylammonio]propane sulfonate (DMAPS) et le (3-(N,N-diméthylvinyl benzylammonio)propane sulfonate (DMVBAPS).⁶⁴ Les synthèses ont été conduites en solution aqueuse (0,5 M NaBr) à 70 °C en présence du couple agent RAFT/amorceur **AR1**/ACPA. Un très bon contrôle des masses molaires a été obtenu dans les trois cas ($D < 1,1$). Par ailleurs des conversions de plus de 90 % ont été atteintes. Dans la suite de ces travaux, des copolymères diblocs de faible dispersité ($D < 1,40$) à base de MAEDAPS et DMA ont été préparés en solution aqueuse (0,5M NaCl) à partir d'un macroRAFT de PDMA et leurs propriétés en solution ont été étudiées. Le même groupe a plus tard obtenu des triblocs bien définis de PDMA-*b*-PMAEDAPS-*b*-PAMBA ($D = 1,03$) par polymérisation RAFT successive du DMA, du MAEDMAPS et de l'AMBA (Figure I.3), qui peuvent s'assembler de façon réversible sous forme de micelles (réticulation réversible).⁶⁵

Mertoglu et al. ont synthétisé des homopolymères et des copolymères à blocs à base du 4-(2-sulfoéthyl)-1-(4-vinylbenzyl) pyridinium bêtaïne dans le cadre d'une étude sur la synthèse par RAFT de copolymères à blocs amphiphiles sensibles à des stimuli tels que le pH et la température.⁶⁶ L'homopolymérisation a été conduite avec l'agent RAFT **AR7** et l'amorceur V-545 en solution aqueuse (0,5 M NaBr). La masse molaire moyenne en nombre a été déterminée par l'analyse des extrémités de chaînes (dithioesters) par spectroscopie UV visible mais la valeur de la dispersité n'est cependant pas fournie. Des polymères diblocs et triblocs de différentes natures ont également été formés par copolymérisation avec de l'acrylate de poly(éthylène glycol) monométhyl éther, du 4-styrène sulfonate de sodium et/ou de l'acide 4-vinylbenzoïque. De même que précédemment, aucune information sur le contrôle des masses molaires n'a été donnée. Dans une autre étude, le même groupe a tenté de polymériser le 3-(2-vinylpyridinio)propane sulfonate par RAFT dans l'eau.²³ Trois différents agents RAFT et deux amorceurs ont été testés. Bien que ce monomère soit polymérisable par polymérisation radicalaire classique, aucun polymère n'a pu être obtenu avec ces différents systèmes. Les auteurs ne donnent pas d'explication.

Yusa et al. ont préparé un homopolymère de 2-méthacryloyoxyéthylphosphorylcholine (MPC) avec l'agent RAFT **AR1** et l'amorceur ACPA à 70 °C.⁶⁷ Le contrôle de la réaction a été démontré par une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion et par une distribution étroite des masses molaires. Le PMPC a ensuite été utilisé comme macroRAFT pour la formation de copolymère à blocs de MPC et de *n*-butyl méthacrylate (BMA) dans le méthanol.

Rodriguez-Emmenegger et al. ont mené une étude sur la polymérisation du (3-méthacryloylamino-propyl)-(2-carboxyéthyl) diméthyle d'ammonium (CBMAA-3) en milieu tamponné acétique (pH = 5) en présence de l'agent RAFT **AR1** et des amorceurs ACPA et VA-044.⁶⁸ Des homopolymères de

hautes masses molaires (jusqu'à $250\,000\text{ g mol}^{-1}$) et de faible dispersité ($D \leq 1,28$) ont pu être obtenus. L'extension de chaîne a montré qu'une partie des chaînes de PCBMAA-3 était inactive. Ceci a été attribué à une possible hydrolyse de l'agent RAFT. La diminution de la température à 37 °C a permis d'améliorer le contrôle des masses molaires.

I.3.3 Conclusion

La polymérisation RAFT en milieu aqueux a été appliquée avec succès à une grande gamme de monomères chargés, anioniques, cationiques et mêmes zwitterioniques. Des homopolymères et des copolymères à blocs ou statistiques bien définis ont pu être obtenus. Dans certains cas, des copolymères à blocs constitués d'un bloc cationique et d'un bloc anionique ont été formés.

Lors de cette étude bibliographique, nous avons pu voir que le pH et la température avaient un impact non négligeable sur le contrôle de la polymérisation. L'agent RAFT ainsi que les macroRAFTs peuvent être soumis à des réactions d'hydrolyse et/ou d'aminolyse. Il est intéressant de noter que très peu d'études ont été menées de manière détaillée sur l'effet du pH sur la polymérisation de monomères hydrophiles. Dans la majorité des exemples, l'agent RAFT utilisé est l'acide 4-cyanopentanoïque dithiobenzoate **ARI**. Il est compatible avec un grand nombre de monomères et présente une bonne stabilité sur une large gamme de conditions. Une vingtaine d'agents RAFT de natures différentes ont été employés dans ces expériences (Figure I.2). Cependant, leur solubilité dans l'eau est parfois très faible. Dans ces cas, les polymérisations ont été menées soit à haute concentration en monomère, soit en présence d'une faible quantité de solvant organique.

Par ailleurs, l'impact des charges sur le contrôle de la polymérisation où plus précisément sur les réactions de transfert n'a jamais été discuté. En polymérisation radicalaire classique de monomères acides, il a été démontré que l'ionisation de monomères tels que l'AA et l'AMA diminuait fortement la constante de vitesse de la réaction de propagation k_p du fait des interactions répulsives entre les espèces présentes dans le milieu. Il serait plus que plausible d'imaginer un effet semblable sur la constante de vitesse de la réaction de transfert k_{tr} . Les interactions répulsives entre les chaînes pourraient en effet perturber l'étape d'addition entraînant une diminution de la constante de vitesse de la réaction de transfert voire même une diminution du contrôle de la polymérisation. L'hydrolyse de l'agent RAFT et du macroRAFT, et l'impact des charges sur la constante de vitesse de la réaction de transfert seront des aspects auxquels nous nous intéresserons dans ces travaux de thèse.

I.4 La polymérisation RAFT en émulsion

Après des débuts un peu laborieux,⁶⁹⁻⁷² l'application des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu dispersé permet à présent d'accéder à des architectures macromoléculaires complexes telles que des copolymères à blocs amphiphiles. Leur synthèse n'est pas aisée en solution du fait de l'association de polymères aux solubilités très différentes, et requiert généralement plusieurs étapes. Les procédés de PRC en milieu dispersé permettent de plus de produire des particules latex stables sans utiliser de tensioactifs. La présence de ces molécules de faibles masses molaires peut avoir des effets nuisibles sur la stabilité des latex lorsque ceux-ci sont soumis à des fortes contraintes de cisaillement ou à des cycles gel-dégel et sur la qualité des films quand ceux-ci sont exposés à l'eau ou des fortes conditions humidité.⁷³ Dans cette partie, nous nous focaliserons sur la polymérisation RAFT en émulsion. Dans un premier temps, nous présenterons les principes de la polymérisation en émulsion, puis nous ferons un état de l'art de la polymérisation RAFT en émulsion.

I.4.1 La polymérisation radicalaire en émulsion

I.4.1.1 Généralités

La polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé est un procédé de synthèse très apprécié des industriels. Elle conduit à la formation d'un latex, dispersion colloïdale de polymères de taille comprise entre quelques nm et plusieurs μm . Elle présente de nombreux avantages aussi bien au niveau économique que technique et environnemental.⁷⁴ En effet, les synthèses sont principalement conduites en phase aqueuse (réduction des composés organiques volatiles), la chaleur de la réaction et la viscosité du milieu sont aisément contrôlables et les polymères obtenus sont de fortes masses molaires. Une large gamme de produits de composition, taille, morphologie et fonctionnalité variées sont ainsi accessibles. En effet, il est maintenant possible de contrôler très finement les caractéristiques et les propriétés des latex, et d'accéder à des particules de polymères de mieux en mieux définies en terme de granulométrie, fonctionnalité, stabilité, réactivité interfaciale, morphologie ou structure interne. Les latex sont de ce fait utilisés dans de nombreuses applications. La synthèse de latex fut développée, au départ, pour répondre aux besoins de l'industrie du caoutchouc. Aujourd'hui ils sont utilisés dans des domaines extrêmement variés et de plus en plus techniques : peintures, adhésifs, papiers, textile, génie civil et récemment dans les domaines biomédical et pharmaceutique.

Il existe diverses méthodes de polymérisation radicalaire en milieu aqueux dispersé permettant d'obtenir des dispersions colloïdales (Tableau I.1). Elles se différencient par leurs états initiaux et finaux ainsi que par la taille des particules formées.

Tableau I.1 : Principales méthodes de polymérisation radicalaire en milieu hétérogène

| méthode de synthèse | système initial | système final | amorçeur | diamètre des particules |
|---------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| dispersion | une seule phase | - | organosoluble | 0,5-20 μm |
| suspension | émulsion instable | $\gg 1\mu\text{m}$ | organosoluble | $\gg 1\mu\text{m}$ |
| émulsion | émulsion instable | $\gg 1\mu\text{m}$ | hydrosoluble | 50-500 nm |
| miniémulsion | émulsion métastable | 50-500 nm | organo- ou hydrosoluble | 50-500 nm |
| microémulsion | Microémulsion stable | 10 nm | hydrosoluble | 10-30 nm |

Parmi celles-ci, la polymérisation en émulsion est sans nul doute l'une des voies les plus utilisées par les industriels. C'est aussi historiquement la plus ancienne des méthodes de polymérisation en milieu hétérogène. Les ingrédients nécessaires pour ce type de polymérisation sont généralement les suivants :

- l'**eau** utilisée comme phase dispersante,
- l'**amorçeur**, généralement hydrosoluble, qui génère des radicaux permettant d'amorcer la polymérisation radicalaire en phase aqueuse,
- le ou les **monomères** organosolubles, présents initialement sous forme de gouttelettes et qui composeront les futures chaînes de polymères,
- le **tensioactif**, localisé aux interfaces, qui stabilise les particules et influe sur leur nombre.

En fin de réaction, les particules de polymère sont de dimension submicronique et sont alors de taille inférieure aux gouttelettes initiales de monomère. Ces particules sont produites par un processus de nucléation-croissance lié au transport, à travers la phase continue, des molécules de monomère stockées dans les gouttelettes « réservoir ».

I.4.1.2 Mécanisme de la polymérisation en émulsion

Selon la théorie de Smith-Ewart,⁷⁵ la polymérisation en émulsion procède suivant trois étapes (Figure I.6) : la nucléation (I), la croissance (II) et l'étape terminale (III). La conversion ainsi que la vitesse de polymérisation V_p suivent chacune une évolution particulière durant ces trois intervalles de temps⁷⁶ (Figure I.6).

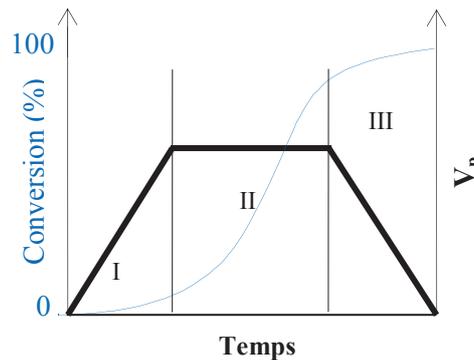


Figure I.6 : Les différentes étapes de la polymérisation en émulsion

La nucléation des particules (Intervalle I) :

Cette étape détermine le nombre de particules présentes dans le système (Equation I.5) et par conséquent la vitesse de polymérisation V_p . Des radicaux, issus de l'amorceur, sont générés dans la phase aqueuse. Ces derniers vont réagir avec les molécules de monomère, solubilisées en faible quantité dans la phase continue. Les oligoradicaux formés vont soit se terminer soit propager jusqu'à s'exclure de la phase aqueuse. Il se forme alors des particules dont le nombre et la taille augmentent. Ce phénomène dépend du degré de polymérisation (DP) et de la nature du milieu environnant (présences de micelles, de particules). Les micelles, si présentes, sont consommées durant cette période.

$$N_P = -\frac{6\tau}{\pi D^3 d_p} \quad (\text{Equation I.5})$$

Avec

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

On distingue plusieurs types de nucléation suivant la présence ou non de micelles :

- **La nucléation homogène ($C < \text{CMC}$ (Concentration Micellaire Critique))** (Figure I.7) ;

Cette nucléation intervient lorsqu'il n'y pas de micelles dans le milieu. Les oligoradicaux croissent en phase aqueuse jusqu'à ce que leur DP atteigne une valeur critique égale à j à partir de laquelle ils ne sont plus solubles et précipitent. Il se forme alors des petites particules, appelées particules primaires ou nuclei, qui vont continuer de croître par gonflement avec du monomère et polymérisation de ce dernier. La stabilité est assurée par les charges provenant des fragments d'amorceur et du tensioactif. Des coagulations entre nuclei peuvent se produire, il s'agit alors d'une nucléation homogène-coagulative.

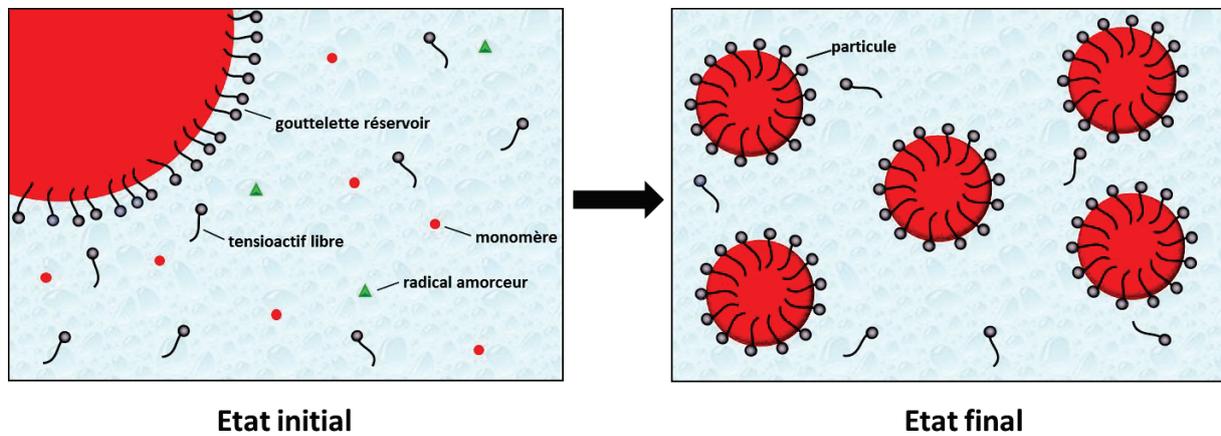


Figure I.7 : Nucléation homogène

- **La nucléation micellaire ou hétérogène ($C > \text{CMC}$)** (Figure I.8) :

Le monomère se trouve en grande partie dans les gouttelettes, mais il est également solubilisé dans les micelles et est présent en très faible quantité dans la phase aqueuse. Les oligoradicaux qui ont atteint un $DP = z$ (DP à partir duquel ils deviennent tensioactifs) pénètrent préférentiellement dans les micelles, beaucoup plus nombreuses que les gouttelettes, et les micelles deviennent alors des sites privilégiés de polymérisation. Le tensioactif présent dans les micelles non nucléées participe à la stabilisation des particules.

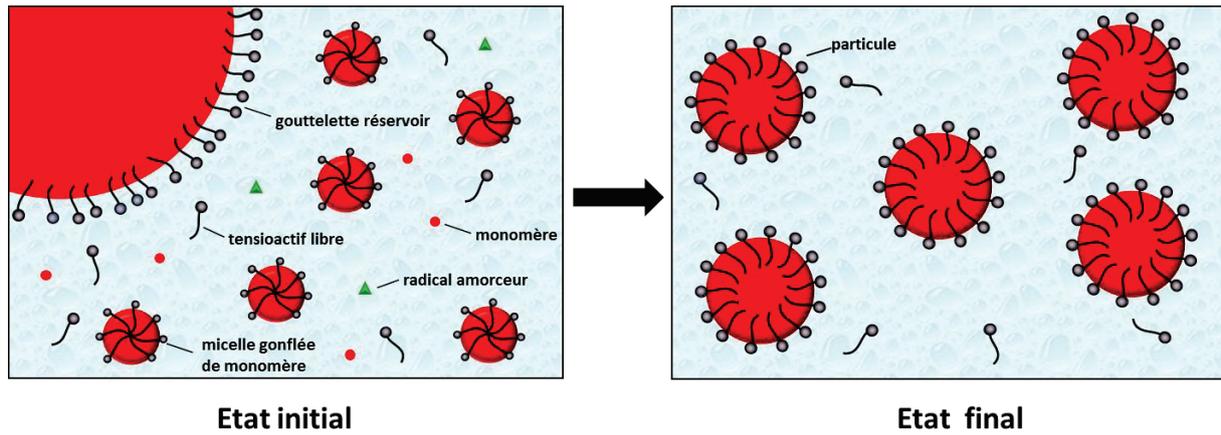


Figure I.8 : Nucléation micellaire ou hétérogène

La croissance des particules (Intervalle II) :

Le nombre de particules est fixé. Le monomère diffuse depuis les gouttelettes via la phase aqueuse vers les particules de polymère. C'est l'étape de croissance des particules. La polymérisation a lieu uniquement dans les particules gonflées de monomère avec une vitesse constante car la concentration en monomère au sein des particules est constante (Equation I.6). En effet, comme la diffusion du monomère des gouttelettes vers les particules est rapide devant le temps de la polymérisation, la concentration en monomère dans les particules est estimée constante (la résolution de l'équation de Morton⁷⁷ décrivant la concentration en monomère comme une fonction de la taille de particule montre que la concentration de saturation est constante sauf dans le cas de très petites particules). Cette étape se termine lorsque les gouttelettes de monomère disparaissent.

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M_p] \cdot [P'] \quad \text{(Equation I.6)}$$

$$= k_p \cdot [M_p] \cdot \frac{\bar{n} \cdot N_p}{N_A}$$

Où

- V_p : Vitesse de polymérisation V_p ($\text{mol L}_{\text{émulsion}}^{-1} \text{s}^{-1}$)
- k_p : constante de vitesse de propagation ($\text{L}_p \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
- $[M]_p$: concentration en monomère dans la particule (mol L_p^{-1})
- $[P']$: concentration en radicaux dans l'émulsion ($\text{mol L}_{\text{émulsion}}^{-1}$)
- \bar{n} : nombre moyen de radicaux par particule
- N_A : nombre d'Avogadro

L'étape terminale (Intervalle III) :

La polymérisation continue jusqu'à disparition du monomère. Le nombre de particules est constant, la concentration en monomère diminue et induit généralement une diminution de la vitesse de polymérisation (augmentation dans le cas de l'effet de gel).

I.4.1.3 Choix du système tensioactif

La polymérisation en émulsion nécessite l'utilisation d'agents stabilisants qui jouent un rôle crucial tant dans la production que dans l'application des polymères dispersés obtenus. Ces molécules stabilisent les particules en cours de synthèse et pendant le stockage. Elles permettent de maîtriser la nucléation et de fixer la taille des particules. On distingue généralement trois types de stabilisants selon le mode de stabilisation mise en jeu :

- **Les stabilisants électrostatiques** : ce sont des molécules de faible masse molaire constituées d'une chaîne hydrocarbonée et d'une tête polaire ionique. Ces molécules assurent la stabilisation des particules en créant des répulsions électrostatiques entre les particules. (ex : dodécylsulfate de sodium (SDS), bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium (AOT), ...)
- **Les stabilisants stériques** : ce sont des macromolécules amphiphiles, composées d'un domaine hydrophile et d'un domaine hydrophobe, capables d'induire une répulsion d'ordre stérique entre les chaînes de polymère des différentes particules (ex : copolymères à blocs ou greffés ; l'un des blocs hydrophile couramment utilisé est le poly(oxyde d'éthylène) (POE)).
- **Les stabilisants électrostériques** : ce sont des macromolécules amphiphiles possédant un bloc ou des segments polyélectrolytes ; ils combinent les deux effets précédents (ex : copolymères à blocs ou greffés dont le bloc hydrophile est chargé (poly(acide(méth)acrylique, poly(2- ou 4-vinylpyridine), poly(amino(méth)-(acrylate...))).

Les tensioactifs de faibles masses molaires, adsorbés physiquement à la surface du latex, sont en équilibre dynamique avec d'autres molécules qui sont dans la phase continue environnante. L'utilisation de ces petites molécules peut avoir des effets dramatiques sur la stabilisation des particules lorsque le latex est soumis à de fortes contraintes de cisaillement ou après un traitement gel/dégel. Par ailleurs, lors de la filmification, ces molécules sont susceptibles de migrer. A l'inverse,

les stabilisants macromoléculaires, en raison de leur taille, sont moins susceptibles de migrer que des tensioactifs classiques. En effet, ils peuvent plus fortement s'adsorber à la surface des particules,⁷⁸⁻⁸⁰ voire même s'y lier de manière covalente.⁸¹ Ils présentent un réel intérêt pratique (notamment une meilleure stabilité au cycle gel-dégel ou sous cisaillement, une diminution des phénomènes de diffusion pendant la filmification ou une sensibilité moins importante à la prise en eau).

Un certain nombre de recherches ont été entreprises sur l'emploi en polymérisation radicalaire de tensioactifs réactifs, c'est à dire des tensioactifs capables de se lier de manière covalente à la surface des particules en participant au processus de formation des chaînes. Ces molécules, hydrophiles ou amphiphiles, doivent posséder un groupement pouvant réagir lors d'une des étapes de la polymérisation. On distingue principalement trois classes de tensioactifs réactifs suivant l'étape dans laquelle ils sont impliqués :

- **Les inisurfs**⁸²⁻⁸⁵ qui sont capables d'amorcer la polymérisation (ex : groupe peroxyde, azoïque...)
- **Les surfmères**⁸⁶ qui interviennent lors de la réaction de propagation ; ils sont porteurs d'un groupe fonctionnel polymérisable (styrénique, acrylique, méthacrylique, acrylamido, méthacrylamido, vinylique, maléique, allylique...). Les macromonomères font partie de cette catégorie (ex : macromonomère de poly(oxyde d'éthylène)⁸⁷ (POE) ou poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino) éthyle)^{88, 89} conduisant à des copolymères amphiphiles greffés).
- **Les transurfs** qui sont engagés dans des réactions de transfert (thiols,⁹⁰ dérivés de dimères du méthacrylate de méthyle⁹¹).

Le tensioactif n'est plus alors un simple stabilisant intervenant dans la formation des particules et décorant la surface en la rendant fonctionnelle par exemple, mais il devient également acteur de la formation des chaînes qui composeront la particule. Beaucoup d'études ont été réalisées sur les inisurfs, mais les surfmères sont de loin ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux et sont même disponibles sur le marché. A l'inverse, la bibliographie relative à la synthèse et à l'utilisation de transurfs est beaucoup plus restreinte. Il s'agit essentiellement d'agents de transfert de type thiol. Ils conduisent à la synthèse *in situ* de copolymères à blocs amphiphiles capables de stabiliser les particules. Des POE ou des poly(acétate de vinyle-co-alcool vinylique) terminés par un groupement thiol^{90, 92-94} ont ainsi été utilisés comme transurfs macromoléculaires dans la polymérisation du styrène en émulsion ou en dispersion. Le groupement thiol présente en effet une grande réactivité dans les réactions de transfert en polymérisation radicalaire. Mais ces réactions ne sont pas réversibles et les copolymères à blocs formés ont un bloc hydrophobe très court. De plus, une partie de ces copolymères à blocs reste en phase aqueuse durant la polymérisation.

De nouvelles solutions ont vu le jour avec l'émergence des techniques de PRC et l'utilisation de macroamorceurs (NMP et ATRP) ou de macroRAFT hydrosolubles ou amphiphiles, qui sont capables de participer à la polymérisation du fait de leur extrémité réactive. Outre leur fonction de stabilisants macromoléculaires, ils assurent également le contrôle de la polymérisation.⁷⁰

I.4.2 Application du procédé en polymérisation en émulsion

L'application du procédé RAFT en polymérisation émulsion n'est pas triviale. Des difficultés telles que la perte du contrôle de la polymérisation, de la stabilité colloïdale ou une diminution de la vitesse de polymérisation ont souvent été rencontrées.^{71, 95-97} Ceci a été attribué à la nature des agents de transfert mais également aux mécanismes mis en jeu lors d'une polymérisation en émulsion. En particulier, la diffusion des agents RAFT à travers la phase aqueuse vers le lieu de polymérisation est souvent problématique en raison de leur caractère hydrophobe. Le coefficient de partage entre la phase aqueuse et la phase organique, et la vitesse de diffusion sont des éléments déterminants pour le contrôle de la croissance des chaînes. Par ailleurs, la nucléation de gouttelettes de monomère présentes (pendant une grande partie de la polymérisation) dans le milieu est également responsable d'une perte de contrôle.

Face à ces problèmes, une nouvelle stratégie a été développée. Il ne s'agit plus d'utiliser des agents RAFT moléculaires pour contrôler la polymérisation de monomères hydrophobes, mais des agents RAFT macromoléculaires, appelés macroRAFTs, hydrosolubles. Une extension de chaîne de ces polymères hydrosolubles possédant une extrémité vivante est conduite dans l'eau avec un monomère hydrophobe pour former des chaînes de copolymères à blocs amphiphiles (Figure I.9). Durant la croissance du bloc hydrophobe, les chaînes de polymères deviennent insolubles dans l'eau et s'auto-assemblent en particules gonflées de monomère. La polymérisation continue au cœur de la particule où se trouve l'extrémité réactive. Cette stratégie permet d'une part de produire des copolymères à blocs amphiphiles bien définis et d'autre part de former des particules cœur-couronne stabilisées par leur bloc hydrophile sans ajout de tensioactifs. Par ailleurs, il s'agit d'un moyen de fonctionnaliser la surface des particules. Ce procédé a été récemment nommé PISA (*polymerization induced self-assembly*).^{98, 99} Le tableau I.2 résume l'ensemble des travaux réalisés dans ce domaine.

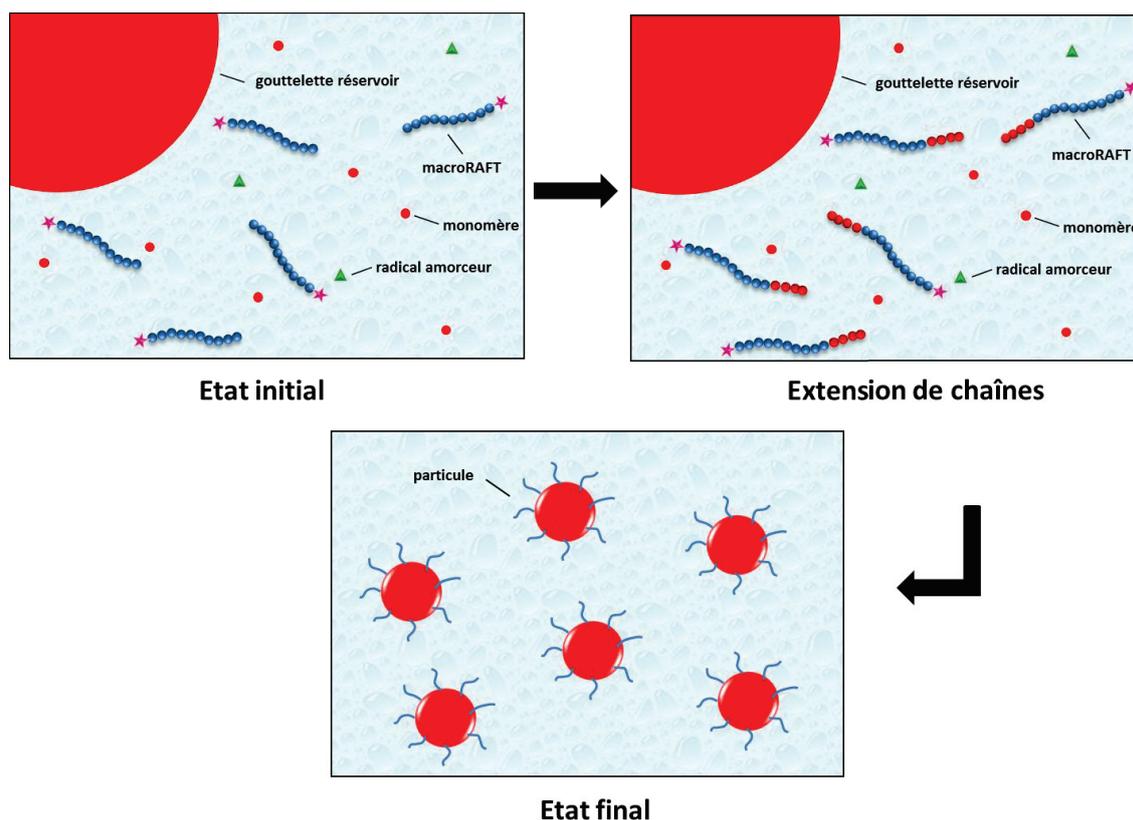


Figure I.9: Le procédé PISA (*polymerization induced self-assembly*)

Ferguson et al.,^{100, 101} qui sont les pionniers dans ce domaine, ont obtenu par polymérisation RAFT en émulsion des nanoparticules stables de structure cœur-couronne, composées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis de poly(acide acrylique)-*b*-poly(*n*-acrylate de butyle) (PAA-*b*-PABu). Ils ont synthétisé dans un premier temps un oligomère de PAA (environ 5 unités) par polymérisation RAFT en présence d'un trithiocarbonate, qu'ils ont ensuite utilisé comme macroRAFT pour polymériser l'ABu en émulsion dans des conditions contrôlées. Pour éviter la formation de gouttelettes de monomère, responsables d'une perte de contrôle, ils se sont placés dans des conditions affamées en acrylate de butyle (procédé semi-continu). Un bon contrôle des masses molaires et de la stabilité colloïdale a été atteint. Par ailleurs, en tirant avantage du caractère vivant des copolymères diblocs formés, des copolymères triblocs de PAA-*b*-PABu-*b*-PS ont été obtenus en poursuivant la polymérisation avec une alimentation en styrène. Par la suite, des macroRAFTs PAA de masses molaires légèrement plus élevées (9 à 10 unités) ont été employés dans des conditions similaires en polymérisation en émulsion de l'ABu et du styrène.^{102, 103} Des copolymères de poly(acide acrylique)-*b*-polystyrène (PAA-*b*-PS) ont également été employés comme macroRAFT dans la polymérisation en émulsion du styrène.¹⁰³ En utilisant le même procédé, Bozovic-Vukic et al.¹⁰⁴ ont copolymérisé dans l'eau du styrène et de l'acrylonitrile à partir d'un macroRAFT poly(4-vinylpyridine) (P4VP) de faible masse molaire (800 g mol⁻¹), préparé en solution par polymérisation RAFT avec un trithiocarbonate. De même, ils ont obtenu un bon contrôle des masses molaires et les particules sont exclusivement

formées de ces copolymères à blocs. Plus récemment, Chen et al. ont formés, dans des conditions similaires, des copolymères statistiques de 2,2,2-trifluoroéthyl méthacrylate (TFEMA) et d'acide acrylique (AA) en présence d'un macroRAFT amphiphile de PAA.¹⁰⁵

Des études ont été entreprises pour simplifier la stratégie de synthèse en réalisant des polymérisations en émulsion batch *ab initio*, l'intégralité du monomère hydrophobe étant introduit dès le départ, avec des macroRAFT de masses molaires plus élevées. Manguian et al.¹⁰⁶ ont utilisé un macroRAFT hydrophile, le poly(méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle) protoné (PDEAEMA-H⁺Cl⁻) avec une extrémité dithiobenzoate pour stabiliser, par des répulsions électrostatiques, un latex de PS. Le but n'était pas de contrôler la longueur et la dispersité des chaînes de polymères dans le latex, mais uniquement de stabiliser le latex par l'utilisation d'un macroRAFT polyélectrolyte. D'autres macroRAFT hydrophiles fonctionnalisés dithiobenzoate ont été étudiés comme les oligomères d'acides 12-acryloyloxydodécanoïque P(12-ADA) ou 11-acrylamidodécanoïque P(11-AAUA),¹⁰⁷ le poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) PDMAEMA-H⁺Cl⁻,¹⁰⁸ le copolymère à blocs POE-*b*-PDMAEMA-H⁺Cl⁻¹⁰⁸ et le dextrane.¹⁰⁹ Dans chaque cas, un latex stable, de PS ou de poly(acétate de vinyle) (PACV), a été obtenu, mais la synthèse des copolymères n'était pas contrôlée. Ji et al. ont utilisé un polyacrylamide (PAM) possédant une extrémité trithiocarbonate en polymérisation en émulsion du styrène.¹¹⁰ Une étape préalable de sonification a été réalisée pour disperser le monomère en petites gouttelettes. Des petites particules isodisperses ont été obtenues mais aucune information n'a été donnée sur la qualité du contrôle. Rieger et al. ont montré qu'il était possible d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation du styrène ou de l'ABu en polymérisation batch en émulsion en utilisant un macroRAFT amphiphile de poly(oxyde d'éthylène) (POE) ($M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$) avec une extrémité trithiocarbonate possédant un groupe alkyle de type C₁₂H₂₅.¹¹¹ Les masses molaires des copolymères formés évoluent linéairement avec la conversion et sont en accord avec les valeurs théoriques. De plus, les dispersités sont faibles et le macroRAFT est consommé entièrement. La copolymérisation de l'ABu et du méthacrylate de méthyle (MMA) a également pu être contrôlée avec le même type de macroRAFTs.¹¹² Par ailleurs, ils ont montré que la masse molaire du POE affectait la taille des particules et la cinétique de polymérisation.¹¹² Plus tard, le même groupe a étudié l'influence de la structure du groupe trithiocarbonate sur le contrôle de la polymérisation de l'ABu en présence de différents macroRAFTs de poly(*N,N'*-diméthylacrylamide) (PDMAAm).¹¹³ Ces macroRAFTs ont été préparés par polymérisation RAFT avec trois différents agents RAFT, des trithiocarbonates portant un groupe Z thiododécyl ou thiobutyl et un trithiocarbonate symétrique. Aucun impact notable n'a été observé. Dans chaque cas, un bon contrôle des masses molaires ainsi qu'une bonne stabilité colloïdale a été obtenue. Récemment Ting et al. ont utilisé un poly((2-méthacrylamido)-glucopyranose) (PMAG) fonctionnalisé trithiocarbonate pour contrôler la polymérisation du styrène dans l'eau et former des nanoparticules de PS décorées par des glycopolymères.¹¹⁴

Des macroRAFTs de type polyélectrolyte avec une extrémité trithiocarbonate ont également été employés en polymérisation en émulsion. La polymérisation du styrène en présence de poly(hydrochlorure de *N*-(4-vinylbenzyl)-*N,N*-dibutylamine) (PVBAH) a conduit à la formation de nanoparticules constitués de copolymères triblocs PS-*b*-PVBAH-*b*-PS.¹¹⁵ Le pH doit être inférieur ou égal à 4,5 pour obtenir une bonne stabilité colloïdale et un bon contrôle de la polymérisation. Des copolymères à blocs amphiphiles de PAA-*b*-PS avec un bloc PS court ont été utilisés pour la polymérisation du styrène^{116, 117} et du butadiène.¹¹⁸ Seule la polymérisation du styrène a été contrôlée. Zhu et al. ont montré que la qualité du contrôle dépendait du pH.¹¹⁶ En condition basique, les latex obtenus sont très stables mais le contrôle des masses molaires est faible. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'augmentation de la durée de nucléation due à la présence de charges. Au contraire, à pH acide, la polymérisation est contrôlée mais le latex est instable. Chenal et al. ont observé également une influence du pH sur le contrôle de la polymérisation de l'ABu en présence d'un macroRAFT PAA ainsi que sur la stabilité colloïdale.¹¹⁹ Les meilleurs résultats ont été obtenus à pH = 5,4 lorsque le PAA est partiellement ionisé.

Outre des particules cœur-couronne, des objets de morphologies non sphériques tels que des vésicules et des fibres ont été formés par polymérisation du styrène en émulsion avec des copolymères hydrophiles de P(AMA-*co*-MAPOE) et de P(AA-*co*-APOE) possédant une extrémité trithiocarbonate.¹²⁰⁻¹²² Ces aspects seront abordés de façon détaillée dans le chapitre V. Dans tous les travaux présentés jusqu'à maintenant, les macroRAFTs utilisés ont été formés soit par polymérisation RAFT en solvant organique, soit par modification chimique d'un polymère préformé. Dans le souci de simplifier le procédé en réalisant l'ensemble du processus dans l'eau, un procédé one-pot a récemment été mis au point au laboratoire dans le cadre de cette thèse et de celle de Wenjing Zhang également menée au laboratoire.^{123, 124} Le procédé one pot consiste à former dans un premier temps un macroRAFT hydrophile dans l'eau par polymérisation RAFT et de l'utiliser directement en polymérisation en émulsion, en s'affranchissant ainsi des étapes d'isolation et de purification. Cette stratégie a été utilisée dans le cadre de nos travaux pour former des particules stabilisées par des P(M)AA¹²⁴⁻¹²⁶ et des copolymères hydrophiles à base d'alginate. Ces études seront détaillées dans les chapitres à venir. Concernant la thèse de Wenjing Zhang, ce procédé a été appliqué à la synthèse d'objets de morphologies non sphériques à partir de macroRAFT hydrophiles à base de MAA et MAPOE.¹²⁷⁻¹³⁰ Selon les masses molaires des blocs hydrophiles et hydrophobes, et le pH, différentes morphologies (vésicules, fibres et sphères) ont été obtenues. Par ailleurs, les copolymères à blocs formant ces morphologies étaient bien définis. Ces travaux seront davantage commentés dans le chapitre V.

Tableau I.2 : Récapitulatif des différents copolymères à blocs amphiphiles utilisés en polymérisation RAFT en émulsion

| Référence | MacroRAFT | Bloc hydrophobe | Procédé | one-pot | Morphologie ^a |
|---|---|--------------------------------|--------------|---------|--------------------------|
| Fergusson et al. ^{100, 101} | PAA | PABu | semi-continu | - | s |
| Bar-Nes et al. ¹⁰² | PAA | PS | semi-continu | - | s |
| Ganeva et al. ¹⁰³ | PAA PAA- <i>b</i> -PS | PABu | semi-continu | - | s |
| Bozovick-Vukic et al. ¹⁰⁴ | P4VP | P(St- <i>co</i> -AN) | semi-continu | - | s |
| Chen et al. ¹⁰⁵ | PAA | P(TFEMA- <i>co</i> -AA) | semi-continu | - | s |
| Manguian et al. ¹³¹ | PDEAEMA-H ⁺ Cl ⁻ | PS | batch | - | s |
| Tichagwa et al. ¹³² | P(12-ADA) P(11-AAUA) | PS | batch | - | s |
| Martin dos Santos et al. ¹³³ | POE- <i>b</i> -PDMAEMA -H ⁺ Cl ⁻ PDMAEMA H ⁺ Cl ⁻ | PS | batch | - | s |
| Bernard et al. ¹³⁴ | dextrane | PAcV | batch | - | s |
| Ji et al. ¹³⁵ | PAM | PS | batch | - | s |
| Rieger et al. ^{111, 112} | POE | PABu P(ABu- <i>co</i> -MMA) | batch | - | s |
| Rieger et al. ¹¹³ | PDMAAm | PABu | batch | - | s |
| Ting et al. ¹¹⁴ | PMAG | PS | batch | - | s |
| Xu et al. ¹¹⁵ | PVBAH | PS | batch | - | s |
| Zhu et al. ^{116, 117} Wei et al. ¹¹⁸ | PAA- <i>b</i> -PS | PS PBd | batch | - | s |
| Chenal et al. ¹¹⁹ | PAA | PABu | batch | - | s |
| Zhang et al. ¹²² | P(AMA- <i>co</i> -MAPOE) | PS | batch | - | s, f et v |
| Boissé et al. ^{120, 121} | P(AA- <i>co</i> -APOE) | PS | batch | - | s, f et v |
| Zhang et al. ^{124, 127-130} | P(AMA- <i>co</i> -MAPOE) | PS PMMA | batch | one-pot | s, f et v |
| Chaduc et al. ^{124, 126} | PAMA | PS PMMA PABu | batch | one-pot | s |
| Chaduc et al. ^{124, 125} | PAA | PS | batch | one-pot | s |

^a s : sphères, f : fibres, v : vésicules. PBd : polybutadiène

Enfin, il est important de noter que la stratégie PISA a également été mise en œuvre avec succès avec d'autres techniques de PRC telles que la NMP,¹³⁶⁻¹⁴³ la polymérisation radicalaire contrôlée par des organotellurium (TERP)¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ et la polymérisation par transfert d'iode (RITP).¹⁵⁰

I.4.3 Conclusion

L'utilisation d'un macroRAFT hydrophile ou amphiphile pour la synthèse de copolymères amphiphiles bien définis en émulsion dans l'eau menant à la formation de particules auto-stabilisées (procédé PISA) permet d'obtenir des objets parfaitement définis du point de vue colloïdal et macromoléculaire. Le potentiel de cette technique est considérable : il ne s'agit pas seulement de former des particules de latex mais également de contrôler leur structure interne et de les fonctionnaliser en surface. Il est cependant difficile d'obtenir un contrôle des masses molaires en même temps qu'une bonne stabilité colloïdale. Au regard de la littérature, il semble se dégager une tendance : le contrôle des masses molaires est obtenu lorsqu'un macroRAFT avec une extrémité trithiocarbonate est utilisé, que ce soit en batch ou en semi-continu. La nature du macroRAFT, hydrophile ou amphiphile, ne semble pas avoir un grand impact sur la qualité du contrôle. Lorsque des polyélectrolytes sont employés, le pH devient un paramètre déterminant.

I.5 Synthèse de particules décorées par des polysaccharides par polymérisation en milieu dispersé

L'un des objectifs de cette thèse est de former des particules de latex stabilisées par des polysaccharides en utilisant les techniques qui viennent d'être décrites. Ces dernières décennies, de nombreuses recherches ont été menées sur la fonctionnalisation de particules de polymères par des polysaccharides qui sont des polymères naturels biocompatibles.^{151, 152} Ces matériaux sont particulièrement intéressants pour des applications biomédicales, notamment pour la vectorisation de médicaments. Différents procédés ont été employés : l'adsorption directe de polysaccharides amphiphiles sur des particules de polymère préformées,^{153, 154} la nanoprécipitation de copolymères à base de polysaccharides,^{155, 156} la mise en émulsion de polymères préformés suivie d'une évaporation du solvant en utilisant des polysaccharides amphiphiles comme émulsifiants,¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ ou encore la polymérisation en milieu dispersé (émulsion, émulsion inverse et miniémulsion). Concernant la polymérisation radicalaire en milieu dispersé, plusieurs stratégies ont été adoptées.

I.5.1 Utilisation de polysaccharides amphiphiles comme stabilisants macromoléculaires

La méthode la plus classique est basée sur l'utilisation de dérivés polysaccharides amphiphiles comme stabilisants en polymérisation en émulsion, en miniémulsion ou encore en émulsion inverse. Une modification chimique préalable du polysaccharide par insertion de groupements hydrophobes (alkyle ou aliphatique) dans la chaîne de polymère est nécessaire afin d'améliorer ses propriétés de stabilisant. Durand et al. ont utilisé des dérivés de dextrane amphiphiles en polymérisation en miniémulsion pour stabiliser des particules de PS.¹⁵⁹ Des nanoparticules stables ont été obtenues à 10 % en volume de styrène pour des faibles concentrations en dextrane (7 % sur la base totale de monomère) avec un diamètre hydrodynamique proche de celui des gouttelettes initiales (environ 160 nm).¹⁵⁹ Dans la suite de ces travaux, le même groupe a étudié l'influence de la structure chimique du dérivé dextrane en variant la nature (neutre ou anionique) et la quantité de groupes hydrocarbonés greffés dans la chaîne de polysaccharide.^{160, 161} Suivant le stabilisant utilisé, la polymérisation en miniémulsion directe ou inverse a été menée permettant la formation de différents types de particules. En miniémulsion directe, des particules de PS ou de poly(méthacrylate de lauryle) ont été formées. Selon un procédé de miniémulsion inverse, des particules réticulées de polyacrylamide ont été préparées. Par ailleurs, en miniémulsion l'utilisation d'un dérivé dextrane ionique permet de réduire la quantité de stabilisants et favorise la formation de petites particules.¹⁶¹ Des nanoparticules de poly(*n*-butyl cyanoacrylate) stabilisées par des dérivés dextrane ont pu être produites de la même façon par polymérisation en miniémulsion.¹⁶² Récemment Kanjanathaworn et al. ont préparé des particules de PMMA stabilisées par des oligomères de chitosane.¹⁶³ En utilisant 1 % en masse de chitosane, des particules de 350 nm de diamètre ont été formées.

I.5.2 Utilisation de polysaccharides comme transurfs

Une autre stratégie plus intéressante consiste à lier de façon covalente le polysaccharide naturel à la surface de la particule en tirant avantage de la réactivité des groupes hydroxyles des unités saccharidiques. Chen et al. ont obtenu des particules stables de PMMA stabilisées par du dextrane, lié de façon covalente aux chaînes de PMMA, par polymérisation en émulsion du MMA en présence de dextrane non modifié de masse molaire 5×10^5 g mol⁻¹ et amorcée par du persulfate de sodium.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Durant la polymérisation, des réactions de transfert aux polysaccharides se produisent et conduisent à la formation de chaînes de copolymères amphiphiles qui jouent le rôle de tensioactifs. Le diamètre hydrodynamique des particules finales est compris entre 200 et 360 nm et la concentration maximale

en dextrane incorporé est de 5% basé sur la masse totale en monomère. Peu de coagulum a été observé (< 10 %). Par cette même méthode, Ladavière et al. ont préparé des particules stables de PS décorées de dextrane.¹⁶⁷ Ils ont montré que la taille des particules diminuait lorsque la concentration et la masse molaire du dextrane étaient augmentées. Cependant, la stabilisation de ces nanoparticules ($D_h = 200-400$ nm) requiert l'utilisation d'une quantité importante de dextrane (40 % basé sur la masse totale de monomère pour un dextrane de $M_n = 25000$ g mol⁻¹ ($D = 1,6$)) et seule une partie du dextrane participe à la stabilisation des particules (le dextrane incorporé dans les copolymères), ce qui démontre la faible efficacité des réactions de transfert. D'après une étude menée sur la nature des copolymères formés par RMN et spectroscopie de masse MALDI-TOF, il semblerait qu'il s'agisse de copolymères greffés et non de copolymères diblocs.

I.5.3 Utilisation de polysaccharides comme inisurfs

La troisième méthode permet de synthétiser des particules cœur-couronne par polymérisation en émulsion amorcée par des radicaux polysaccharidiques produits en présence d'ions cérium Ce^{IV} en milieu acide nitrique (pH = 1) (Schéma I.4). Des copolymères à blocs sont ainsi formés et s'auto-assemblent en particules. Passirani et al. ont décrit la synthèse de particules de PMMA stabilisées par de l'héparine ou du dextrane.¹⁶⁸ Les particules formées sont stables, isométriques et de petites tailles ($D_h = 80$ nm). Dans une autre étude, des particules de même nature mais fluorescentes ont été obtenues par copolymérisation du MMA avec de la *N*-vinyl cabazone.¹⁶⁹ Par la suite Chauvierre et al. ont appliqué ce procédé à la synthèse de particules biodégradables à base de dextrane et de polyalkylcyanoacrylates (PACA).¹⁷⁰⁻¹⁷² Plusieurs monomères hydrophobes ont été étudiés : l'isohexylcyanoacrylate (IHCA), l'isobutylcyanoacrylate (IBCA), le *n*-butylcyanoacrylate (NBCA), le *n*-propylcyanoacrylate (NPCA) et le 2-méthoxyléthylcyanoacrylate (2MECA).^{170, 173} Dans chaque cas, des particules stables ont été produites avec un diamètre hydrodynamique qui varie entre 227 nm et 443 nm selon le monomère. Les polymérisations ont été menées à 5 % de taux de solide en présence d'une importante proportion de dextrane (27 % sur la base totale de monomère). Différentes analyses ont montré que le polymère formant les particules était un copolymère amphiphile de dextrane et de PACA. L'influence de la nature et de la masse molaire du polysaccharide sur la formation de particules cœur-écorce a également été étudiée.¹⁷¹ La synthèse de particules cœur-couronne de PIBCA a été menée avec succès avec du sulfate de dextrane, du chitosane, de la pectine et de l'acide hyaluronique. Ils ont montré que la taille des particules dépendait fortement de la masse molaire du polysaccharide. Plus la masse molaire est faible, plus le diamètre hydrodynamique est petit. Cependant, il existe une masse molaire minimale à partir de laquelle le polysaccharide ne peut plus assurer la stabilisation de la particule. Bertholon et al. ont mené une étude approfondie sur la

caractérisation des polymères formant des particules de dextrane-*co*-PIBCA.¹⁷⁴ Les copolymères ont une structure diblocs avec un bloc PIBCA de masse molaire élevée et de dispersité élevée. En suivant ce procédé, Bravo-Osuna et al. ont élaboré des nanoparticules de PIBCA (ou de P(IBC*a-co*-MMA)) décorées par du chitosane thiolé, afin de conférer des fonctionnalités spécifiques au système.¹⁷⁵⁻¹⁷⁸ Mange et al. ont produit des nanoparticules cœur-couronne de PMMA-amidon en greffant l'amidon via la technique d'amorçage décrite ci-dessus sur des particules de PMMA déjà formées, stabilisées électrostatiquement et gonflées de monomère.¹⁷⁹ Ces semences ont été préparées par polymérisation en émulsion dans une première étape.

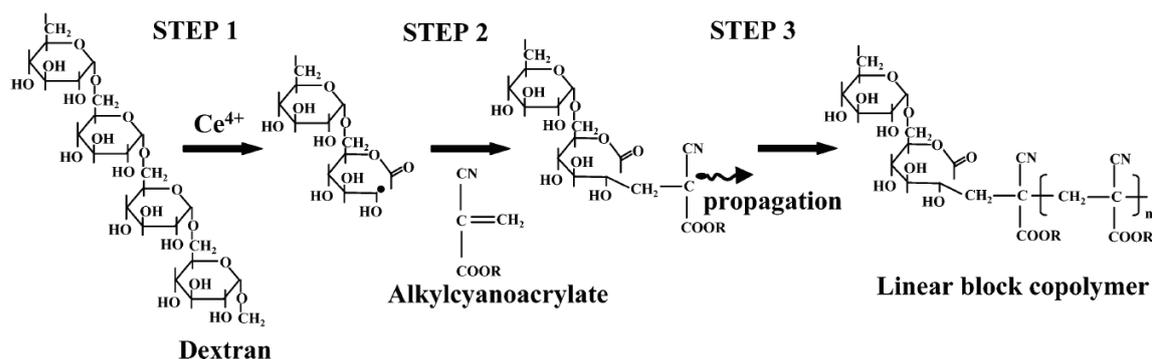


Schéma I.4 : Polymérisation en émulsion amorcée par des radicaux polysaccharidiques produits en présence d'ions cérium Ce^{IV} en milieu acide nitrique Schéma issu de la référence¹⁷⁰

I.5.4 Utilisation de polysaccharides comme macroRAFTs

Avec le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, une nouvelle méthode de fonctionnalisation des particules de latex par des polysaccharides a vu le jour. Comme on a pu le voir dans la partie précédente, seules deux articles décrivent la synthèse de telles particules par polymérisation RAFT en émulsion.^{134, 180} Bernard et al. ont synthétisé des particules de PAcV en utilisant un dextrane avec une extrémité xanthate comme macroRAFT.¹³⁴ Une bonne stabilité colloïdale est observée et des particules isométriques de petites tailles ($D_h = 85$ nm) ont été obtenues. Cependant la polymérisation n'est pas contrôlée comme le montrent les dispersités élevées ($D > 5$). Ceci a été imputé à l'utilisation de macroRAFTs polydisperses et fonctionnalisés à seulement 31 %, ainsi qu'à des réactions de transfert intermoléculaires au PAcV et au dextrane. Mais cette méthode permet la préparation de particules cœur-couronne PAcV-dextrane à haut taux de solide (27 %) et avec une faible quantité de dextrane (2 à 6 % basé sur la masse totale de monomère). Ting et al. ont conduit la polymérisation du styrène en présence de macroRAFTs poly((2-méthacrylamido)-glucopyranose) (PMAG) préparé par polymérisation RAFT en présence d'un agent RAFT trithiocarbonate.¹¹⁴ Des particules avec un diamètre hydrodynamique de 80 nm ont été formées (poly 0,2). Un certain contrôle

de la polymérisation est observé. Les masses molaires moyennes en nombre évoluent de façon linéaire avec la conversion mais la dispersité augmente de 1,3 à 1,6. Par ailleurs, du macroRAFT résiduel est présent en fin de polymérisation. Sur la base de ces résultats, la synthèse de particules réticulées avec du disulfure de bis(2-acryloyloxyéthyle) a été réalisée. Très récemment, Armes et al. ont décrit la synthèse d'objets de morphologies diverses (sphères, bâtonnets, vésicules) stabilisées par du galactose par polymérisation RAFT en dispersion.¹⁸¹ Ces objets ont été obtenus par polymérisation dans l'eau du méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HEMA) en présence d'un mélange de macroRAFTs de méthacrylate à base de galactose et de méthacrylate de glycérol avec une extrémité trithiocarbonate. Un bon contrôle des morphologies a été atteint permettant l'élaboration d'un diagramme de phases. Par ailleurs, les copolymères à blocs formés sont bien définis.

I.5.5 Conclusion

Des nanoparticules de polymère décorées par des polysaccharides simplement adsorbés ou liés de façon covalente ont pu être synthétisées selon différents procédés. Plusieurs types de polysaccharides ont été employés tels que le dextrane, le chitosane et l'héparine. A notre connaissance, l'alginate n'a jamais été utilisé pour stabiliser des nanoparticules de polymère. En revanche, deux études décrivent la synthèse de particules de polymère de diamètre supérieur à 50 μm stabilisées par des alginates non modifiés. Dans le premier exemple des microsphères de poly(D, acide L-lactico-glycolique) (PLGA) ont été fonctionnalisées avec des alginates selon une technique de double émulsion-évaporation.¹⁸² Dans le second exemple, ils ont été utilisés en tant qu'agents de suspension pour produire des particules de PMMA d'environ 50 μm de diamètre par polymérisation en suspension.¹⁸³

Les procédés de polymérisation radicalaire en milieu dispersé comme l'émulsion, la miniémulsion ou encore la miniémulsion inverse, se sont révélées être un moyen efficace pour fonctionnaliser des particules de latex. Différentes stratégies ont été développées. Les polysaccharides ont été utilisés soit comme stabilisants macromoléculaires après modification chimique, soit comme stabilisants réactifs. Dans ce dernier cas, des copolymères amphiphiles ont été formés par réactions de transfert ou par réaction d'amorçage redox durant la polymérisation du monomère hydrophobe. L'assemblage *in situ* de ces chaînes de copolymères a mené à la formation de particules. Dans la plupart des cas, des quantités importantes de polysaccharides sont nécessaires pour assurer la stabilisation. Dernièrement, le procédé RAFT en émulsion a été appliqué à la synthèse de ce type de particules. Il a été montré au travers de deux études que des nanoparticules décorées de polysaccharide pouvaient être obtenues à haut taux de solide avec une faible quantité de polysaccharide.

I.6 Conclusion de l'étude bibliographique

La combinaison de la RAFT et de la polymérisation en émulsion s'avère être une stratégie efficace pour former des nanoparticules fonctionnalisées en surface et d'architectures bien contrôlées sans ajout de tensioactifs. Cette méthode est basée sur une extension de chaîne de macroRAFTs hydrophiles avec un monomère hydrophobe dans l'eau menant à la formation de copolymère à blocs amphiphiles. Durant la croissance du bloc hydrophobe, les chaînes de copolymères à blocs deviennent insolubles dans l'eau et s'auto-assemblent pour former des particules. Les particules résultantes sont stabilisées par le bloc hydrophile et sont constituées de chaînes de copolymères à blocs de masse molaire prédéfinie et de faible dispersité.

La polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT hydrosoluble a été réalisée pour la première fois par Ferguson et al. en utilisant des conditions dites affamées en monomère. Un contrôle des masses molaires ainsi qu'une bonne stabilité colloïdale ont été observés. Les travaux suivants ont cherché à atteindre ce même niveau de contrôle en conditions batch. Au laboratoire, un procédé one-pot, dans lequel les blocs hydrophiles et hydrophobes sont formés dans l'eau, a été développé dans le cadre de cette thèse et de la thèse de Wenjing Zhang. L'efficacité de cette stratégie sera démontrée dans les chapitres suivants.

Cette technique permet également de fonctionnaliser la surface des particules de latex. Seulement deux exemples de particules cœur-couronne à base de polysaccharides sont donnés dans la littérature. La synthèse de nanoparticules stabilisées par des polymères hydrophiles à base d'alginate via ce procédé est d'autant plus novatrice que ces polysaccharides n'ont jusqu'à présent jamais été utilisés comme stabilisants de nanoparticules.

Références bibliographiques

1. Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT Polymerization*. Wiley-VCH 2008.
2. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
3. Charleux, B.; D'Agosto, F.; Delaittre, G. *Advanced in Polymer Science* **2010**, *233*, 125-183.
4. Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., *Macromolecular Engineering: Precise, Synthesis, Materials properties, Applications*. Wiley-VCH Weinheim, 2007; Vol. 1.
5. Matyjaszewski, K.; Xia, J., In *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: 2002; pp 523-628.
6. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63-235.
7. Lacroix-Desmazes, P.; Tonnar, J.; Matyjaszewski, K.; Möller, M., Degenerative Transfer with Alkyl Iodide. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Matyjaszewski, K.; Möller, M., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2012; Vol. 3, pp 159-180.
8. Grubbs, R. B. *Polym. Rev.* *51*, 104-137.
9. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
10. Matyjaszewski, K.; Xia, J., Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. In *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: 2003; pp 523-628.
11. 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.
12. Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. WO 9858974, 1998.
13. Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653-692.
14. Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; McLeary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5809-5831.
15. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977-6980.
16. Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 283-351.
17. McCormick, C. L.; Lowe, A. B. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 312-325.
18. Cutié, S. S.; Smith, P. B.; Henton, D. E.; Staples, T. L.; Powell, C. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2029-2047.
19. Lacik, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1080-1087.
20. Lacik, I.; Ucnova, L.; Kukuckova, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7753-7761.
21. Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Hester, R. D.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735-1741.
22. Baussard, J.-F.; Habib-Jiwan, J.-L.; Laschewsky, A.; Mertoglu, M.; Storsberg, J. *Polymer* **2004**, *45*, 3615-3626.
23. Mertoglu, M.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Wieland, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3601-3614.
24. Levesque, G.; Arsène, P.; Fanneau-Bellenger, V.; Pham, T.-N. *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 400-406.
25. Thomas, D. B.; Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1436-1439.
26. Mitsukami, Y.; Donovan, M. S.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2248-2256.
27. Barsbay, M.; Güven, O.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L. *Polymer* **2009**, *50*, 973-982.
28. Sumerlin, B. S.; Donovan, M. S.; Mitsukami, Y.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6561-6564.
29. Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; Thomas, D. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5982-5987.

30. Morgan, S. E.; Jones, P.; Lamont, A. S.; Heidenreich, A.; McCormick, C. L. *Langmuir* **2006**, *23*, 230-240.
31. Yusa, S. I.; Shimada, Y.; Mitsukami, Y.; Yamamoto, T.; Morishima, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4208-4215.
32. Yusa, S. I.; Shimada, Y.; Mitsukami, Y.; Yamamoto, T.; Morishima, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7507-7513.
33. Kellum, M. G.; Smith, A. E.; York, S. K.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7033-7040.
34. Lokitz, B. S.; Stempka, J. E.; Li, Y.; York, A. W.; Goel, H. K.; Bishop, G. R. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 749-754.
35. Lokitz, B. S.; York, A. W.; Stempka, J. E.; Treat, N. D.; Li, Y.; Jarrett, W. L.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6473-6480.
36. Millard, P.-E.; Barner, L.; Reinhardt, J.; Buchmeiser, M. R.; Barner-Kowollik, C.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2010**, *51*, 4319-4328.
37. Millard, P.-E.; Barner, L.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Müller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 821-828.
38. Muthukrishnan, S.; Pan, E. H.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Lewis, D.; Barner, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2978-2980.
39. Taton, D.; Wilczewska, A.-Z.; Destarac, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1497-1503.
40. Ladavière, C.; Dorr, N.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5370-5372.
41. Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754-6756.
42. Ji, J.; Jia, L.; Yan, L.; Bangal, P. R. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2010**, *47*, 445-451.
43. Dietzsch, M.; Barz, M.; Schüler, T.; Klassen, S.; Schreiber, M.; Susewind, M.; Loges, N.; Lang, M.; Hellmann, N.; Fritz, M.; Fischer, K.; Theato, P.; Kühnle, A.; Schmidt, M.; Zentel, R.; Tremel, W. *Langmuir* **2013**, *29*, 3080-3088.
44. Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; McCormick, C. L. *Polymer* **2003**, *44*, 6761-6765.
45. Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
46. Hosseini Nejad, E.; Castignolles, P.; Gilbert, R. G.; Guillaneuf, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2277-2289.
47. Pelet, J. M.; Putnam, D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1494-1499.
48. Yang, C.; Cheng, Y. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1191-1201.
49. Blidi, I.; Geagea, R.; Coutelier, O.; Mazieres, S.; Violleau, F.; Destarac, M. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 609-612.
50. Mitsukami, Y.; Hashidzume, A.; Yusa, S.-i.; Morishima, Y.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Polymer* **2006**, *47*, 4333-4340.
51. Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Donovan, M. S.; McCormick, C. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1724-1734.
52. Wang, R.; Lowe, A. B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2468-2483.
53. Vasilieva, Y. A.; Thomas, D. B.; Scales, C. W.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2728-2737.
54. Scales, C. W.; Vasilieva, Y. A.; Convertine, A. J.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1846-1850.
55. Liu, G.; Shi, H.; Cui, Y.; Tong, J.; Zhao, Y.; Wang, D.; Cai, Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1176-1182.
56. Li, Y.; Lokitz, B. S.; McCormick, C. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5792-5795.
57. Paslay, L. C.; Abel, B. A.; Brown, T. D.; Koul, V.; Choudhary, V.; McCormick, C. L.; Morgan, S. E. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 2472-2482.
58. Xu, X.; Smith, A. E.; Kirkland, S. E.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8429-8435.
59. York, A. W.; Zhang, Y.; Holley, A. C.; Guo, Y.; Huang, F.; McCormick, C. L. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 936-943.
60. Smith, A. E.; Xu, X.; Kirkland-York, S. E.; Savin, D. A.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1210-1217.

61. Alidedeoglu, A. H.; York, A. W.; McCormick, C. L.; Morgan, S. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5405-5415.
62. Chai, W.; Zhang, Y.; Hou, Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1006-1013.
63. Destarac, M.; Guinaudeau, A.; Geagea, R.; Mazieres, S.; Van Gramberen, E.; Boutin, C.; Chadel, S.; Wilson, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5163-5171.
64. Donovan, M. S.; Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8663-8666.
65. Flores, J. D.; Xu, X.; Treat, N. J.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4941-4945.
66. Mertoglu, M.; Garnier, S. b.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Storsberg, J. *Polymer* **2005**, *46*, 7726-7740.
67. Yusa, S. I.; Fukuda, K.; Yamamoto, T.; Ishihara, K.; Morishima, Y. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 663-670.
68. Rodriguez-Emmenegger, C.; Schmidt, B. V. K. J.; Sedlakova, Z.; Šubr, V.; Alles, A. B.; Brynda, E.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 958-965.
69. Charleux, B.; D'Agosto, F.; Delaittre, G. *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *233*, 125-183.
70. Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6753-6765.
71. Cunningham, M. F. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 365-398.
72. Monteiro, M. J.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4939-4957.
73. Guyot, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108-109*, 3-22.
74. Pichot, C.; Daniel, J. C., *Les latex synthétiques. Elaboration, Propriétés, Applications.* Lavoisier: Paris, 2006.
75. Smith, W. V.; Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592-599.
76. Gilbert, G., *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach.* Academic Press: London, 1995.
77. Morton, M.; Kaizerman, S.; Altier, M. W. *Journal of Colloid Science* **1954**, *9*, 300-312.
78. Guyot, A.; Tauer, K., Polymerizable and Polymeric Surfactants. In *Reactions and Synthesis in Surfactants Systems*, Texter, J., Ed. Marcel Dekker: New York, 2001; Vol. 100, pp 547-576.
79. Guyot, A.; Tauer, K.; Asua, J. M.; Van ES, S.; Gauthier, C.; Hellgren, A. C.; Sherrington, D. C.; Montoya-Goni, A.; Sjoberg, M.; Sindt, O.; Vidal, F.; Unzue, M.; Schoonbrood, H.; Shipper, E.; Lacroix-Desmazes, P. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 57-66.
80. Riess, G.; Labbe, C. *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 401-435.
81. Guyot, A., Apport des tensioactifs réactifs. In *Les latex synthétiques. Elaborations, Propriétés, Applications*, Pichot, C.; Daniel, J. C., Eds. Lavoisier: Paris, 2006; pp 759-783.
82. Guyot, A.; Tauer, K. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, *111*, 43-65.
83. Nagamune, T.; Ueda, A.; Nagai, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 359-365.
84. Bertin, D.; Boutevin, B.; Tembou Nzudie, D.; Lacroix-Desmazes, P.; Kwak, J. Polymerization using a compound which is both an initiator and a surfactant. WO 2000042006, 2000.
85. Kwak, J.; Lacroix-Desmazes, P.; Robin, J. J.; Boutevin, B.; Torres, N. *Polymer* **2003**, *44*, 5119-5130.
86. Guyot, A. *Macromol. Symp.* **2002**, *179*, 105-132.
87. Gibanel, S.; Heroguez, V.; Forcada, J. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2819-2827.
88. Amalvy, J. I.; Unali, G. F.; Li, Y.; Granger-Bevan, S.; Armes, S. P.; Binks, B. P.; Rodrigues, J. A.; Whitby, C. P. *Langmuir* **2004**, *20*, 4345-4354.
89. Lascelles, S. F.; Malet, F.; Mayada, R.; Billingham, S.; Armes, S. P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2462-2471.
90. Vidal, F.; Guillot, J.; Guyot, A. *Polym. Adv. Technol.* **1995**, *6*, 473-479.
91. Wilkinson, T. S.; Boonstra, A.; Montoya-Goni, A.; van ES, S.; Monteiro, M. J.; German, A. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *237*, 21-27.
92. Bourgeat-Lami, E.; Guyot, A. *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 691-696.
93. Bourgeat-Lami, E.; Guyot, A. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 716-729.
94. Miyazaki, H.; Terada, K.; Sato, T.; Maruyama, H.; Okaya, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 2149-2157.
95. McLeary, J. B.; Klumperman, B. *Soft Matter* **2006**, *2*, 45-53.
96. Save, M.; Guillauneuf, Y.; Gilbert, R. G. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 693-711.

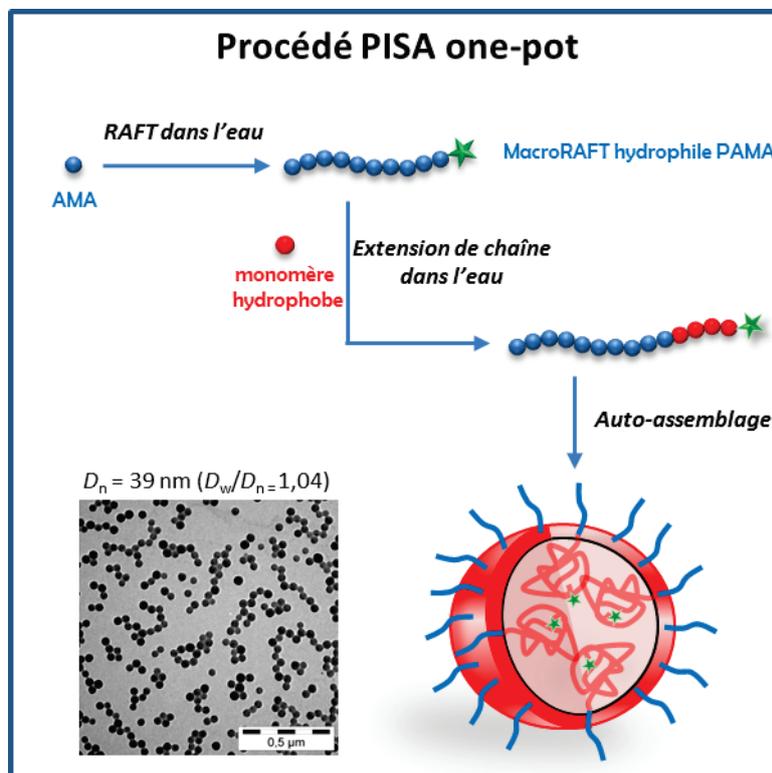
97. Zetterlund, P. B.; Kagawa, Y.; Okubo, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3747-3794.
98. Semsarilar, M.; Jones, E. R.; Blanzas, A.; Armes, S. P. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3378-3382.
99. Blanzas, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16581-16587.
100. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2191-2204.
101. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawket, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243-9245.
102. Bar-Nes, G.; Hall, R.; Sharma, V.; Gaborieau, M.; Lucas, D.; Castignolles, P.; Gilbert, R. G. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3149-3163.
103. Ganeva, D. E.; Sprong, E.; de Bruyn, H.; Warr, G. G.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6181-6189.
104. Bozovic-Vukik, J.; Manon, H. T.; Meuldijk, J.; Koning, C.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7132-7139.
105. Chen, Y.; Luo, W.; Wang, Y.; Sun, C.; Han, M.; Zhang, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 46-51.
106. Manguian, M.; Save, M.; Charleux, B. *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, *27*, 399-404.
107. Tichagwa, L.; Götz, C.; Tonge, M.; Sanderson, R. *Macromol. Symp.* **2003**, *193*, 251-260.
108. Martins dos Santos, A.; Pohn, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1325-1332.
109. Bernard, J.; Save, M.; Arathoon, B.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2845-2857.
110. Ji, J.; Yan, L.; Xie, D. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3098-3107.
111. Rieger, J.; Stoffelbach, F.; Bui, C.; Alaimo, D.; Jérôme, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065-4068.
112. Rieger, J.; Osterwinter, G.; Bui, C.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5518-5525.
113. Rieger, J.; Zhang, W.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6302-6310.
114. Ting, S. R. S.; Min, E. H.; Zetterlund, P. B.; Stenzel, M. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5211-5221.
115. Xu, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Sun, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2484-2498.
116. Wang, X.; Luo, Y.; Li, B.; Zhu, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6414-6421.
117. Luo, Y.; Wang, X.; Zhu, Y.; Li, B.-G.; Zhu, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7472-7481.
118. Wei, R.; Luo, Y.; Xu, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2980-2989.
119. Chenal, M.; Bouteiller, L.; Rieger, J. *Polym. Chem* **2013**, *4*, 752-762.
120. Boissé, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M.-H.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1950-1952.
121. Boissé, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3346-3354.
122. Zhang, X.; Boissé, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 4149-4158.
123. Zhang, W. Thèse. Université Lyon 1, Lyon, 2013.
124. Chaduc, I.; Zhang, W.; Rieger, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1270-1276.
125. Chaduc, I.; Crepet, A.; Boyron, O.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6013-6023.
126. Chaduc, I.; Girod, M.; Antoine, R.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5881-5893.
127. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584-7593.
128. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P.-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, *54*, 2011-2019.
129. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4075-4084.
130. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2197-2205.

131. Manguian, M.; Save, M.; Charleux, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 399-404.
132. Tichagwa, L.; Götz, C.; Tonge, M.; Sanderson, R.; Pasch, H. *Macromol. Symp.* **2003**, *193*, 251-260.
133. Dos Santos, A. M.; Pohn, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1325-1332.
134. Bernard, J.; Save, M.; Arathoon, B.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2845-2857.
135. Ji, J.; Yan, L.; Xie, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3098-3107.
136. Brusseau, S.; Belleney, J.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Polym. Chem* **2010**, *1*, 720-729.
137. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Chamignon, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5590-5598.
138. Delaittre, G.; Dire, C.; Rieger, J.; Puteaux, J.-L.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2009**, 2887-2889.
139. Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2005**, 614-616.
140. Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Soft Matter* **2006**, *2*, 223-231.
141. Delaittre, G.; Save, M.; Charleux, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1528-1533.
142. Dire, C.; Magnet, S. p.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, *42*, 95-103.
143. Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B. *ACS Macro Letters*, 47-51.
144. Okubo, M.; Sugihara, Y.; Kitayama, Y.; Kagawa, Y.; Minami, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1979-1984.
145. Kitayama, Y.; Chaiyasat, A.; Minami, H.; Okubo, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7465-7471.
146. Kitayama, Y.; Chaiyasat, A.; Okubo, M. *Macromol. Symp.* **2010**, *288*, 25-32.
147. Kitayama, Y.; Moribe, H.; Minami, H.; Okubo, M. *Polymer* **2011**, *52*, 2729-2734.
148. Moribe, H.; Kitayama, Y.; Suzuki, T.; Okubo, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 263-268.
149. Kitayama, Y.; Kishida, K.; Okubo, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *51*, 716-723.
150. Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1255-1260.
151. Lemarchand, C.; Gref, R.; Couvreur, P. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *58*, 327-341.
152. Mizrahy, S.; Peer, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2623-2640.
153. Fournier, C.; Leonard, M.; Dellacherie, E.; Chikhi, M.; Hommel, H.; Legrand, A. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *198*, 27-33.
154. Fournier, C.; Leonard, M.; Le Coq-Leonard, I.; Dellacherie, E. *Langmuir* **1995**, *11*, 2344-2347.
155. Chiewpattanakul, P.; Covis, R.; Vanderesse, R.; Thanomsub, B.; Marie, E.; Durand, A. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 959-967.
156. Laville, M.; Babin, J.; Londono, I.; Legros, M.; Nouvel, C.; Durand, A.; Vanderesse, R.; Leonard, M.; Six, J.-L. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *93*, 537-546.
157. Rouzes, C.; Gref, R.; Leonard, M.; De Sousa Delgado, A.; Dellacherie, E. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *50*, 557-565.
158. Rouzes, C.; Leonard, M.; Durand, A.; Dellacherie, E. *Colloids Surf., B* **2003**, *32*, 125-135.
159. Durand, A.; Marie, E.; Rotureau, E.; Leonard, M.; Dellacherie, E. *Langmuir* **2004**, *20*, 6956-6963.
160. Rotureau, E.; Raynaud, J.; Choquenot, B.; Marie, E.; Nouvel, C.; Six, J. L.; Dellacherie, E.; Durand, A. *Colloids Surf., A* **2008**, *331*, 84-90.
161. Marie, E.; Rotureau, E.; Dellacherie, E.; Durand, A. *Colloids Surf., A* **2007**, *308*, 25-32.
162. Wu, M.; Dellacherie, E.; Durand, A.; Marie, E. *Colloids Surf., B* **2009**, *69*, 141-146.
163. Kanjanathaworn, N.; Polpanich, D.; Jangpatarapongsa, K.; Tangboriboonrat, P. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97*, 52-58.
164. Chern, C.; Lee, C.; Tsai, Y. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 841-849.
165. Chern, C.; K., L. C.; Tsai, Y.; Ho, C. C. *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 427-433.
166. Chern, C.; K., L. C.; Tsai, Y. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 528-534.
167. Ladavière, C.; Averlant-Petit, M.-C.; Fabre, O.; Durand, A.; Dellacherie, E.; Marie, E. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 621-630.

168. Passirani, C.; Barratt, G.; Devissaguet, J.-P.; Labarre, D. *Life Sci.* **1998**, *62*, 775-785.
169. Passirani, C.; Barratt, G.; Devissaguet, J.-P.; Labarre, D. *Pharm. Res.* **1998**, *15*, 1046-1050.
170. Chauvierre, C.; Labarre, D.; Couvreur, P.; Vauthier, C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6018-6027.
171. Chauvierre, C.; Labarre, D.; Couvreur, P.; Vauthier, C. *Pharm. Res.* **2003**, *20*, 1786-1793.
172. Chauvierre, C.; Vauthier, C.; Labarre, D.; Hommel, H. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 1016-1025.
173. Labarre, D.; Vauthier, C.; Chauvierre, C.; Petri, B.; Müller, R.; Chehimi, M. M. *Biomaterials* **2005**, *26*, 5075-5084.
174. Bertholon, I.; Lesieur, S.; Labarre, D.; Besnard, M.; Vauthier, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3559-3567.
175. Bravo-Osuna, I.; Millotti, G.; Vauthier, C.; Ponchel, G. *Int. J. Pharm.* **2007**, *338*, 284-290.
176. Bravo-Osuna, I.; Ponchel, G.; Vauthier, C. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2007**, *30*, 143-154.
177. Bravo-Osuna, I.; Schmitz, T.; Bernkop-Schnürch, A.; Vauthier, C.; Ponchel, G. *Int. J. Pharm.* **2006**, *316*, 170-175.
178. Bravo-Osuna, I.; Vauthier, C.; Farabollini, A.; Palmieri, G. F.; Ponchel, G. *Biomaterials* **2007**, *28*, 2233-2243.
179. Mange, S.; Dever, C.; De Bruyn, H.; Gaborieau, M.; Castignolles, P.; Gilbert, R. G. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1816-1823.
180. Ting, S. R. S.; Nguyen, T. L. U.; Stenzel, M. H. *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 211-220.
181. Ladmiral, V.; Semsarilar, M.; Canton, I.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13574-13581.
182. Liu, D. Z.; Chen, W. P.; Lee, C. P.; Wu, S. L.; Wang, Y. C.; Chung, T. W. *J. Microencapsulation* **2004**, *21*, 643-652.
183. Acosta-Torres, L. S.; Barceló-Santana, F. H.; Álvarez-Gayosso, C. A.; Reyes-Gasga, J. J. *Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 3953-3960.

Chapitre II

Synthèse de particules de latex stabilisées par du poly(acide méthacrylique)



Sommaire

| | | |
|-------------|---|------------|
| II.1 | Introduction | 58 |
| II.2 | Polymérisation RAFT de l'acide méthacrylique dans l'eau | 59 |
| II.2.1 | Etat de l'art | 60 |
| II.2.2 | Effet du solvant de polymérisation..... | 61 |
| II.2.3 | Effet de la température | 64 |
| II.2.4 | Effet de la concentration en monomère..... | 66 |
| II.2.5 | Effet du pH..... | 68 |
| II.2.6 | Synthèse de PAMA de haute masse molaire..... | 74 |
| II.2.7 | Conclusion..... | 78 |
| II.3 | Polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT de PAMA..... | 78 |
| II.3.1 | Procédé one-pot..... | 79 |
| II.3.2 | Effet du pH..... | 81 |
| II.3.3 | Effet de la concentration en PAMA-CTPPA..... | 86 |
| II.3.4 | Effet de la masse molaire du PAMA-CTPPA | 90 |
| II.3.5 | Effet de la nature du monomère hydrophobe | 93 |
| II.3.6 | Synthèse de copolymères triblocs | 99 |
| II.4 | Conclusion..... | 101 |

II.1 Introduction

Depuis les travaux pionniers de Ferguson et al.,^{1, 2} le procédé RAFT en émulsion n'a cessé d'être amélioré.³ Alors que les premières expériences étaient conduites en présence d'agent RAFT de faible masse molaire ($\approx 600 \text{ g mol}^{-1}$) avec une alimentation continue du monomère hydrophobe (ABu), l'utilisation de macroRAFTs hydrophiles de masse molaire plus élevée (de l'ordre de 10^3 g mol^{-1}) et l'ajustement des conditions de polymérisation ont permis de mener des polymérisations en émulsion dans des conditions batch et d'obtenir un niveau de contrôle des masses molaires et de stabilité colloïdale équivalente. Les macroRAFTs hydrophiles étaient obtenus par polymérisation RAFT d'un monomère hydrophile dans des solvants organiques ou par modification chimique de polymères préformés. Puis une fois isolés et purifiés, ils étaient ajoutés dans le milieu de polymérisation. Au laboratoire, nous avons voulu aller plus loin dans l'optimisation du procédé. L'idée était de réaliser la synthèse de macroRAFTs hydrophiles par polymérisation RAFT dans l'eau d'un monomère hydrophile et de poursuivre directement avec la polymérisation RAFT en émulsion du monomère hydrophobe par simple addition de ce dernier dans le même réacteur (Figure II.1). Dans une telle stratégie, il est nécessaire d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation du monomère hydrophile et ce jusqu'à très haute conversion.

Pour mettre en place ce procédé, appelé one-pot, l'acide méthacrylique (AMA) a été choisi comme monomère hydrophile car sa polymérisation conduit à un polyélectrolyte couramment utilisé à l'échelle industrielle dont les propriétés en solution aqueuse peuvent être modifiées avec le pH et la force ionique. Le poly(acide méthacrylique) (PAMA) trouve ainsi des applications dans différents domaines tels que les hydrogels, les revêtements⁴ ou les systèmes de vectorisation de médicament.^{5, 6} Si des copolymères à base d'AMA et de MAPOE ont été utilisés avec succès au laboratoire dans cette stratégie one-pot,^{7, 8} la littérature ne fournit pas d'exemple d'utilisation du PAMA. Comme mentionné plus haut, il est nécessaire pour mettre en place cette stratégie de conduire la RAFT dans l'eau de l'AMA. De manière surprenante, la polymérisation RAFT dans l'eau de l'AMA n'a en fait jamais été décrite dans la littérature. L'objectif de ce chapitre est donc double. D'une part, il s'agit d'obtenir par polymérisation RAFT dans l'eau des macroRAFTs de PAMA bien définis pour des conversions quasi-totales en AMA. D'autre part, l'application du procédé one-pot à ce système doit conduire à la formation de particules auto-stabilisées constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis à base de PAMA.

Dans une première partie, nous mènerons une étude approfondie de la polymérisation RAFT de l'AMA dans l'eau afin de trouver les conditions optimales de synthèse du macroRAFT hydrophile. Puis nous appliquerons la stratégie one-pot à la synthèse de particules de latex stabilisées par du PAMA.

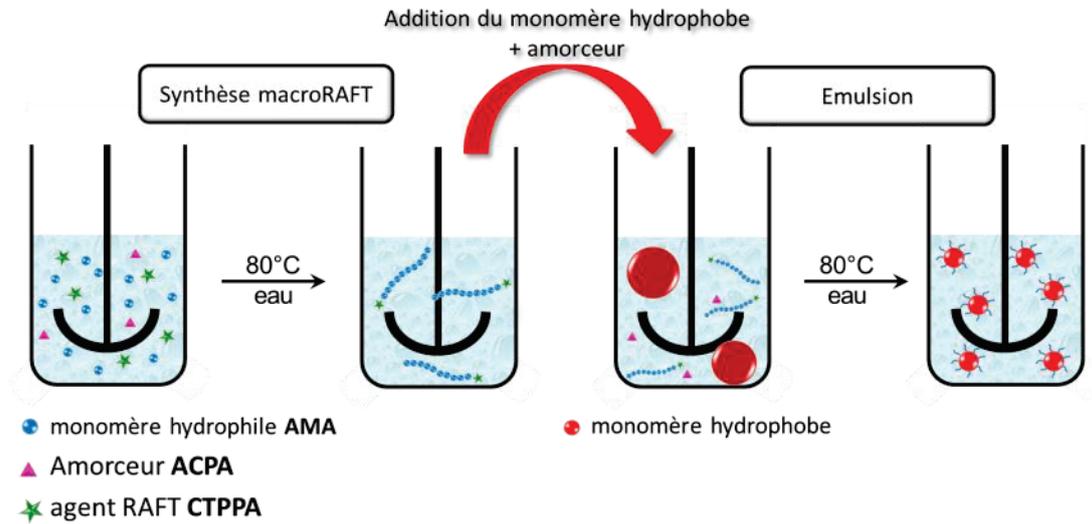


Figure II.1 : Représentation schématique de la synthèse de particules de latex résultant de l'assemblage *in situ* de copolymères à blocs amphiphiles par le procédé PISA one-pot.

II.2 Polymérisation RAFT de l'acide méthacrylique dans l'eau

Dans l'objectif de mettre en place un procédé one-pot de polymérisation en émulsion, une étude préalable sur la synthèse de macroRAFT PAMA-CTPPA par polymérisation RAFT dans l'eau a été entreprise. Bien que l'acide méthacrylique et le poly(acide méthacrylique) soient hydrosolubles, la polymérisation RAFT dans l'eau de l'AMA n'a jamais été décrite dans la littérature. Les réactions ont été conduites en présence de l'acide 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanylpentanoïque (CTPPA) comme agent RAFT et de l'acide 4,4-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA) comme amorceur hydrosoluble (Schéma II.1). Différents paramètres ont été explorés afin de trouver les conditions optimales de polymérisation.

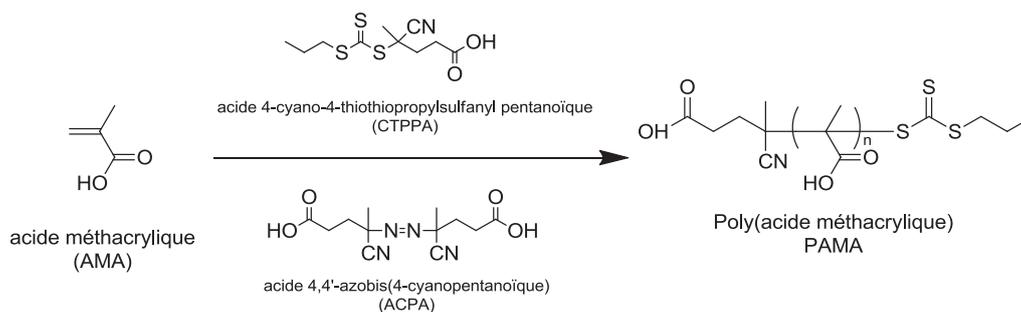


Schéma II.1 : Polymérisation RAFT de l'acide méthacrylique dans l'eau

II.2.1 Etat de l'art

Nous avons vu dans le chapitre I que peu d'articles portent sur la polymérisation RAFT de l'AMA (§ I.3.2.1). En effet, malgré les avancées faites dans le domaine de la PRC^{9, 10} un nombre limité d'articles décrivent la polymérisation de l'AMA par des techniques de PRC telles que la NMP, l'ATRP et la RAFT. La NMP n'est pas bien adaptée pour les dérivés méthacrylate. Ceci est principalement dû à la faible stabilité de la macroalcoxyamine et aux réactions secondaires durant la polymérisation. Néanmoins l'utilisation d'une alcoxyamine spécifique¹¹ ou d'un comonomère en faible quantité tel que le styrène¹²⁻¹⁴ ou l'acrylonitrile¹⁵, a permis de contrôler la polymérisation de méthacrylate. Cette dernière stratégie a été appliquée à la polymérisation de l'AMA en présence de styrène¹⁶ et de styrène sulfonate¹⁷ en solvant organique. Plus récemment, la polymérisation de l'AMA a été menée avec succès dans l'eau à pH acide en présence d'un faible pourcentage de styrène sulfonate.¹⁸ L'ATRP ne convient pas aux monomères acides du fait de la réaction de complexation entre le groupe carboxylique porté par le monomère et le métal de transition.^{19, 20} Cependant Armes et al. ont montré qu'il était possible de contrôler par cette technique la polymérisation du méthacrylate de sodium.²¹ La RAFT est applicable à une large gamme de monomères dont les acides et les dérivés méthacrylate.²² Quelques études seulement ont été réalisées sur la polymérisation RAFT de l'AMA. Chong et al. sont les premiers à rapporter la polymérisation de l'AMA dans le cadre de travaux sur la synthèse de copolymère à blocs par polymérisation RAFT.²³ Des copolymères bien définis de PMMA-*b*-PMAA et de poly(méthacrylate de benzyle)-*b*-poly(acide méthacrylique) ont été préparés dans le DMF avec un agent RAFT de type dithiobenzoate. Yang et al. ont par la suite travaillé sur l'homopolymérisation de l'AMA dans le méthanol en présence de l'agent RAFT dithiobenzoate de carboxylméthyle.²⁴ Ils ont montré que la polymérisation était contrôlée par une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion et des valeurs de la dispersité faible (<1,3). Cependant ils ont observé une décoloration du mélange réactionnel durant la polymérisation qu'ils ont attribué à la dégradation de la moitié dithioester de l'agent RAFT. Nejad et al. ont préparé des oligomères de PAMA dans le dioxane en

présence du 4-(acide cyanopentanoïque)-4-dithiobenzoate (CPADB) comme agent RAFT.²⁵ Comme dans l'étude précédente, l'agent RAFT s'est révélé instable et de l'acide dithiobenzoïque s'est formé durant la polymérisation. Cette dégradation n'est cependant pas spécifique à la polymérisation de l'AMA, elle a également été observée lors de la polymérisation de dérivés méthacrylate. Néanmoins, une fois le PAMA purifié, des copolymères à blocs (PAMA-*b*-PMMA) de faible dispersité ont pu être obtenus prouvant ainsi le caractère vivant du PAMA. Plus tard, Pelet et al. ont entrepris une étude plus approfondie sur la synthèse de PAMA de haute masse molaire.²⁶ La polymérisation a été conduite avec l'agent RAFT CPADB dans deux solvants différents : le méthanol et un mélange dioxane et eau (1/4 (v/v)). Un bon contrôle des masses molaires a été obtenu plus particulièrement dans le méthanol. Différents paramètres tels que la concentration en monomère, le rapport [MAA]/[CPADB] et le pH ont été variés. Pelet et al. ont dû ajouter du dioxane dans leur système pour solubiliser leur agent RAFT.²⁶ Les masses molaires obtenues évoluent linéairement avec la conversion mais les valeurs expérimentales dévient des valeurs théoriques. En outre, une augmentation importante de la viscosité a été observée en fin de polymérisation (90% de conversion) en plus d'un changement de couleur. Ceci a été attribué à la faible stabilité de l'agent RAFT dans ces conditions. Cette dégradation est d'autant plus importante que le pH augmente. Étonnement, bien que l'AMA soit soluble dans l'eau ainsi que le PAMA, la polymérisation RAFT dans l'eau n'a jamais été décrite.

Dans notre étude, un trithiocarbonate, le CTPPA, a été utilisé pour réaliser nos expériences dans l'eau. Il est bien connu que ce type d'agent RAFT est moins sensible à l'hydrolyse que les dithiobenzoates.²⁷ ²⁸ Il est à noter que le CTPPA n'est pas soluble dans l'eau à pH acide, mais il est soluble dans le monomère. Dans toutes les expériences le CTPPA ainsi que l'ACPA ont été au préalable dissous dans le monomère avec un minimum d'eau puis le restant d'eau a été ajouté à la solution. A l'état initial, le mélange réactionnel n'est pas homogène, des gouttelettes de phase organique sont dispersées dans l'eau surtout pour de faibles concentrations en monomère. Une fois chauffée, la suspension devient homogène mais reste trouble puis devient limpide une fois que la polymérisation a démarré.

II.2.2 Effet du solvant de polymérisation

L'objectif de cette première étude est de déterminer l'impact de l'utilisation de l'eau sur le contrôle de la polymérisation par une comparaison avec des polymérisations menées dans des solvants organiques qui ont déjà été utilisés dans la littérature (§II.2.1). Une première série d'expériences a été réalisée à 70 °C avec une concentration en AMA de 4,6 mol L⁻¹ dans trois solvants différents : le méthanol (NZ-127), l'eau (11-IC69) et le dioxane (11-IC79) (Tableau II.1). Des cinétiques de polymérisation très différentes ont été obtenues (Figure II.2). Dans tous les cas, une période d'inhibition a été

observée. Le monomère et l'amorceur n'étant pas purifiés avant leurs utilisations, celle-ci peut être due à la présence d'inhibiteurs. La vitesse de polymérisation augmente dans l'ordre méthanol < dioxane < eau. De plus une conversion complète est atteinte en moins de 7h dans l'eau, alors que les conversions sont seulement de 59% et 91% après 7h dans le méthanol et 6h dans le dioxane, respectivement. L'impact sur le contrôle des masses molaires est moins prononcé (Figure II.3). Quel que soit le solvant, une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion est observée. Cependant les masses molaires expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques surtout aux faibles conversions. La dispersité est légèrement plus faible dans l'eau ($\bar{D} = 1,16$) que dans le dioxane ($\bar{D} = 1,20$) et dans le méthanol ($\bar{D} = 1,27$).

Tableau II.1 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AMA dans différents solvants avec $[AMA]/[CTPPA] = 43$.

| Exp ^a | [AMA] (mol L ⁻¹) | Solvant | T (°C) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c |
|------------------|---------------------------------|------------------|-----------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|
| NZ-127 | 4,6 | méthanol | 70 | 59 | 7 | 3050 | 3330 | 1,27 |
| 11-IC69 | 4,6 | eau ^d | 70 | 100 | 5,5 | 4000 | 4665 | 1,16 |
| 11-IC79 | 4,6 | dioxane | 70 | 91 | 6 | 3680 | 3940 | 1,20 |
| 10-IC32 | 1,0 | eau ^d | 80 | 98 | 4 | 3930 | 4020 | 1,15 |
| 11-IC31 | 1,0 | dioxane | 80 | 47 | 6,5 | 2010 | 2580 | 1,24 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec $[CTPPA]/[ACPA] = 10$. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF, après méthylation des échantillons, à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^d Le pH est celui imposé par l'AMA (pH \approx 2).

Deux expériences supplémentaires ont été menées avec une concentration plus faible en AMA (1 mol L⁻¹) dans l'eau (10-IC32) et dans le dioxane (11-IC31) (Tableau II.1). Il est à noter que la concentration en amorceur est également plus faible dans ces expériences puisque les rapports $[AMA]/[CTPPA]$ et $[CTPPA]/[ACPA]$ ont été gradés constants. Afin de garder un temps de polymérisation raisonnable, la température a été augmentée à 80 °C. Dans ces nouvelles conditions la polymérisation dans le dioxane est très lente et une conversion de 47% est obtenue après 6,5h (Figure II.2). L'utilisation de l'eau permet au contraire d'obtenir 100% de conversion en 4h seulement. Dans les deux expériences, les masses molaires sont contrôlées (Figure II.3, Tableau II.1). Néanmoins une valeur de dispersité plus faible ($\bar{D} = 1,15$) et une meilleure adéquation entre la masse molaire théorique finale et la masse molaire expérimentale ont été obtenues dans le cas de l'eau (10-IC32).

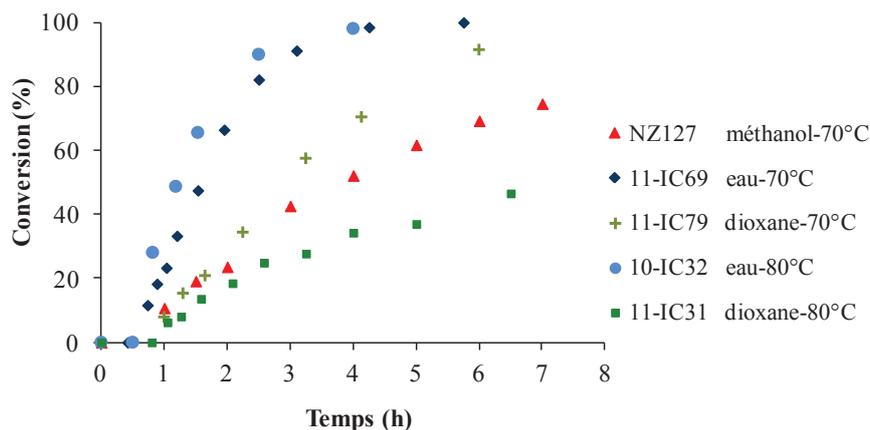


Figure II.2 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans différents solvants et à différentes températures. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 4,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $T = 70 \text{ °C}$, et $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ à $T = 80 \text{ °C}$.

Le choix du solvant a donc un impact limité sur le contrôle de la polymérisation, mais influe de façon considérable sur la cinétique de polymérisation de l'AMA. En effet, dans la littérature²⁹ il a été démontré que la constante de vitesse de propagation, k_p , dépendait du solvant en polymérisation radicalaire classique de l'AMA, ce qui peut paraître surprenant puisque k_p n'est généralement affectée que par la nature du monomère et par la température. Kuchta et al. ont étudié l'influence du solvant sur la vitesse de propagation à travers l'utilisation de trois solvants (l'eau, le méthanol et le diméthyle sulfoxyde) par polymérisation par laser pulsé.²⁹ Ils ont montré que la valeur de k_p dans l'eau était bien supérieure à celle obtenue dans le dioxane et dans le méthanol du fait d'une énergie d'activation plus faible. Cette différence vient du fait que les molécules d'AMA peuvent s'auto-associer via des liaisons hydrogène et également interagir avec les chaînes de PAMA en croissance et le solvant. Selon le solvant utilisé, l'AMA existe ainsi sous diverses formes de réactivités différentes. Dans les solvants organiques tels que le méthanol et le dioxane, les molécules de monomère ont tendance à davantage s'auto-associer que dans l'eau. Une énergie supplémentaire doit donc être fournie pour casser les liaisons hydrogène intramoléculaires.

Enfin, concernant la stabilité de l'agent RAFT dans l'eau, Pelet et al. avaient observé une décoloration du milieu réactionnel durant la polymérisation de l'AMA dans un mélange dioxane et eau (1:4 (v/v)).²⁶ Dans notre cas, aucun changement de couleur n'a été observé et les polymères obtenus sont bien définis. Le CTPPA présente une bonne stabilité dans ces conditions de synthèse.

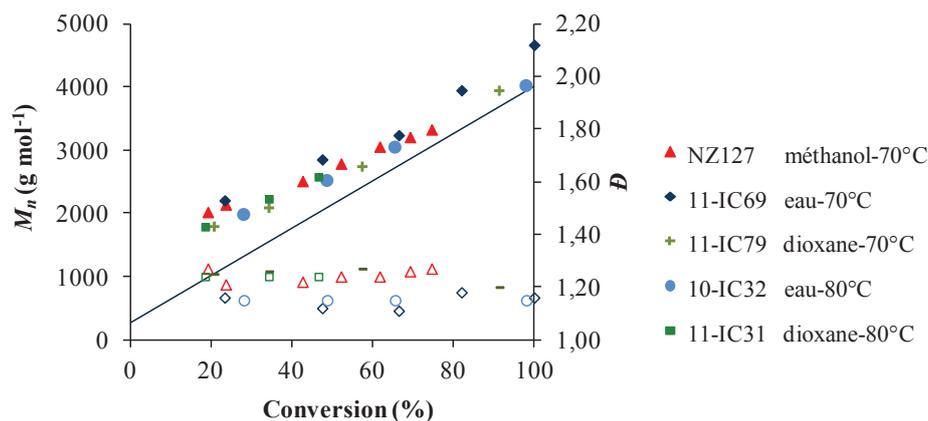


Figure II.3 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans différents solvants et à différentes températures. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 4,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $T = 70 \text{ °C}$, et $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ à $T = 80 \text{ °C}$.

L'utilisation de l'eau permet d'obtenir à la fois un meilleur contrôle des masses molaires et des cinétiques de polymérisations rapides avec des conversions totales. Pour montrer la robustesse de ce système, différents paramètres ont été variés tels que la température, la concentration en monomère, le pH et le rapport $[AMA]/[CTPPA]$.

II.2.3 Effet de la température

L'effet de la température a été étudié à travers deux expériences conduites à 70 °C et à 80 °C exactement dans les mêmes conditions (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AMA dans l'eau à $\text{pH} = 2,3$ à différentes températures avec $[AMA]/[CTPPA] = 43$.

| Exp ^a | T (°C) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | D^c |
|------------------|--------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------------|-------|
| 10-IC32 | 80 | 98 | 4 | 3930 | 4020 | 1,15 |
| 11-IC70 | 70 | 98 | 7 | 3930 | 4300 | 1,11 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec $[CTPPA]/[ACPA] = 10$ et $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et D ont été obtenues par CES dans THF, après méthylation des échantillons, à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA.

La polymérisation est plus rapide à 80 °C, mais une même période d'inhibition d'environ 30 min est observée dans les deux expériences (Figure II.4). En effet, en polymérisation radicalaire, la vitesse de polymérisation augmente avec la température du fait de l'augmentation du k_p et de la concentration en radicaux (à 69°C : $k_{d, ACPA} = 1,90 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $t_{1/2} = 9,9 \text{ h}$, à 80°C : $k_{d, ACPA} = 8,97 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $t_{1/2} = 2,1 \text{ h}^{30}$). Des conversions quasi-complètes sont atteintes dans les deux cas. Bien qu'une différence soit obtenue au niveau cinétique, le contrôle des masses molaires est identique (Figure II.5). Les dispersités sont faibles ($\leq 1,15$) et les masses molaires évoluent linéairement avec la conversion. Comme nous avons pu le voir précédemment les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques même si aux faibles conversions elles sont plus élevées que celles attendues. Ceci est probablement dû à la faible capacité du CTPPA à transférer.

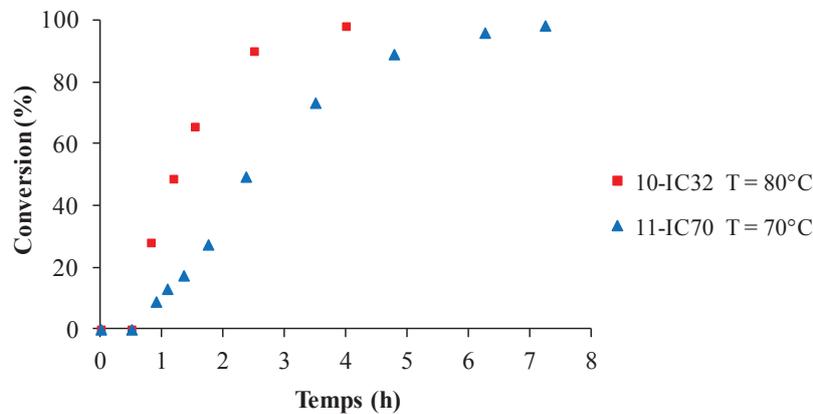


Figure II.4 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à différentes températures. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

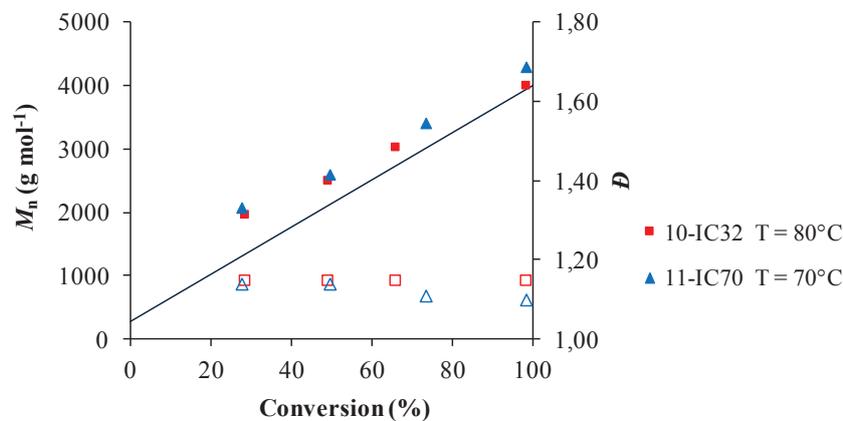


Figure II.5 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à différentes températures. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

II.2.4 Effet de la concentration en monomère

Par la suite, une étude a été entreprise sur l'effet de la concentration en monomère. Celle-ci a été variée de 1 mol L⁻¹ à 5,8 mol L⁻¹ (Tableau II.3).

Tableau II.3 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AMA dans l'eau à différentes concentrations en AMA avec [AMA]/[CTPPA] = 43.

| Exp ^a | [AMA] (g mol ⁻¹) | Conv ^b (%) | Temps (h) | M _{n,theo} (g mol ⁻¹) | M _n ^c (g mol ⁻¹) | D ^c |
|------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------|---|---|----------------|
| 10-IC10 | 5,8 | 100 | 4 | 4000 | 4760 | 1,19 |
| 11-IC69 | 4,6 | 100 | 5,5 | 4000 | 4665 | 1,16 |
| 10-IC17 | 2,8 | 99 | 5 | 3950 | 4510 | 1,17 |
| 11-IC70 | 1,0 | 98 | 7 | 3930 | 4300 | 1,11 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec [CTPPA]/[ACPA] = 10 à 70 °C, à 2,0 < pH < 2,3. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et D ont été obtenues par CES dans THF, après méthylation des échantillons, à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA.

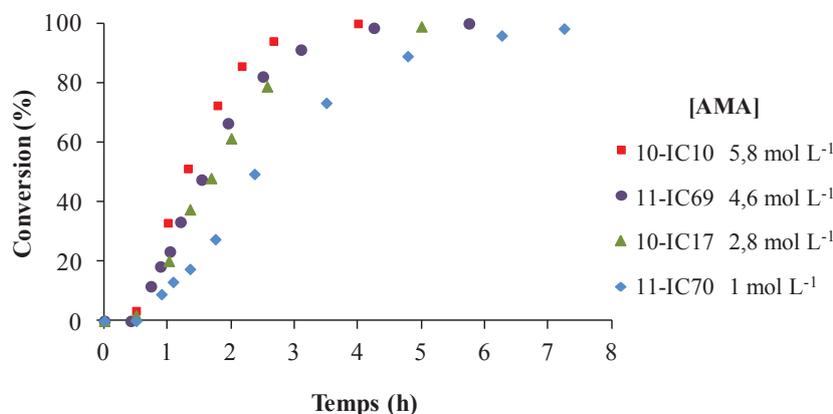


Figure II.6 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 70 °C à différentes concentration en AMA. [AMA]/[CTPPA] = 43, [CTPPA]/[ACPA] = 10.

Quelle que soit la concentration en AMA, la période d'inhibition reste inchangée, mais la polymérisation devient plus rapide lorsque la concentration en monomère est augmentée (Figure II.6). Cette tendance a également été observée par Pelet et al.²⁶ Dans chaque cas, des conversions quasi-totales sont obtenues. Un impact sur les masses molaires est également observé (Figure II.7). Des dispersités plus élevées sont obtenues lorsque la concentration en AMA est augmentée. De plus les

valeurs des masses molaires finales sont plus élevées que celles obtenues à faible concentration (1 mol L⁻¹) et un écart plus important aux valeurs théoriques est obtenu. Ces différences peuvent être imputées à l'augmentation de la viscosité en fin de polymérisation.

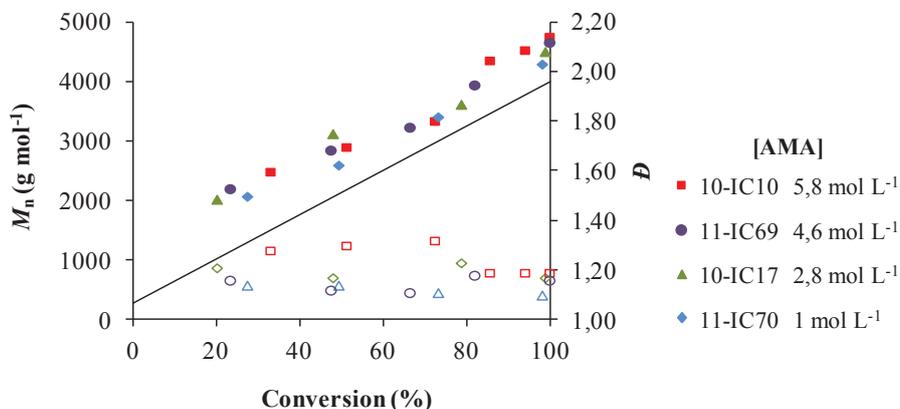


Figure II.7 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à différentes concentrations. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. AMA, $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$.

La vitesse de polymérisation dépend de la concentration en monomère, de la concentration en radicaux et du k_p ($V_p = k_p [M] [P^*]$). Une augmentation de la concentration en monomère induit donc une augmentation de la vitesse de polymérisation. De plus, dans cette série d'expériences, les mêmes masses molaires ont été visées (4000 g mol⁻¹ c.à.d. $[AMA]/[CTPPA] = 43$) et un rapport $[CTPPA]/[ACPA]$ de 10 a été utilisé. La concentration en amorceur n'est donc pas constante, elle augmente avec la concentration en monomère.

Par ailleurs, l'influence de la concentration en monomère sur les cinétiques de polymérisation radicalaire classique de l'AMA dans l'eau a été étudiée par polymérisation par laser pulsé par Lacik et al.³¹⁻³³ Ils ont montré que la valeur de k_p diminuait d'environ un ordre de grandeur entre des concentrations en AMA de 1 et 100%. Cette diminution du k_p est liée à une variation du facteur pré-exponentiel d'Arrhenius $A(k_p)$. Les auteurs expliquent ce phénomène par la présence de liaisons hydrogène entre la structure de l'état de transition et le monomère. Ainsi dans un environnement riche en AMA, l'état de transition est davantage impacté et k_p diminue en conséquence. Plus précisément, dans la gamme de concentration étudiée, d'après les données de Lacik et al.^{31, 33} la valeur de k_p est divisée par 4 environ. Or dans notre cas, si on représente $\ln(1/(1-x))$ en fonction du temps, on observe une augmentation de la pente, qui n'est autre que le produit $k_p[P^*]$, avec la conversion (Figure II.8). L'augmentation du nombre de radicaux peut aisément compenser la chute de k_p observée par Lacik et al.^{31, 32} et induire une augmentation de la vitesse de polymérisation.

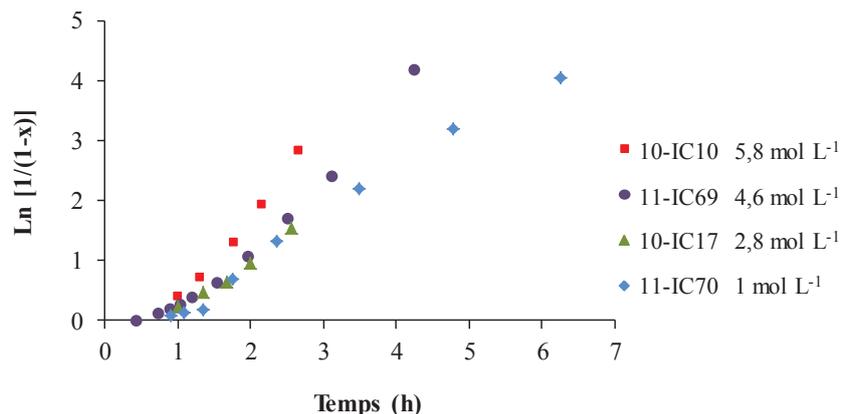


Figure II.8 : Evolution du $\ln(1/(1-x))$, où x est la conversion en AMA, en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 70 °C à différentes concentrations en AMA. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$.

En conclusion, la polymérisation de l'AMA dans l'eau est contrôlée sur une large gamme de concentration ce qui démontre la robustesse de notre système.

II.2.5 Effet du pH

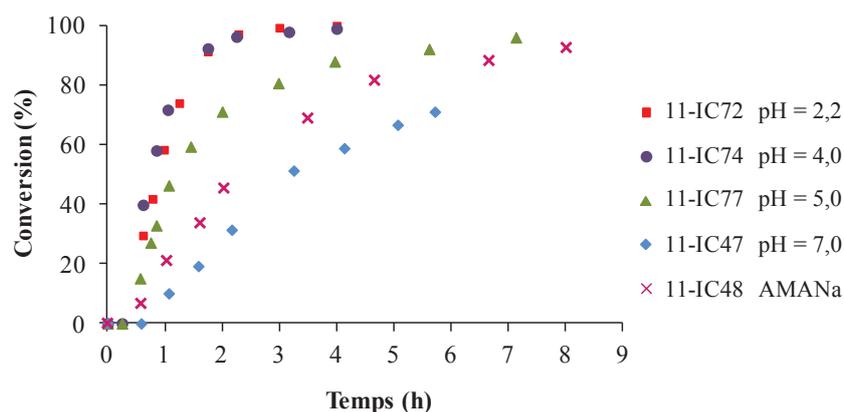
Les propriétés aqueuses de l'AMA et du PAMA changent en fonction du pH. En augmentant le pH, des espèces chargées se forment et peuvent impacter le contrôle de la polymérisation. Afin d'estimer l'effet du pH, quatre expériences ont été menées à pH = 2,2, 4,0, 5,0 et 7,0. Le pH 2,2 est le pH naturel de la solution.

Le pH a un impact considérable sur la cinétique de polymérisation (Figure II.9). Plus le pH est élevé, plus la polymérisation est lente. Des conversions complètes sont obtenues après 4h de réactions à pH = 2,2 et après 7h à pH = 5,0. A pH = 7,0 une conversion de 71% est seulement atteinte après 6 h. Comme pour l'effet de la concentration en AMA, cette tendance a déjà été observée par Lacik et al.³² qui rapportent une chute de 1 ordre de grandeur de k_p entre les états non ionisé et ionisé de l'AMA. Cette diminution de k_p est également attribuée à une diminution du facteur pré-exponentiel d'Arrhenius $A(k_p)$. Des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène entre l'état stationnaire et le monomère sont à l'origine de la variation de k_p lorsque la concentration en monomère est augmentée (II.2.4). Dans le cas présent, en plus de ce type d'interactions viennent s'ajouter des interactions électrostatiques.

Tableau II.4 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AMA dans l'eau à différents pH avec $[AMA]/[CTPPA] = 43$.

| Exp ^a | pH | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c |
|----------------------|-----|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|
| 11-IC72 | 2,2 | 100 | 4 | 4000 | 4440 | 1,15 |
| 11-IC74 ^d | 4,0 | 99 | 4 | 3960 | 4340 | 1,12 |
| 11-IC77 ^d | 5,0 | 96 | 7 | 3515 | 3850 | 1,47 |
| 11-IC47 ^d | 7,0 | 71 | 6 | 3600 | 2925 | 2,59 |
| 11-IC48 ^e | 6,8 | 88 | 6 | 3560 | 3192 | 2,78 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec $[CTPPA]/[ACPA] = 10$ et $[AMA] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 80 °C. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans THF, après méthylation des échantillons, à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^d Le pH a été ajusté par ajout de NaOH. ^e Cette expérience a été réalisée avec du méthacrylate de sodium.


 Figure II.9 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C à différents pH. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Le contrôle des masses molaires est dramatiquement affecté par le pH. Un bon contrôle est obtenu à pH = 2,2 et 4,0. L'évolution des masses molaires avec la conversion est linéaire et les dispersités sont faibles ($\mathcal{D} = 1,15$ et $1,12$) (Figure II.10 et Figure II.11). Pour des pHs supérieurs au pK_a de l'AMA ($pK_{a,AMA} = 4,36$ ³⁴), la situation change et une perte de contrôle apparaît. A pH = 5, la valeur de la dispersité commence à augmenter ($\mathcal{D} = 1,47$) et les valeurs expérimentales des masses molaires s'éloignent des valeurs théoriques (Figure II.10 et Figure II.11). A pH = 7, la polymérisation n'est plus contrôlée.

La présence d'AMA ionisé et non ionisé avec du PAMA partiellement ionisé rend le système très complexe. Divers paramètres interviennent : les interactions électrostatiques, la force ionique, l'équilibre électrochimique, les interactions hydrophobes.^{31, 32} Afin de simplifier le système, une expérience supplémentaire a été entreprise avec du méthacrylate de sodium comme monomère permettant ainsi de s'affranchir de l'ajout de NaOH. Le pH de la solution initiale est de 6,8. La polymérisation est lente comparée aux polymérisations menées à pH acide, mais néanmoins plus rapide que la polymérisation menée à pH = 7 (Figure II.9). Après 6h de réaction la conversion est de 88%. Comme dans le cas du pH =7, la polymérisation n'est plus contrôlée. La force ionique a donc une influence sur la cinétique de polymérisation, mais celle-ci est négligeable devant l'impact du pH.

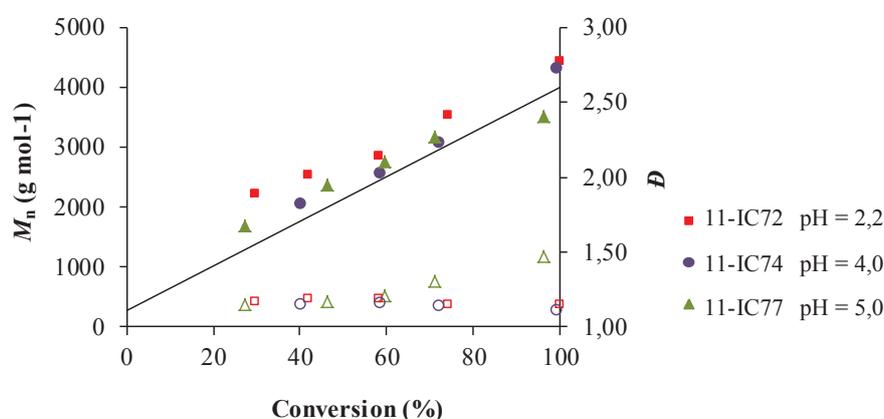


Figure II.10 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C à différents pH. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$.

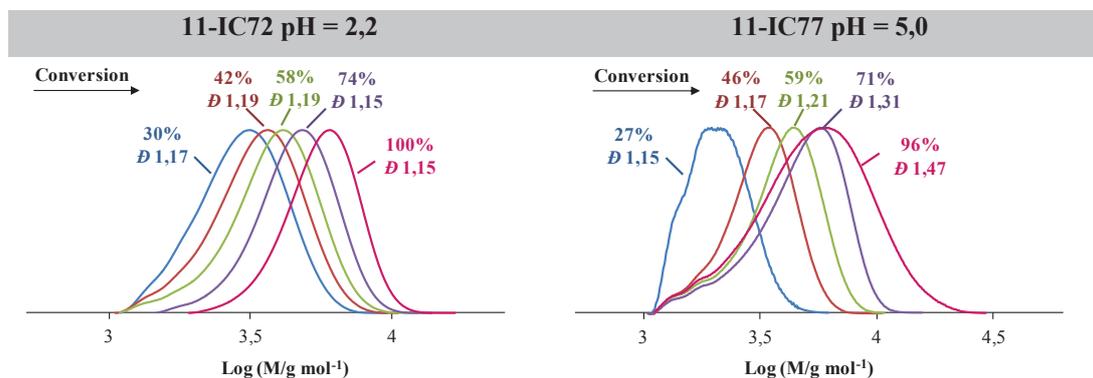


Figure II.11 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF (LiBr+TFA)) obtenus à l'issue de la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C à pH = 2,2 (11-IC72) et 5,0 (11-IC77). $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Il est difficile d'expliquer la perte de contrôle étant donné la complexité du système. Une première explication serait l'hydrolyse de l'agent RAFT et/ou de l'extrémité RAFT du PAMA durant la polymérisation bien que les trithiocarbonates soient connus pour être moins sensibles à l'hydrolyse que les dithiobenzoates.^{27, 28} La stabilité de l'extrémité trithiocarbonate de l'agent RAFT CTPPA à pH = 7 et à 80 °C a été étudié par analyse UV. Il est en effet possible de suivre dans le temps la dégradation potentielle de l'extrémité RAFT en regardant l'intensité du signal émis par la fonction thiocarbonylthio qui absorbe à une longueur d'onde de 310 nm. Après 6h, aucune diminution d'intensité d'absorbance n'a été observée, ce qui signifie que l'agent RAFT est stable à pH = 7. Une étude similaire a été réalisée sur une solution de macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,12$) à 80 °C, à pH = 3,5 et 8,0. A pH = 8, après 30 min, l'absorbance du macroRAFT à $\lambda = 310 \text{ nm}$ (correspondant au maximum d'absorbance de la fonction thiocarbonylthio) diminue de 36% signifiant ainsi que 36% des chaînes de macroRAFT ont perdu leur extrémité trithiocarbonate (Figure II.12). Après 6h, il ne reste plus que 14% de chaînes vivantes. A pH acide, une dégradation de l'extrémité RAFT a également été observée bien que bien plus lente. Après 5 heures, 75% des chaînes sont encore vivantes. Cette étude prouve donc que l'extrémité trithiocarbonate d'un PAMA peut se dégrader durant la polymérisation. Plus le pH est élevé, plus l'hydrolyse est rapide.

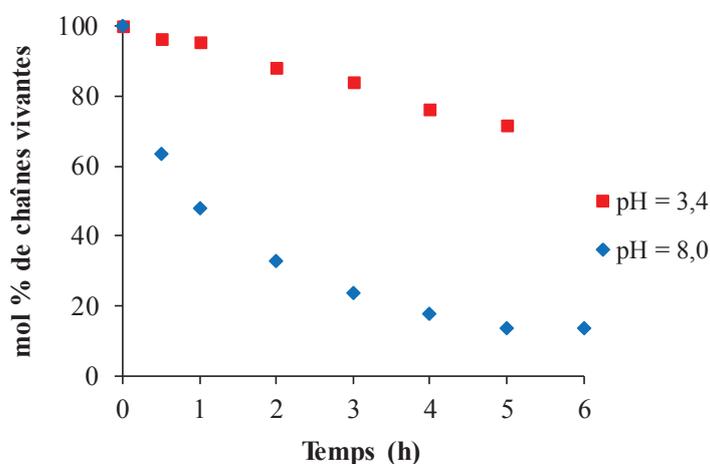


Figure II.12 : Evolutions du pourcentage de chaînes vivantes avec le temps dans une solution aqueuse de macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,12$) à 80 °C à pH= 3,4 et 8,0. $\lambda = 310 \text{ nm}$

Par ailleurs la littérature décrit un comportement singulier dans l'eau des chaînes de PAMA de masses molaires élevées ($M_n > 14\,000 \text{ g mol}^{-1}$).³⁵⁻³⁷ En effet, les chaînes de PAMA adoptent une conformation pelote à pH acide (groupe méthyle localisé à l'intérieur de la pelote) alors qu'à pH basique elles sont déployées dans l'eau sous forme de bâtonnet. Cette transition de conformation apparaît entre le pH = 4.0 et le pH = 6.0.³⁷ De telles modifications de conformation dans l'eau peuvent avoir des implications

dans l'accessibilité de la fonction trithiocarbonate et sa disponibilité vis-à-vis du processus d'addition-fragmentation. Afin de vérifier si de tels changements de conformation existent pour des PAMA de faibles masses molaires, une étude de fluorescence a été réalisée à différents pH en utilisant le Nile Red comme fluorochrome. Ses propriétés de fluorescences dépendent de la polarité du microenvironnement,³⁸⁻⁴⁰ une forte intensité de fluorescence étant ainsi observée en milieu hydrophobe comme par exemple le cœur d'une micelle.⁴¹ Lorsque la polarité du solvant augmente, le spectre d'émission du Nile Red est déplacé vers des longueurs d'onde plus élevées et son rendement quantique (efficacité lumineuse) diminue.⁴² Le spectre d'émission du Nile Red dilué à $2,1 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ dans une solution aqueuse de PAMA-CTPPA à 1,7 % en masse ([PAMA-CTPPA] = $2,1 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹_{eau}) a été enregistré à différents pH (Figure II.13.a). Un déplacement du pic du spectre d'émission du Nile Red vers des longueurs d'onde plus élevées est observé avec l'augmentation du pH, de 628 nm à pH = 2,9 à 662 nm à pH = 11. De plus, lorsque le pH atteint la valeur d'environ 5,5, l'intensité d'émission de fluorescence diminue brutalement (Figure II.13.b). La Figure II.13.c représente le déplacement de Stokes, qui est l'écart entre la position du maximum de la première bande d'absorption et celle du maximum du spectre de fluorescence, en fonction du pH. Une augmentation du déplacement de Stokes est observée aux alentours du pH = 5,5.

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{1}{\lambda_a} - \frac{1}{\lambda_f} \quad (\text{Equation II.1})$$

où $\left\{ \begin{array}{l} \Delta\bar{\nu} \text{ est le déplacement de Stokes} \\ \lambda_a \text{ et } \lambda_f \text{ sont respectivement les longueurs d'onde d'absorption et d'émission} \\ \bar{\nu}_a \text{ et } \bar{\nu}_f \text{ sont respectivement les nombres d'onde d'absorption et d'émission} \end{array} \right.$

Ces résultats montrent qu'il y a un changement de conformation autour du pH = 5,5, indiquant que le Nile Red passe d'un environnement moins polaire à un environnement plus polaire. Le déplacement de Stokes peut être relié au paramètre de polarité de Lippert-Mataga Δf (Equation II.2)^{43, 44} :

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{Equation II.2})$$

où $\left\{ \begin{array}{l} \Delta f \text{ est le paramètre de polarité de Lippert-Mataga} \\ \varepsilon \text{ est la constante diélectrique du solvant} \\ n \text{ est l'indice de réfraction du solvant} \end{array} \right.$

La constante diélectrique ϵ est de 78,3 pour l'eau et 1,33 pour l'AMA et l'indice de réfraction est d'environ 10 pour l'eau et d'environ 1,45 pour l'AMA.⁴⁵ Considérant qu'à pH 11, le déplacement de Stokes observé (c.à.d $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) est représentatif du Nile Red complètement solvato par l'eau, le déplacement de Stokes attendu du Nile Red solvato par le PAMA serait: $\Delta\nu_{PMAA} = \frac{\Delta f_{PMAA}}{\Delta f_{water}} \times \Delta\nu_{water} \approx 2,55 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec le déplacement de Stokes expérimental de $2,74 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ observé à pH 2,9. Ces résultats suggèrent qu'à faible pH le Nile Red est principalement solvato par le PAMA en raison de sa structure pelote, tandis que les molécules de Nile Red sont libérées dans l'eau à pH élevé en raison du changement de conformation des chaînes de PAMA. Il est important de mentionner que la fluorescence du Nile Red n'est pas affectée dans la gamme de pH compris entre 4,5 et 8,5.^{40, 46} Cependant les intensités de fluorescence sont les plus élevées dans nos expériences pour des pH plus bas que 5, ce qui signifie que le Nile Red n'est pas sous sa forme protonée (qui n'est pas fluorescente⁴⁷) et qu'il se trouve donc bien dans un environnement hydrophobe.

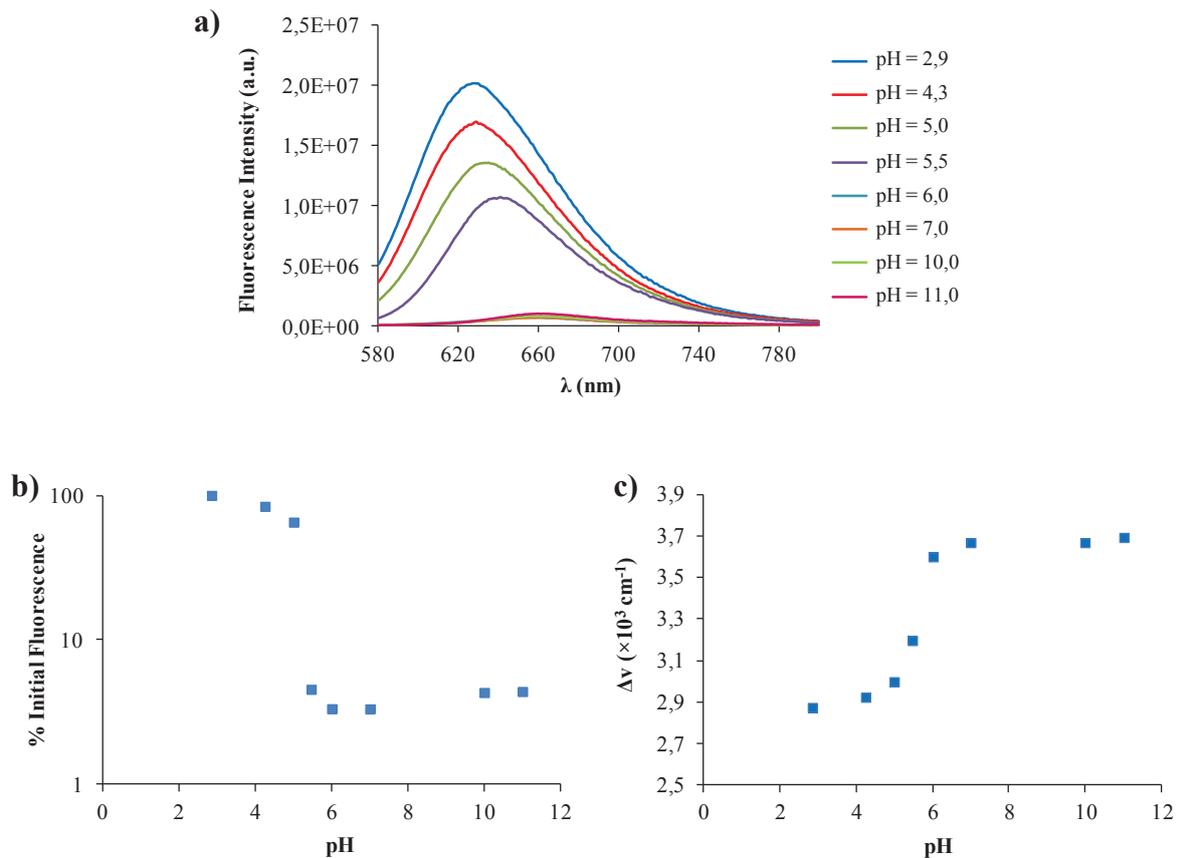


Figure II.13 : (a) Spectre d'émission de fluorescence du Nile Red à différents pH, (b) intensité relative de fluorescence et (c) déplacement de Stokes du Nile Red à $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ dans une solution aqueuse de PAMA-CTPPA à 1,7 % en masse en fonction du pH. La longueur d'excitation est de 532 nm.

II.2.6 Synthèse de PAMA de haute masse molaire

Bien que dans ce projet nous soyons davantage intéressés par les PAMA de faible masse molaire, nous avons voulu tester l'efficacité de notre système dans la synthèse de PAMA de hautes masses molaires en profitant des bienfaits de l'eau comme solvant.

Une première série d'expériences a été menée en variant le rapport $[AMA]/[CTPPA]$ et en gardant constant le rapport $[CTPPA]/[ACPA]$ ainsi que la concentration d'AMA (Tableau II.5). Différentes masses molaires comprises entre 4000 et 100000 g mol^{-1} ont ainsi été visées.

Tableau II.5 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AMA dans l'eau pour différents rapports $[AMA]/[CTPPA]$.

| Exp ^a | $[AMA]/[CTPPA]$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol^{-1}) | M_n^c (g mol^{-1}) | D^c |
|------------------|-----------------|--------------------------|--------------|---|------------------------------------|-------|
| 10-IC32 | 43 | 98 | 4 | 3930 | 4020 | 1,15 |
| 11-IC71 | 287 | 96 | 8 | 24040 | 24880 | 1,07 |
| 11-IC51 | 578 | 94 | 8 | 47220 | 42230 | 1,08 |
| 11-IC60 | 1158 | 77 | 8 | 76620 | 74410 | 1,11 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT à 80 °C. $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$ ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et D ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA.

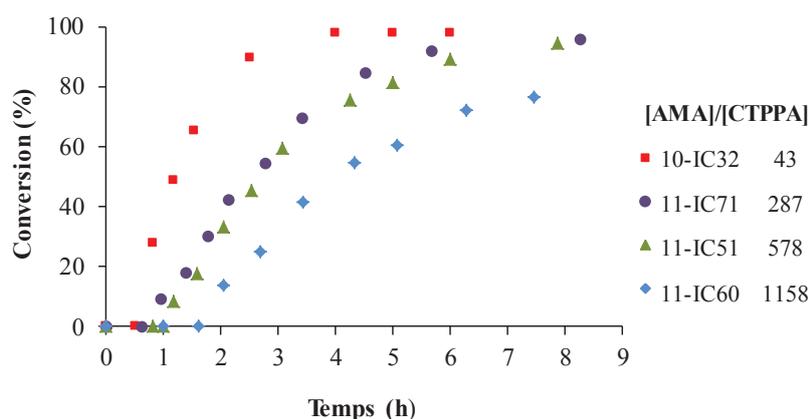


Figure II.14 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C pour différents rapports $[AMA]/[CTPPA]$. [CTPPA]/[ACPA] = 10, [AMA] = 1 mol L⁻¹.

L'augmentation du rapport $[AMA]/[CTPPA]$ entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation (Figure II.14). Après 4h de polymérisation, une conversion complète est atteinte dans le cas du rapport $[AMA]/[CTPPA] = 43$, alors qu'une conversion de 77% est seulement obtenue après 8h pour le rapport $[AMA]/[CTPPA]$ le plus élevé (1158). Ceci peut être relié à la diminution de la concentration en amorceur, le rapport $[CTPPA]/[ACPA]$ étant gardé constant dans ces quatre expériences. En outre une augmentation de la période d'inhibition (30 min pour $[AMA]/[CTPPA] = 43$ et 90 min pour $[AMA]/[CTPPA] = 1158$) est également observée. Ceci signifie que l'équilibre de la RAFT met plus de temps à se mettre en place (jusqu'à 20% de conversion)²².

Quel que soit le rapport $[AMA]/[CTPPA]$, l'évolution des masses molaires est linéaire avec la conversion et les valeurs de la dispersité restent inférieures à 1,15 (Figure II.15 et Figure II.16). Un bon accord entre les masses molaires expérimentales et théoriques est obtenu, soulignant le fait que les déviations observées dans nos précédentes expériences ($M_{n,theo} = 4000 \text{ g mol}^{-1}$), particulièrement à faibles conversions, étaient probablement dues à la faible capacité du CTPPA à transférer dans la polymérisation de l'AMA.

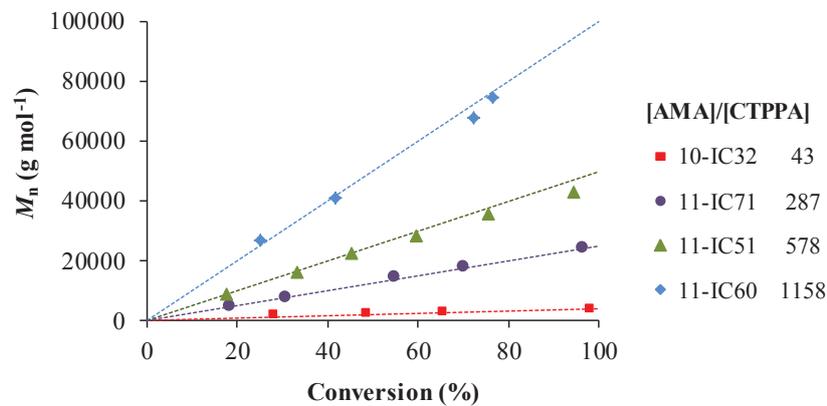


Figure II.15 : Evolution des masses molaires moyenne en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C pour différents rapports $[AMA]/[CTPPA]$. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

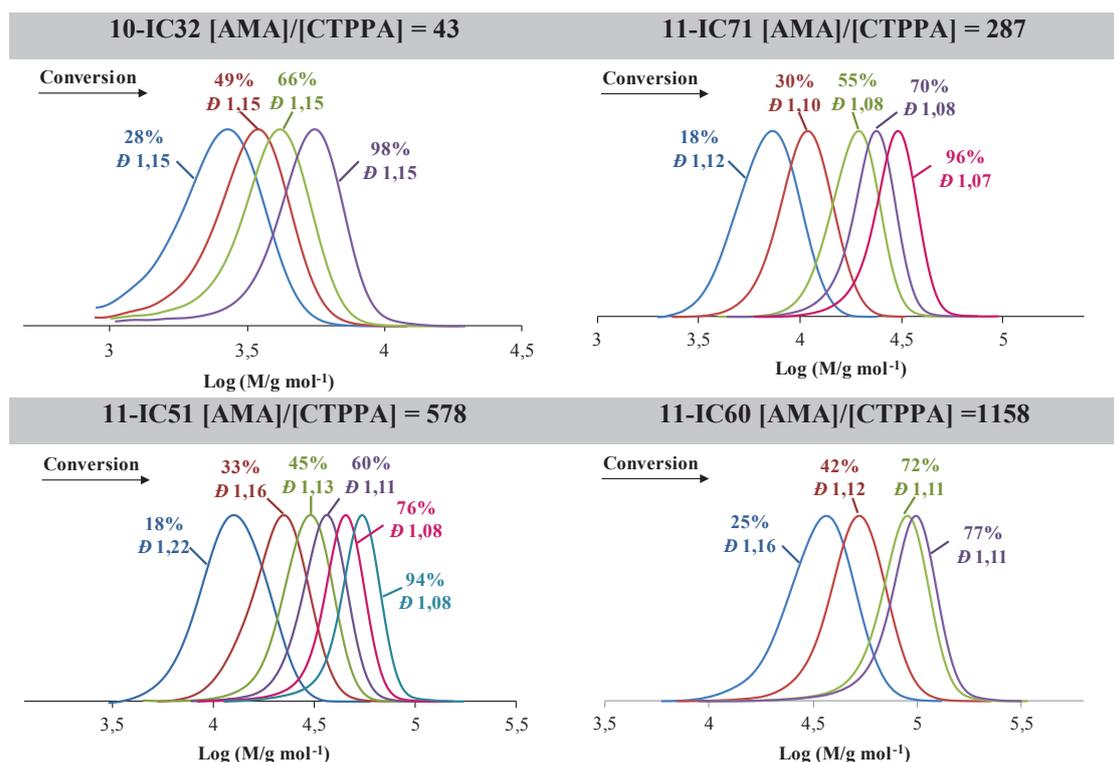


Figure II.16 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) obtenus à l'issue de la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C à pH = 2,2 pour différents rapports $[AMA]/[CTPPA]$. $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Notre système permet de préparer des PAMA de masses molaires élevées et de faible dispersité ($M_n = 74410 \text{ g mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,11$). Cependant, cette synthèse est lente. Après 8h de réaction, la conversion n'est que de 77%. Deux expériences supplémentaires ont été menées avec des concentrations plus élevées en amorceur afin d'augmenter la vitesse de polymérisation et d'atteindre une conversion complète en AMA (Tableau II.6). Les rapports $[CTPPA]/[ACPA]$ ont été ainsi diminués à 5 et 2,5.

Tableau II.6 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT du AMA dans l'eau pour différents rapports $[CTPPA]/[ACPA]$ avec $[AMA]/[CTPPA] = 1158$.

| Exp ^a | $[CTPPA]/[ACPA]$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c |
|------------------|------------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|
| 11-IC60 | 10 | 77 | 8 | 76620 | 74410 | 1,11 |
| 11-IC76 | 5 | 100 | 8 | 10000 | 92210 | 1,10 |
| 11-IC78 | 2,5 | 99 | 5 | 99000 | 82370 | 1,15 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT et $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ à 80 °C. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA.

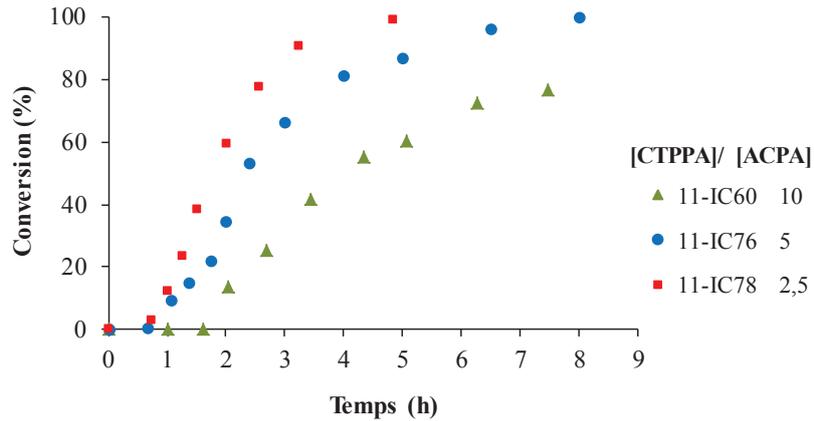


Figure II.17 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80°C pour différents rapports [CTPPA]/[ACPA]. [AMA]/[CTPPA] = 1158, [AMA] = 1 mol L⁻¹.

Comme attendu, les polymérisations sont beaucoup plus rapides (Figure II.17). Une conversion totale est atteinte en 8h dans l'expérience avec [CTPPA]/[ACPA] = 5 et une conversion de 99% en 5h seulement dans l'expérience avec [CTPPA]/[ACPA] = 2,5. Bien que la concentration en amorceur ait été augmentée, un bon contrôle de la croissance des chaînes est toujours observé ($\bar{D} < 1,15$) (Figure II.18). Ainsi des chaînes de PAMA de 92220 g mol⁻¹ de dispersité 1,10 ont été produites pour le rapport [CTPPA]/[ACPA] = 5.

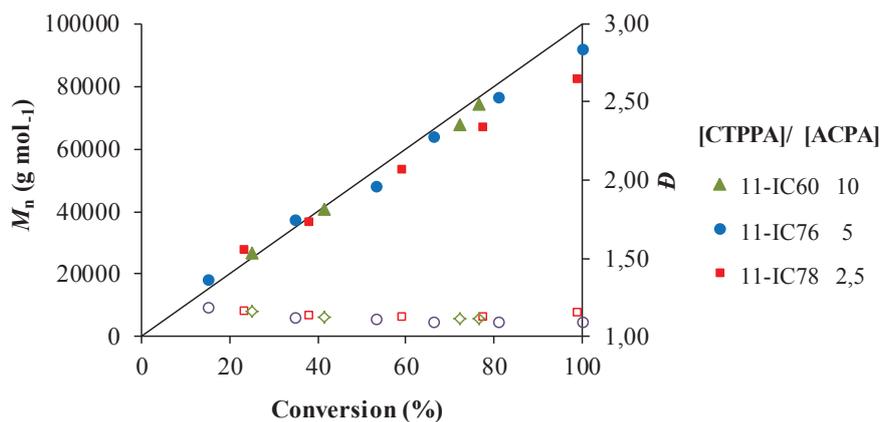


Figure II.18 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités \bar{D} (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AMA conduite dans l'eau à 80 °C avec [AMA]/[CTPPA] = 1158 pour différents rapports [CTPPA]/[ACPA]. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. [CTPPA]/[ACPA] = 10, [AMA] = 1 mol L⁻¹

II.2.7 Conclusion

La polymérisation RAFT de l'AMA dans l'eau a été conduite avec succès en présence du trithiocarbonate CTPPA comme agent RAFT et de l'ACPA comme amorceur. Des chaînes bien définies de PAMA ont été produites dans une large gamme de conditions. La spécificité de notre système réside dans le fait que le CTPPA ne soit pas soluble dans l'eau à pH acide, mais dans le monomère. Le milieu réactionnel est biphasique, des gouttelettes de monomère sont en suspension dans l'eau. Cependant, sous l'effet du chauffage, la solution devient homogène mais opaque pour ensuite devenir limpide dès les premiers instants de la polymérisation. Par comparaison à des solvants organiques, l'utilisation de l'eau permet d'obtenir à la fois un meilleur contrôle des masses molaires et des cinétiques de polymérisations rapides avec des conversions totales, répondant ainsi parfaitement aux exigences d'un procédé one-pot de polymérisation RAFT en émulsion. En outre, des PAMA de masses molaires élevées ont pu être produits avec des dispersités très faibles. Néanmoins, l'augmentation du pH au-dessus du pKa provoque une perte de contrôle de la polymérisation.

Dans la suite de cette étude, la polymérisation RAFT dans l'eau constituera la première étape du procédé one-pot de polymérisation en émulsion de monomères hydrophobes. Pour ne pas avoir à introduire de quantités importantes d'eau afin d'ajuster la concentration en AMA dans la seconde étape de polymérisation du monomère hydrophobe et pour optimiser le contrôle de la première, la polymérisation RAFT de l'AMA sera conduite dans les conditions suivantes : $[AMA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,2$, $[AMA]/[CTPPA] = 43$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, pendant 4h.

II.3 Polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT de PAMA

Dans cette partie nous allons mettre en œuvre la stratégie one-pot afin de produire des nanoparticules auto-stabilisées constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis à base de PAMA. Plusieurs paramètres tels que le pH, la masse molaire et la concentration du macroRAFT PAMA-CTPPA et la nature du bloc hydrophobe ont été étudiés. Un soin particulier a été apporté au contrôle des masses molaires des copolymères à blocs formés et à la stabilité colloïdale des objets finaux.

II.3.1 Procédé one-pot

Comme mentionné précédemment, le procédé one-pot consiste à préparer le macroRAFT de PAMA dans l'eau par polymérisation RAFT et à l'utiliser directement en polymérisation en émulsion par simple ajout du monomère hydrophobe dans le réacteur.

Une première expérience a été menée avec un PAMA-CTPPA de 4315 g mol^{-1} ($D = 1,12$) et du styrène en présence de l'ACPA. Nous avons choisi le styrène comme monomère hydrophobe car il s'agit d'un bon candidat pour l'efficacité de la RAFT et que des nanoparticules à base de PS sont très facilement observables par TEM à température ambiante. Le macroRAFT PAMA-CTPPA a d'abord été préparé par polymérisation RAFT dans l'eau à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ selon les conditions déterminées précédemment (II.2.7). En fin de polymérisation, une partie du milieu réactionnel a été prélevée et directement diluée avec des quantités requises d'eau et de styrène afin d'obtenir une concentration en styrène de 19,5% en masse et un rapport [styrène]/[PAMA] égal à 400. La mesure de la masse molaire moyenne en nombre du PAMA-CTPPA par CES n'étant pas connue au moment de lancer la seconde étape, la concentration en macroRAFT a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT en faisant l'hypothèse que tout l'agent RAFT a réagi lors de la première étape. Puis le rapport [styrène]/[PAMA], qui définit le degré de polymérisation du styrène, a été corrigé après analyse CES du macroRAFT. Ainsi dans cette expérience, le $DP_{n,theo}$ est en réalité de 432. L'ACPA a été ensuite ajouté après avoir été neutralisé avec NaHCO_3 ($[\text{PAMA-CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$) puis le milieu de polymérisation a été chauffé à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

La polymérisation est très rapide (Figure II.19.a.). Une conversion complète est obtenue en 1h30, après une période d'inhibition de moins de 40 min. Cette période d'inhibition correspond au temps nécessaire au bloc PS en croissance pour atteindre la longueur critique conduisant à la nucléation par auto-assemblage des chaînes de copolymères à blocs. Une fois la particule formée, la vitesse de polymérisation augmente brutalement du fait du confinement de la polymérisation au sein des domaines organiques formés par les blocs de PS en croissance et gonflés par le styrène résiduel. La polymérisation est contrôlée comme le prouvent l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion, la bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et théoriques, et les faibles dispersités ($D \leq 1,37$) (Figure II.19.b.). Cependant un élargissement du pic est observé en fin de polymérisation. Ceci est dû à des réactions de terminaison par recombinaison (Figure II.20.a). En outre le macroRAFT est consommé entièrement après 28% de conversion ce qui montre l'efficacité du réamorçage. Le latex obtenu est stable et des nanoparticules isométriques de petites tailles ($D_n = 39 \text{ nm}$, $D_w/D_n = 1,04$) sont observées par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure II.20.b). Ceci est parfaitement cohérent avec un mécanisme d'auto-assemblage des copolymères à blocs.

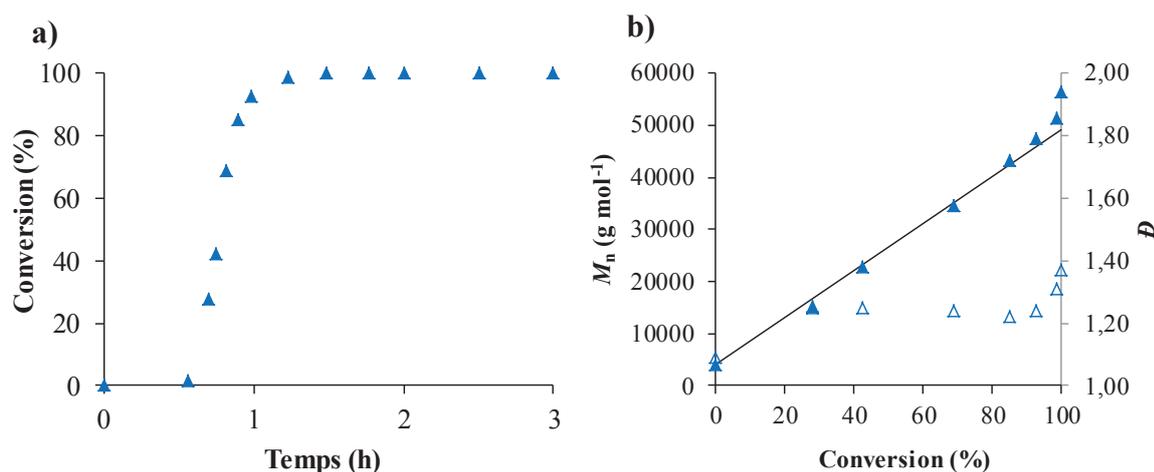


Figure II.19 : Evolution (a) de la conversion en fonction du temps, (b) des masses molaires moyennes en nombre M_n (symboles pleins) et de la dispersité \mathcal{D} (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$, $\mathcal{D} = 1,12$). $[\text{PAMA-CTPPA}] = 5,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{styrène}]/[\text{PAMA-CTPPA}] = 432$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, ACPA.

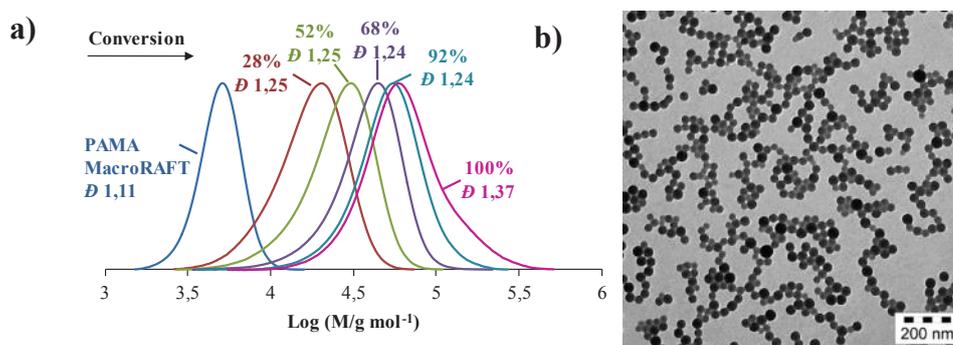


Figure II.20 : (a) Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et (b) cliché MET du latex final obtenu à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$, $\mathcal{D} = 1,12$) pour un rapport $[\text{styrène}]/[\text{macroRAFT}] = 432$, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

La stratégie one-pot a été appliquée avec succès à la polymérisation du styrène en présence d'un macroRAFT PAMA-CTPPA. Des nanoparticules de faibles diamètres stabilisées par le PAMA ont été produites sans ajout de tensioactif. De plus il s'agit d'un moyen efficace pour préparer des copolymères à blocs amphiphiles bien définis. En effet, la même synthèse conduite non plus dans l'eau mais dans le dioxane à partir d'un PAMA-CTPPA similaire est extrêmement lente, seuls 16% de conversion sont obtenus après 6h de polymérisation.

II.3.2 Effet du pH

Le PAMA étant un polyélectrolyte, il était intéressant d'étudier l'effet du pH sur la cinétique et le contrôle de la polymérisation du styrène en émulsion. L'expérience précédente a été conduite à pH = 3,4, qui est le pH naturel de l'émulsion. Un bon contrôle des masses molaires et de la stabilité colloïdale a été obtenu. Trois expériences supplémentaires ont été conduites à pH = 5,0, 6,5, et 8,0 dans les mêmes conditions et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus à pH = 3,4 (Tableau II.7).

Tableau II.7 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation du styrène en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA $M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$ ($\mathcal{D} = 1,11$) à différents pH

| Exp. ^a | pH ^b | Conv ^c (%) | Temps (h) | M_n^d (g mol^{-1}) | \mathcal{D}^d | D_n^e (nm) | D_w/D_n^e | N_p^f ($10^{18} \text{ L}_{\text{eau}}^{-1}$) | Coag ^g (wt%) |
|-------------------|-----------------|--------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|--|----------------------------|
| 11-IC186 | 3,4 | 100 | 2 | 56960 | 1,37 | 39 | 1,04 | 8,4 | 8,1 |
| 11-IC189 | 5,0 | 100 | 2,5 | 58130 | 1,47 | 26 | 1,25 | 28 | 4,1 |
| 11-IC187 | 6,5 | 68 | 22 | 125760 | 1,72 | 31 | 1,21 | 12 | 2,3 |
| 11-IC188 | 8,0 | 85 | 22 | 190840 | 2,21 | 43 | 1,40 | 5,4 | 3,2 |

^a Les expériences ont été menées à 80 °C avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène et 5,6 mol L⁻¹_{eau} de PAMA-CTPPA. [PAMA-CTPPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5. ^b Le pH a été ajusté par addition de NaOH dans le milieu excepté pour le pH = 3,4 qui est le pH naturel de l'émulsion à l'état initial. ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^d M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^e D_n et D_w/D_n ont été obtenus par MET. ^f Calculé à partir du diamètre moyen en nombre obtenu par MET. ^g Basé sur la masse totale de polymère et de macroRAFT.

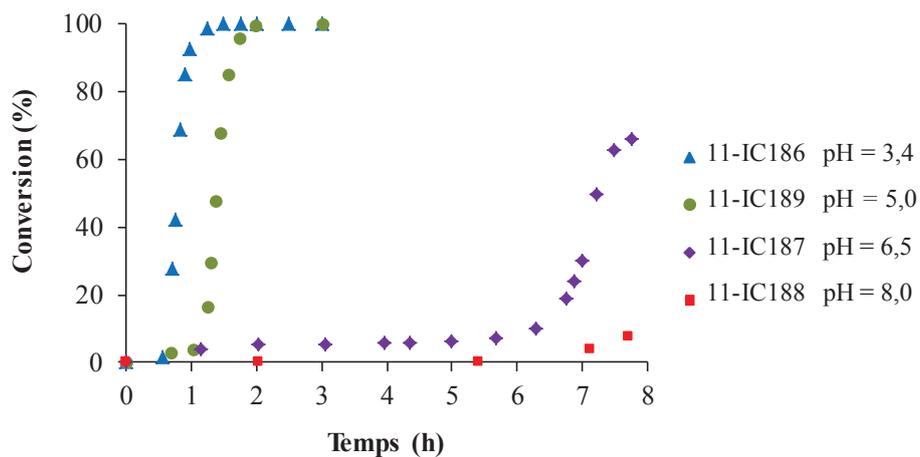


Figure II.21: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA de masse molaire 4315 g mol⁻¹ ($\mathcal{D} = 1,12$) à différents pH, pour un rapport [styrène]/[PAMA-CTPPA] = 432, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Plus le pH est élevé, plus la polymérisation est lente (Figure II.21). Les périodes d'inhibition augmentent considérablement avec le pH, surtout pour des $\text{pH} \geq 6,5$. Alors qu'à $\text{pH} = 3,4$ la période d'inhibition est d'environ 40 min, à $\text{pH} = 8,0$ elle atteint 7,5 h. Les polymérisations sont ainsi très rapides à pH acide, une conversion complète est atteinte en 2h pour le $\text{pH} = 3,4$ et en 2,5 h pour le $\text{pH} = 5,0$. Au contraire, les conversions sont limitées à 66% après 8h pour le $\text{pH} = 6,5$ et à seulement 8% pour le $\text{pH} = 8,0$. Après 22h de réaction, la conversion reste bien inférieure à 100% (68% pour le $\text{pH} = 6,5$ et 85 % pour le $\text{pH} = 8$).

Comme la cinétique, le contrôle de la polymérisation est fortement affecté par le pH (Figure II.22 et Figure II.23). Nous avons vu précédemment que la polymérisation était bien contrôlée à $\text{pH} = 3,4$ (Figure II.19.b et Figure II.20.a). La distribution des masses molaires étaient étroites ($\mathcal{D} \leq 1,37$), et le macroRAFT était consommé rapidement et entièrement. A $\text{pH} = 5,0$, la consommation du macroRAFT est plus lente et n'est plus totale (Figure II.23). En outre la valeur de la dispersité augmente ($\mathcal{D} \leq 1,47$). La situation devient plus dramatique à $\text{pH} = 6,5$. Après 22h de polymérisation (68% de conversion), une forte proportion de macroRAFT n'a pas réagi, la distribution des masses molaires est très large ($\mathcal{D} \leq 2,02$) et les valeurs des masses molaires expérimentales sont nettement supérieures aux valeurs théoriques (Tableau II.7). A $\text{pH} = 8,0$, l'impact sur le contrôle des masses molaires est encore plus prononcé.

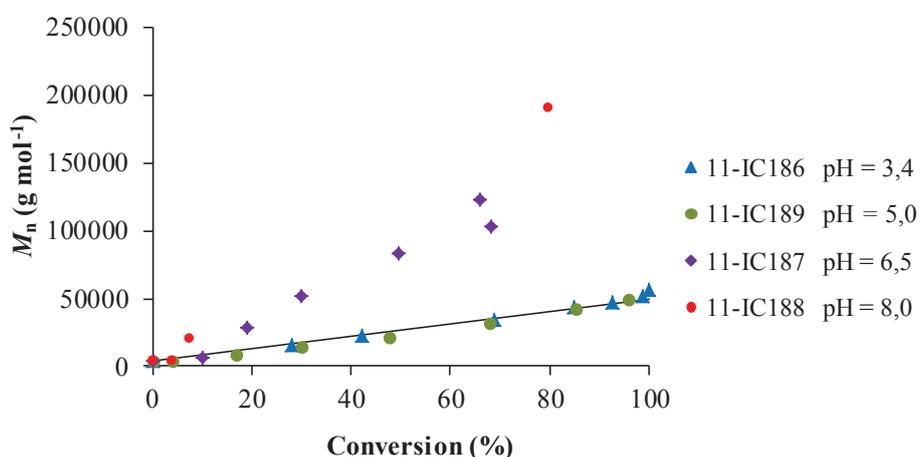


Figure II.22 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA de masse molaire théorique 4315 g mol^{-1} ($\mathcal{D} = 1,12$) à différents pH, pour un rapport $[\text{styrène}]/[\text{PAMA-CTPPA}] = 432$, à 80°C et amorcée par l'ACPA. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

L'effet du pH est également visible au niveau des caractéristiques colloïdales des latex. Dans chaque cas, un latex stable est obtenu, bien qu'il y ait formation d'une faible quantité de coagulum (max 8%). Une meilleure stabilité du latex est cependant observée en présence de macroRAFTs chargés (pH > 5,0). Les clichés MET révèlent une augmentation de la taille et de la dispersité en taille des particules avec le pH (Figure II.23). Des particules isométriques sont obtenues uniquement à pH = 3,4.

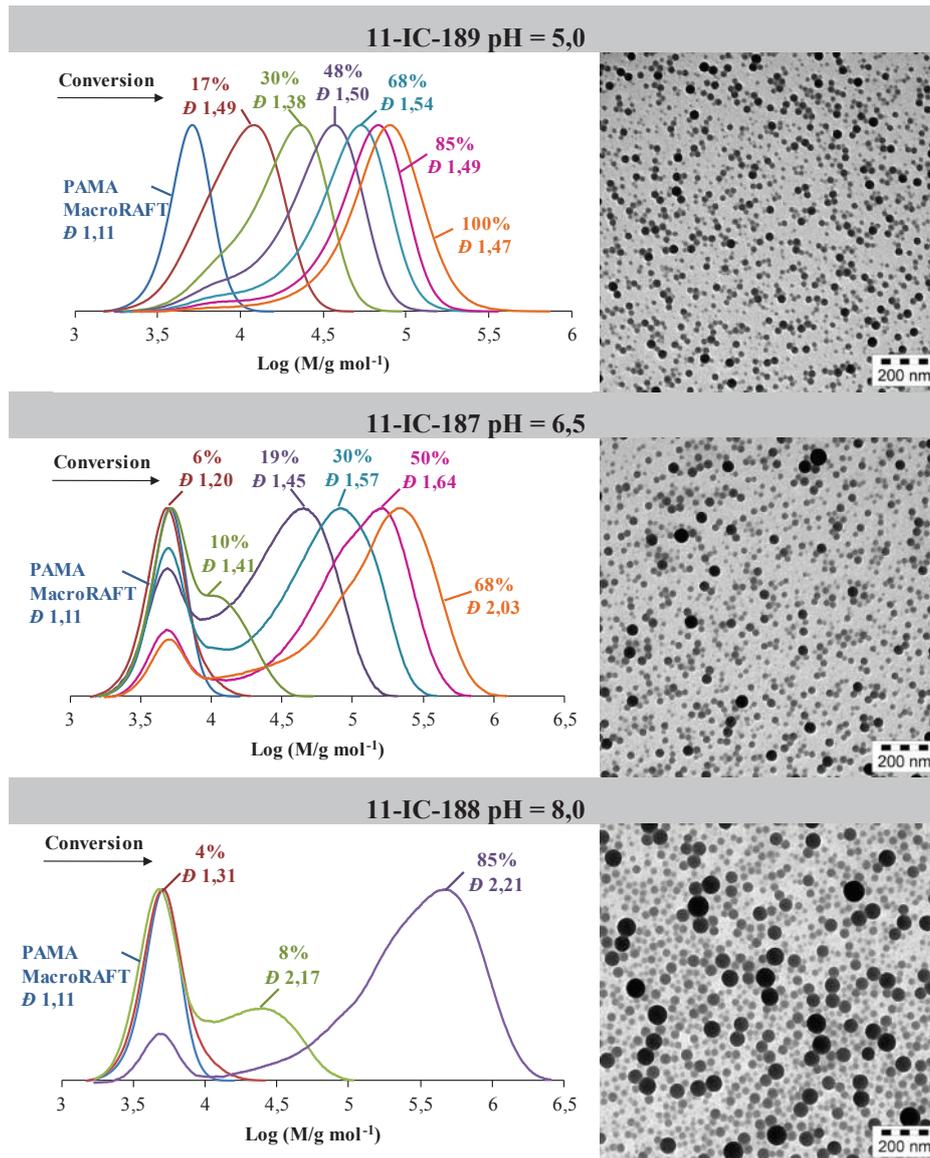


Figure II.23 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA à différents pH pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 432, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Ces phénomènes observés lors de l'augmentation du pH sont liés à une hydrolyse partielle de l'extrémité RAFT et au changement de conformation des chaînes de PAMA. Nous avons vu précédemment que l'augmentation du pH à 80 °C menait à une augmentation du taux d'hydrolyse (§II.2.5). A pH = 8, l'hydrolyse est rapide et importante. La proportion de chaînes vivantes de PAMA après 30 min est de 64% et diminue jusqu'à 14% après 5h. Ces résultats expliquent la présence de macroRAFTs résiduels non négligeable en fin de réaction et la perte de contrôle de la polymérisation. A pH = 3,4, la dégradation de l'extrémité RAFT est limitée. Après 30 min, seulement 4% des chaînes perdent leur extrémité RAFT et la portion de chaînes vivantes après 5h est encore de 75%. Or d'après le suivi cinétique (Figure II.21), le macroRAFT ne reste dans l'eau que 45 min, la dégradation du macroRAFT est donc négligeable. En outre il a été montré par fluorescence que le PAMA adoptait une conformation pelote à pH acide, alors qu'à pH basique les chaînes étaient déployées dans l'eau et que le changement de conformation se produisait aux alentours du pH = 5,5. Cette conformation pelote à pH acide permet de protéger l'extrémité RAFT de l'hydrolyse. A des pH $\geq 6,5$, les chaînes étant déployées dans l'eau, l'extrémité RAFT est plus exposée à l'hydrolyse.

Par ailleurs, la conformation pelote qu'adopte le PAMA en milieu acide génère des domaines hydrophobes dans le milieu initial de la polymérisation en émulsion. Ces domaines peuvent probablement se gonfler de styrène et augmenter la concentration locale en monomère autour de l'extrémité trithiocarbonate favorisant ainsi le contrôle et la croissance du segment PS. Ainsi à pH = 3,4, la polymérisation est favorisée avec une courte période d'inhibition. Très vite des copolymères à blocs amphiphiles sont formés et s'auto-assemblent en particules gonflées de monomère à l'intérieur desquelles les chaînes de polymère continuent de croître de façon homogène. Pour des pH $\leq 6,5$, l'environnement devient moins favorable à la croissance du second bloc PS car la concentration locale en monomère est plus faible. Le pH = 5 est une situation intermédiaire.

L'augmentation de la période d'inhibition avec le pH est liée à l'hydrophilie du macroRAFT qui est modifiée avec le pH. Comme nous l'avons mentionné précédemment cette période d'inhibition correspond au temps nécessaire au bloc hydrophobe pour atteindre une longueur critique conduisant à l'auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles. Lorsque le pH est augmenté, le PAMA chargé devient plus hydrophile et le bloc PS doit être par conséquent plus long pour que les copolymères à blocs deviennent amphiphiles. De plus, le changement de conformation des chaînes de PAMA de pelote à bâtonnet conjugué à l'hydrolyse conduit à des périodes d'inhibition très longues. La nucléation se retrouve ainsi impactée par le pH. A pH = 3,4, nous avons vu que les particules étaient obtenues par un mécanisme d'auto-assemblage. En augmentant le pH, un autre mécanisme de nucléation entre en compétition, il s'agit de la nucléation homogène. Plus le pH est élevé, plus la nucléation homogène est favorisée au détriment de l'auto-assemblage. Ces particules, formées par précipitation des chaînes de PS, sont stabilisées par les chaînes de copolymères à blocs. Certaines

d'entre elles semblent avoir perdu leur capacité à croître. Ceci explique l'observation en TEM d'une large distribution de tailles de particules ainsi que la perte de la perte de contrôle.

Quel que soit le pH, la formation d'une faible quantité de coagulum a été observée. Une analyse CES a été entreprise sur les coagulums obtenus à pH = 3,4 et 8,0 (Figure II.24). A pH 3,4, le profil CES du coagulum est identique à celui du polymère du latex final indiquant que la déstabilisation s'est produite dans les derniers instants de la polymérisation. Au contraire, à pH = 8,0 le chromatogramme du coagulum présente deux larges distributions de masses molaires. L'une de ces distributions, d'intensité plus faible, correspond aux polymères du latex final, tandis que l'autre est un mélange de macroRAFT qui n'a pas réagi et de chaînes de polymères de masses molaires plus élevées que celle du macroRAFT. Cette seconde population de chaînes indique que la déstabilisation s'est produite très tôt dans le procédé, ce qui est cohérent avec la perte de la réactivité du macroRAFT. Pour améliorer la stabilité du latex à pH = 3,4, de la soude a été ajoutée vers 90% de conversion. Le coagulum a ainsi été réduit de 8% à 5%.

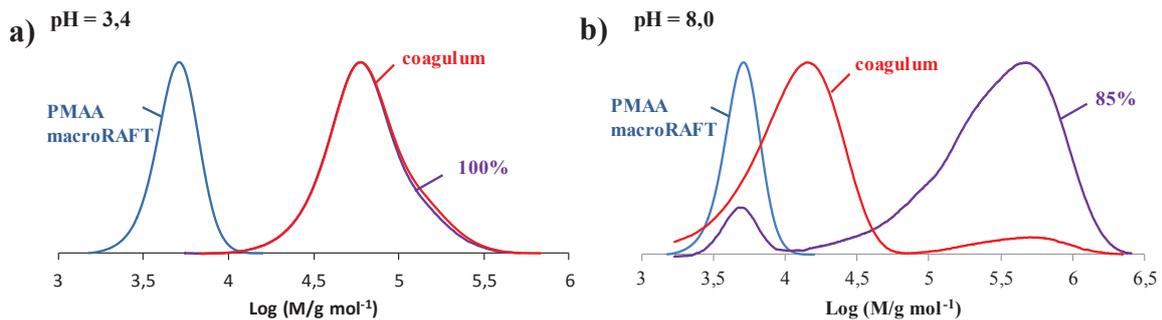


Figure II.24 : Chromatogrammes du coagulum obtenu à la fin de la polymérisation RAFT en émulsion du styrène en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA à (a) pH = 3,4 et (b) pH = 8,0. Comparaison avec le macroRAFT initial et le produit final.

Des études récentes ont également montré que le pH jouait un rôle clé dans la polymérisation RAFT en émulsion lorsque des polyélectrolytes étaient utilisés comme macroRAFT. Un impact considérable du pH a été observé sur la formation des copolymères à blocs amphiphiles, sur la nucléation mais aussi sur la stabilité et la morphologie des nano-objets formés.^{8, 48-52}

En conclusion, l'augmentation du pH provoque une perte de contrôle de la polymérisation et de la nucléation. La polymérisation du styrène ne peut être contrôlée qu'à pH acide. Quel que soit le pH, des particules sphériques ont été produites. La synthèse one-pot de PAMA-*b*-PS étant bien contrôlée à pH = 3,4, ce système a fait l'objet d'une étude plus approfondie. Différents paramètres ont été explorés tels que la concentration et la masse molaire du macroRAFT et la nature du bloc hydrophobe.

II.3.3 Effet de la concentration en PAMA-CTPPA

Une série d'expériences a été réalisée avec différentes concentrations en macroRAFT PAMA-CTPPA pour une même concentration en styrène afin de faire varier le degré de polymérisation visé (DP_n) du bloc PS (Tableau II.8). Le rapport [ACPA]/[PAMA-CTPPA] étant gardé constant, la quantité d'amorceur varie d'une expérience à une autre.

Tableau II.8 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation du styrène pour différentes concentrations en macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n \approx 4000 \text{ g mol}^{-1}$)

| Exp ^a | PAMA-CTPPA | | $DP_{n,theo}$ | Conv ^c (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^d (g mol ⁻¹) | \bar{D}^d | Coag ^e (wt%) |
|------------------|--|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|----------------------------|
| | M_n^b (g mol ⁻¹) / \bar{D} | Conc (mmol L ⁻¹) | | | | | | | |
| 11-IC05 | 4020/1,12 | 11,9 | 200 | 99 | 2,5 | 24950 | 23660 | 1,39 | 7,5 |
| 11-IC02 | 4020/1,12 | 5,94 | 402 | 99 | 2,5 | 45890 | 42530 | 1,36 | 8,1 |
| 11-IC04 | 4020/1,12 | 2,98 | 804 | 100 | 2,5 | 87760 | 88730 | 1,34 | 9,4 |
| 12-IC37 | 4255/1,14 | 1,88 | 1277 | 100 | 2,5 | 137200 | 125060 | 1,25 | 7,1 |

^a Les expériences ont été menées à 80 °C avec 2,4 mol L⁻¹_{cau} de styrène. [PAMA-CTPPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5. ^b M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^d M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^e Basé sur la masse totale de polymère et de macroRAFT.

Dans tous les cas, la polymérisation est rapide avec une période d'inhibition d'environ 40 min et une conversion complète atteinte en moins de 2h (Figure II.25). Un bon contrôle des masses molaires est obtenu comme le montrent l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion, les faibles valeurs des dispersités et le bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques (Figure II.26 et Figure II.27). Les quatre latex présentent une bonne stabilité colloïdale même si du coagulum est toujours présent en fin de polymérisation (< 10%) (Tableau II.8). Des nanoparticules de faible diamètre et relativement isométriques sont observées en MET ce qui est en accord avec un mécanisme d'auto-assemblage (Figure II.27). Le diamètre des particules formées augmente lorsque le DP_n visé est augmenté (Tableau II.9). Comme la quantité de polymère est la même, cela signifie que le nombre de particules formées diminue (Tableau II.9).

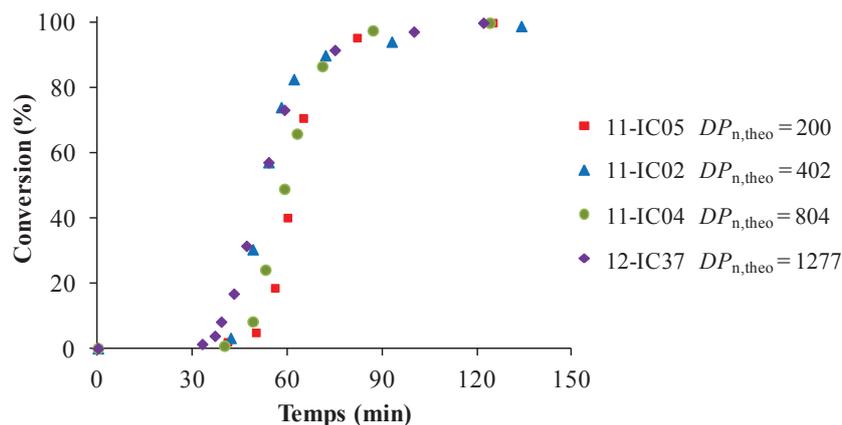


Figure II.25: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n \approx 4000 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[PAMA-CTPPA] (ou $DP_{n,theo}$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

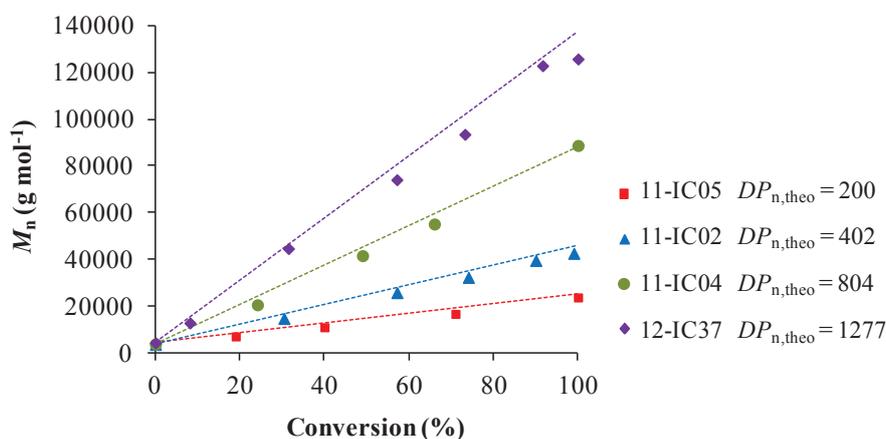


Figure II.26 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n \approx 4000 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[PAMA-CTPPA] (ou $DP_{n,theo}$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

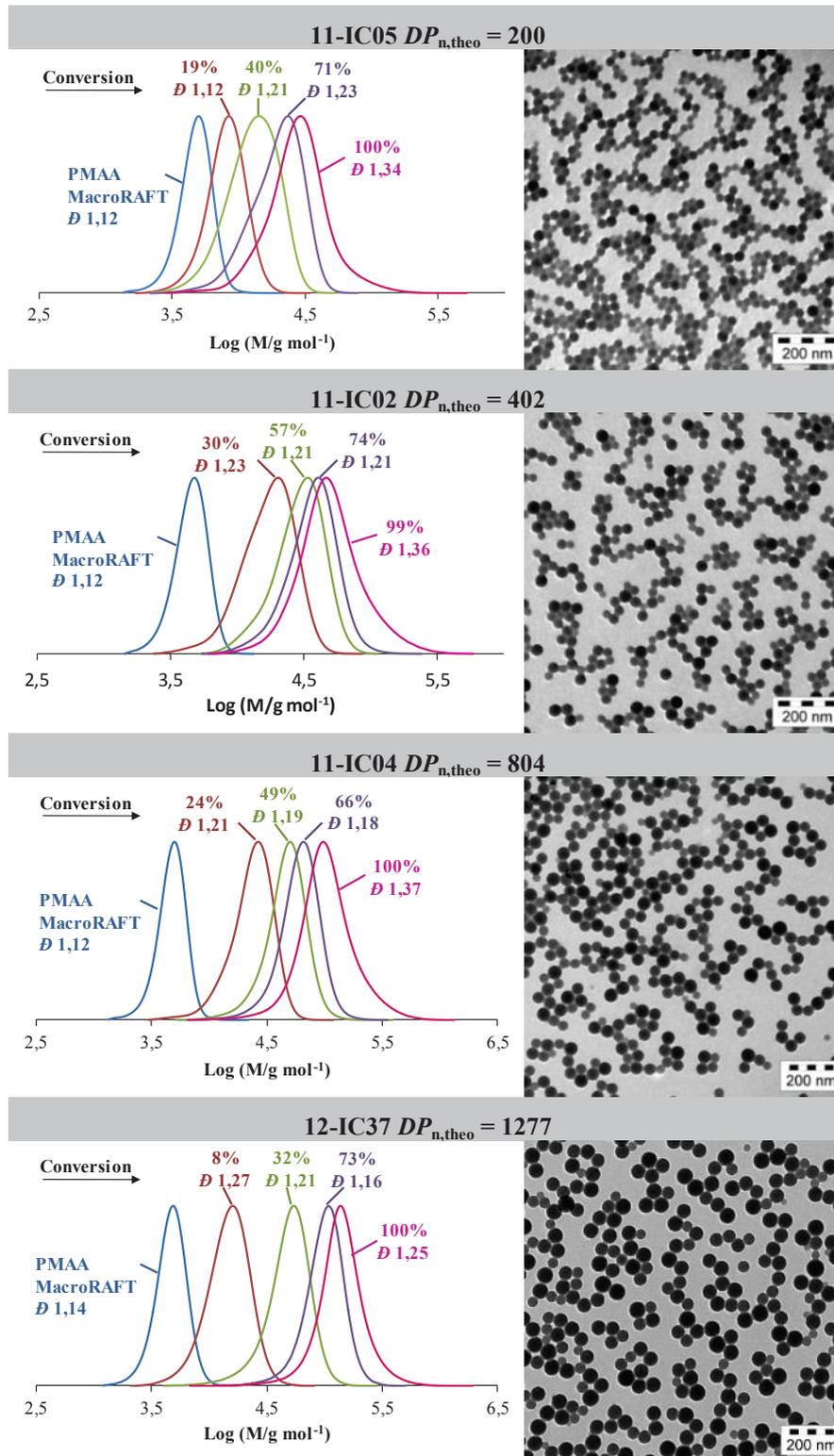


Figure II.27 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAMA-CTPPA ($M_n \approx 4000\ g\ mol^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[PAMA-CTPPA], à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Tableau II.9 : Résultats cinétiques de la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA pour différents rapports [styrène]/[PAMA-CTPPA] (ou $DP_{n,theo}$) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp | DP_n | D_n^a (nm) | D_w/D_n^a | Pente ^b ($10^{-4} s^{-1}$) | τ^c (g L_{eau}^{-1}) | N_p^d ($10^{18} L_{eau}^{-1}$) | \tilde{n}^e | $A_{PAMA-CTPPA}^f$ (nm^2) | $N_{PAMA-CTPPA}^g$ particule ^g |
|---------|--------|-----------------|-------------|--|---------------------------------|---------------------------------------|---------------|----------------------------------|--|
| 11-IC05 | 200 | 31 | 1,06 | 9,7 | 296 | 18,1 | 0,02 | 8 | 396 |
| 11-IC02 | 402 | 37 | 1,05 | 8,1 | 270 | 9,7 | 0,03 | 12 | 368 |
| 11-IC04 | 804 | 54 | 1,06 | 6,9 | 261 | 3,0 | 0,09 | 15 | 595 |
| 12-IC37 | 1277 | 66 | 1,07 | 5,9 | 255 | 1,6 | 0,15 | 20 | 702 |

^a Diamètre des particules et dispersités obtenus par MET. ^b La pente est donnée par $d(\text{conversion})/dt$ déterminé sur la partie linéaire de la conversion en monomère en fonction du temps. ^c Taux de solide expérimental, $\tau = (\text{masse}_{PAMA-CTPPA} + \text{conv \%} \times \text{masse}_{\text{styrène}}) / v_{\text{eau}}$. ^d Nombre moyen de particules par L_{eau} , $N_p = (6 \times \tau) / (\pi \times D_n^3 \times d_p)$ avec d_p la densité du PS : $d_p = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ à 25°C. ^e \tilde{n} est le nombre moyen de radicaux par particule, $\tilde{n} = (\text{pente} \times N_A \times [M]_0) / (k_p \times N_p \times [M]_p)$ avec N_A le nombre d' Avogadro, $[M]_0$ la concentration initiale en styrène par L_{eau} , k_p est la constante de vitesse de propagation du styrène ($k_p = 660 L_p \text{ mol}^{-1} s^{-1}$ à 80 °C ⁵³), $[M]_p$ est la concentration en styrène à l'intérieur des particules ($[M]_p = 5,5 \text{ mol L}_p^{-1}$ à 50 °C pour le styrène ⁵⁴). ^f Nombre moyen calculé de chaînes PAMA-CTPPA par particule, $N_{PAMA-CTPPA}/\text{particule} = ([PAMA-CTPPA]_0 \times N_A) / N_p$. ^g Aire moyenne calculée par chaîne PAMA-CTPPA à la surface de la particule, $A_{PAMA-CTPPA} = (\pi \times D_n^2) / (N_{PAMA-CTPPA}/\text{particule})$.

Une étude cinétique plus approfondie a été réalisée afin de mieux comprendre l'influence de la concentration en macroRAFT (Tableau II.9). La pente de la partie linéaire de la courbe représentant la conversion en fonction du temps a été calculée pour chacune des expériences (Figure II.25). Celle-ci diminue lorsqu'un DP_n plus élevé est visé ou autrement dit lorsqu'une concentration plus faible en macroRAFT est utilisée. Or la vitesse de polymérisation est liée au nombre de particules. Comme le nombre de particules formées diminue, la vitesse diminue. Cet effet de la concentration en macroRAFT a déjà été observé avec d'autres macroRAFTs, notamment le copolymère d'AMA et de méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) employé en polymérisation en émulsion du styrène au même pH.⁸ Cependant la diminution de la pente n'est pas aussi prononcée que la diminution du nombre de particules. En effet la vitesse ne dépend pas seulement du nombre de particules mais aussi du nombre de radicaux par particule. Celui-ci augmente avec la taille des particules et contrebalance ainsi l'effet de la diminution du nombre de particules. Par ailleurs, l'augmentation du nombre de particules avec la concentration en macroRAFT est cohérente avec un mécanisme d'auto-assemblage. Dans le cas des $DP_n = 200$ et 402, les particules formées ont un nombre d'agrégation similaire (nombre moyen de copolymères à blocs par particule). Lorsque des DP_n plus élevés (804 et 1277) sont visés, des particules plus grosses sont formées avec un nombre de chaînes par particules plus élevé. Ceci peut être imputé à une coalescence limitée des particules juste après leur formation par auto-assemblage. Il existe donc une masse molaire de bloc PS limite, à partir de laquelle le segment PAMA-CTPPA ne peut plus assurer la stabilisation de la particule. Cependant le latex reste stable même lorsque le DP_n visé est de 1277 grâce cette réorganisation du système.

II.3.4 Effet de la masse molaire du PAMA-CTPPA

L'influence de la masse molaire du PAMA-CTPPA a également étudiée au travers de quatre expériences conduites dans les mêmes conditions. Jusqu'à présent un macroRAFT de masse molaire moyenne en nombre d'environ 4000 g mol⁻¹ était utilisé. Ici, trois macroRAFTs supplémentaires de masse molaire 2390 g mol⁻¹ ($\bar{D} = 1,15$), 7310 g mol⁻¹ ($\bar{D} = 1,12$), et 12990 g mol⁻¹ ($\bar{D} = 1,06$) ont été préparés dans l'eau puis utilisés directement en émulsion (Tableau II.10). En raison de la variation de la valeur expérimentale de M_n du PAMA-CTPPA par rapport au $M_{n,theo}$, le DP_n visé du bloc PS varie de 402 à 478. Ces expériences sont comparées avec l'expérience 11-IC02 conduite avec un macroRAFT de 4020 g mol⁻¹ ($\bar{D} = 1,12$).

Tableau II.10 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA de différentes masses molaires.

| Exp ^a | PAMA-CTPPA | | $DP_{n,theo}$ | Conv ^c (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^d (g mol ⁻¹) | \bar{D}^d | Coag ^e (wt%) |
|------------------|--|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|----------------------------|
| | M_n^b (g mol ⁻¹) / \bar{D} | Conc (mmol L ⁻¹) | | | | | | | |
| 11-IC11 | 2390/1,15 | 4,95 | 478 | 100 | 3 | 52580 | 44160 | 1,35 | 6,0 |
| 11-IC02 | 4020/1,12 | 5,94 | 402 | 99 | 2,5 | 45890 | 42530 | 1,36 | 8,1 |
| 11-IC153 | 7310/1,10 | 5,73 | 418 | 100 | 2,5 | 50840 | 47000 | 1,38 | 6,2 |
| 12-IC34 | 12990/1,06 | 5,54 | 433 | 94 | 3 | 58090 | 52190 | 1,46 | 13,7 |

^a Les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [PAMA-CTPPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C, pH = 3,4. ^b M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^d M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^e Basé sur la masse totale de polymère et de macroRAFT

La masse molaire du macroRAFT influe sur les cinétiques de polymérisation (Figure II.28). Plus la masse molaire est élevée, plus la polymérisation est rapide. La période d'inhibition varie entre 35 et 70 min. Une conversion complète en monomère est atteinte en moins de 2h excepté dans le cas du macroRAFT de $M_n = 12990$ g mol⁻¹ où la conversion atteint un palier à 94%. Un bon contrôle des masses molaires est encore observé avec des valeurs de dispersités inférieures à 1,5 et une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion (Figure II.29 et Figure II.30). Cependant on note une légère augmentation de la distribution des masses molaires avec l'augmentation de la masse molaire du macroRAFT. Les latex résultants sont stables et des particules de tailles et distributions en taille similaires ont été obtenues.

Finalement la seule grande différence observée est la longueur de la période d'inhibition qui augmente avec la masse molaire du macroRAFT. Cet effet est particulièrement marqué pour le macroRAFT de masse molaire 2390 g mol^{-1} . Comme mentionné précédemment, la période d'inhibition est liée à l'hydrophilie du macroRAFT. En augmentant la taille du macroRAFT, on diminue son caractère hydrophile. Le bloc PS doit par conséquent être plus court pour conduire à l'auto-assemblage.

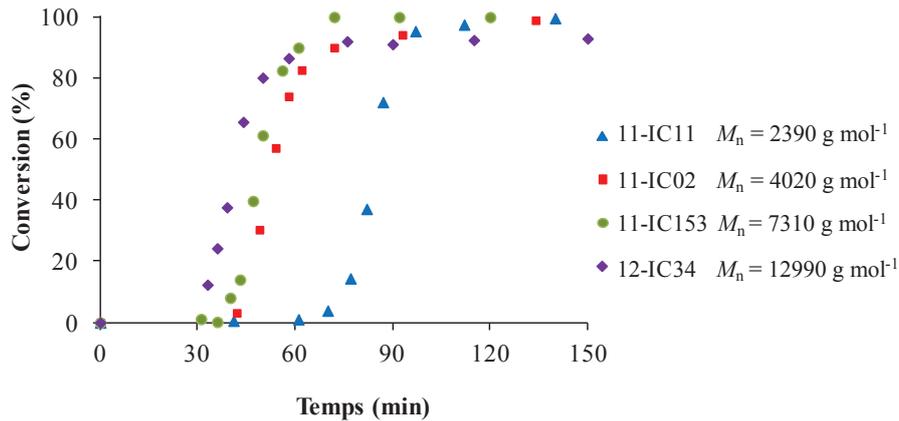


Figure II.28: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs PAMA-CTPPA de différentes masses molaires à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

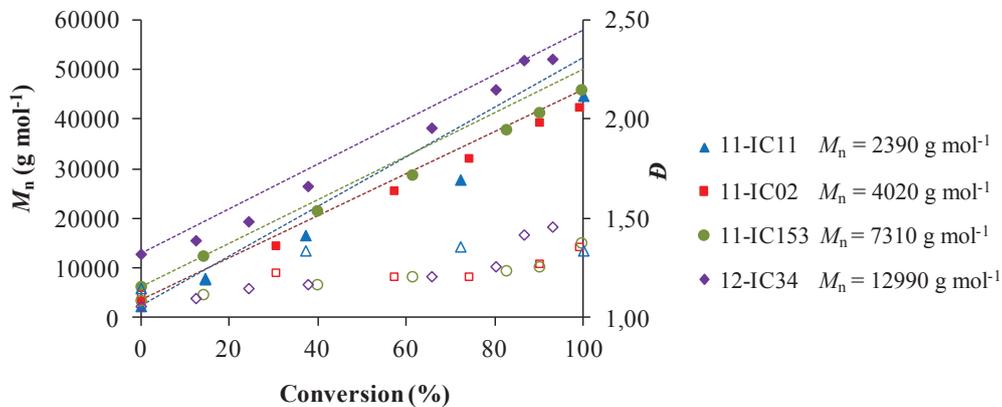


Figure II.29 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs PAMA de différentes masses molaires, à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

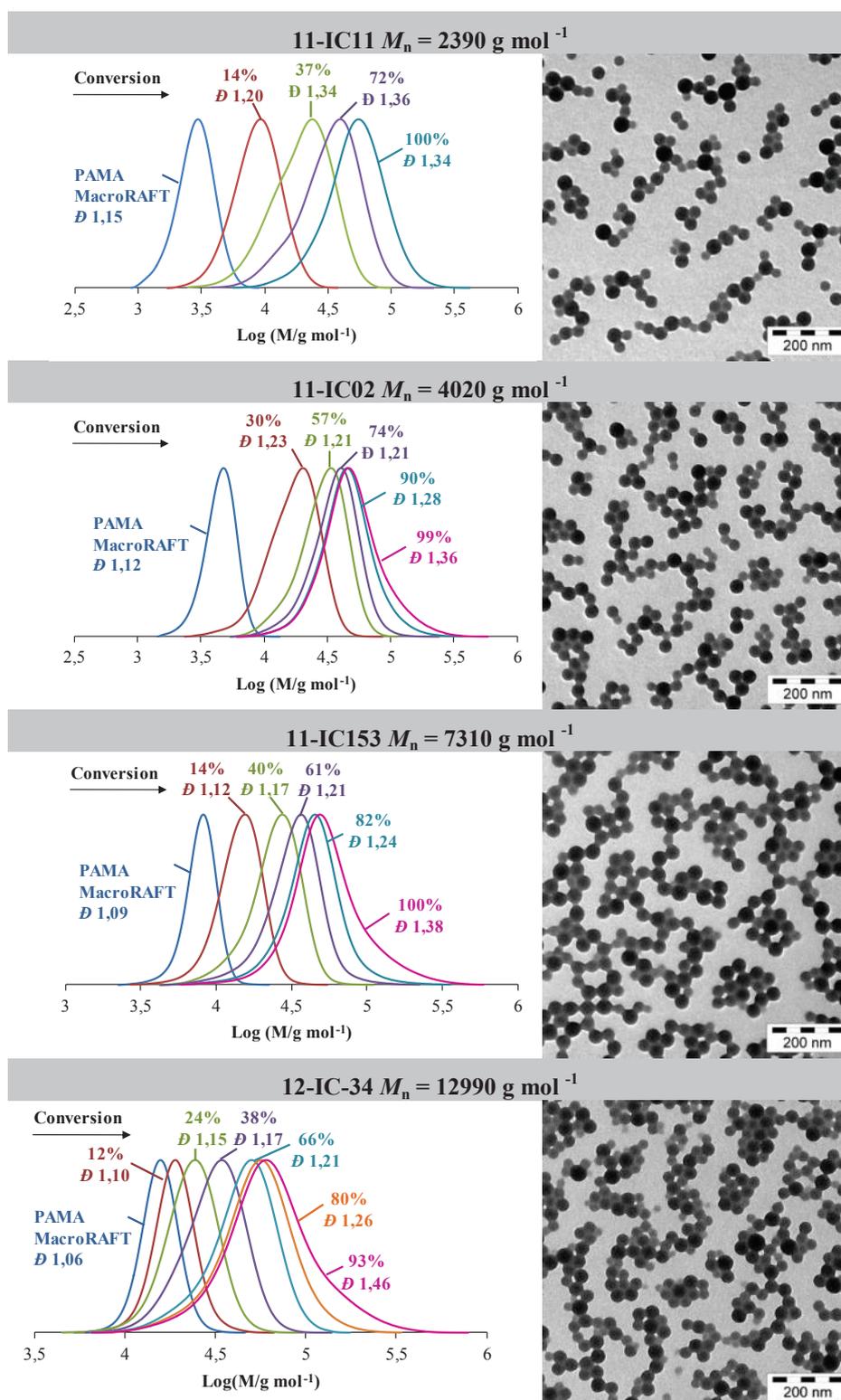


Figure II.30 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex fins obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs PAMA-CTPPA de différentes masses molaires, à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Les M_n et les \bar{D} ont été obtenus par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons PS.

Comme dans le paragraphe précédent, une étude cinétique a été entreprise (Tableau II.11). Il s'avère que les nombre de particules, les pentes de la conversion en fonction du temps, les nombres d'agrégation, les nombres de radicaux par particule sont très similaires. Les petites différences observées proviennent certainement des conditions expérimentales, notamment des concentrations initiales en macroRAFT qui sont légèrement différentes. Il est intéressant de noter que l'aire moyenne occupée par une chaîne de macroRAFT PAMA à la surface des particules formées ne varie pas avec la masse molaire du macroRAFT. L'augmentation du bloc hydrophile ne mène donc pas à la stabilisation d'une surface plus grande. Ceci est cohérent avec la remarque précédente sur la diminution du caractère hydrophile du macroRAFT. De plus, une quantité de coagulum plus importante a été obtenue lorsque le macroRAFT de plus grande masse molaire a été utilisé.

Tableau II.11 : Résultats cinétiques de la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT PAMA de différentes masses molaires, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp | M_n (g mol ⁻¹) | D_n^a (nm) | D_w/D_n^a | Pente ^b (10 ⁻⁴ s ⁻¹) | τ^c (g L _{eau} ⁻¹) | N_p^d (10 ¹⁸ L _{eau} ⁻¹) | \bar{n}^e | $A_{PAMA-CTPPA}^f$ (nm ²) | $N_{PAMA-CTPPA}^g$ particule ^g |
|---------|---------------------------------|-----------------|-------------|---|---|---|-------------|--|--|
| 11-IC05 | 2390 | 36 | 1,09 | 9,6 | 259 | 10 | 0,04 | 14 | 368 |
| 11-IC02 | 4020 | 37 | 1,05 | 8,1 | 270 | 9,7 | 0,03 | 12 | 294 |
| 11-IC04 | 7310 | 40 | 1,06 | 11,2 | 293 | 8,3 | 0,05 | 12 | 414 |
| 12-IC34 | 12990 | 38 | 1,08 | 8,1 | 309 | 10 | 0,03 | 14 | 329 |

^a Diamètre de particules et dispersités obtenus par MET. ^b La pente est donnée par d(conversion)/dt déterminé sur la partie linéaire de la conversion en monomère en fonction du temps. ^c Taux de solide expérimental, $\tau = (\text{masse}_{PAM-CTPPA} + \text{conv \%} \times \text{masse}_{\text{styrène}}) / V_{\text{eau}}$. ^d Nombre moyen de particules par L_{eau}, $N_p = (6 \times \tau) / (\pi \times D_n^3 \times d_p)$ avec d_p la densité du PS : $d_p = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ à 25°C. ^e \bar{n} est le nombre moyen de radicaux par particule, $\bar{n} = (\text{pente} \times N_A \times [M]_0) / (k_p \times N_p \times [M]_p)$ avec N_A le nombre d' Avogadro, $[M]_0$ la concentration initiale en styrène par L_{eau}, k_p est la constante de vitesse de propagation du styrène ($k_p = 660 \text{ L}_p \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 80 °C ⁵³), $[M]_p$ est la concentration en styrène à l'intérieur des particules ($[M]_p = 5,5 \text{ mol L}_p^{-1}$ à 50 °C pour le styrène ⁵⁴). ^f Aire moyenne calculée par chaîne PAMA-CTPPA à la surface de la particule, $A_{PAMA-CTPPA} = (\pi \times D_n^2) / (N_{PAMA-CTPPA}/\text{particule})$. ^g Nombre moyen calculé de chaînes PAMA-CTPPA par particule, $N_{PAMA-CTPPA}/\text{particule} = ([PAMA-CTPPA]_0 \times N_A) / N_p$

II.3.5 Effet de la nature du monomère hydrophobe

Nous avons montré que l'utilisation d'un macroRAFT PAMA permettait de contrôler la polymérisation du styrène en émulsion et de produire des nanoparticules de PS auto-stabilisées dans des conditions variées. Nous avons voulu dans cette partie étendre cette stratégie à d'autres monomères hydrophobes tels que l'acrylate de *n*-butyle et le méthacrylate de méthyle. Les polymérisations en émulsion de ces deux monomères ont été conduites dans les mêmes conditions que l'expérience de référence avec le styrène (11-IC11) (Tableau II.12).

Tableau II.12 : Conditions expérimentales pour la polymérisation de monomères hydrophobes de natures différentes en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA.

| Exp ^a | Monomère | PAMA-CTPPA | | DP _{n,theo} | Conv ^c (%) | Temps (h) |
|------------------|-------------|---|--|----------------------|-----------------------|-----------|
| | | M _n ^b (g mol ⁻¹) | Conc (mmol L ⁻¹ _{eau}) | | | |
| 11-IC11 | Styrène | 4315 | 5,6 | 432 | 100 | 2 |
| 11-IC100 | ABu | 3925 | 6,1 | 392 | 99 | 2 |
| 11-IC199 | MMA | 3960 | 6,1 | 396 | 100 | 1 |
| 12-IC15 | ABu/Styrène | 4280 | 5,6 | 428 | 100 | 2 |

^a Les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de monomère hydrophobe. [PAMA-CTPPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C, pH = 3,4. ^bM_n et *D* ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie.

Comme dans le cas du styrène, les polymérisations sont rapides (Figure II.31). Après une période d'inhibition, une conversion totale est obtenue en moins de 2h. Une très courte période d'inhibition est observée dans le cas du MMA. Zhang et al ont observé un comportement cinétique similaire mais avec un autre macroRAFT, le P(MAA-*co*-PEOMA).⁴⁹ Ceci est dû à la plus grande solubilité de ce monomère dans l'eau par rapport à l'ABu et au styrène.⁵⁵ Des blocs PMMA beaucoup plus longs que dans le cas du PS se forment avant qu'un transfert ne s'opère. Des copolymères à blocs amphiphiles sont ainsi obtenus rapidement. La nucléation, qui correspond à l'auto-assemblage des chaînes de copolymères amphiphiles, a donc lieu plus tôt que dans les cas de l'ABu et du styrène.

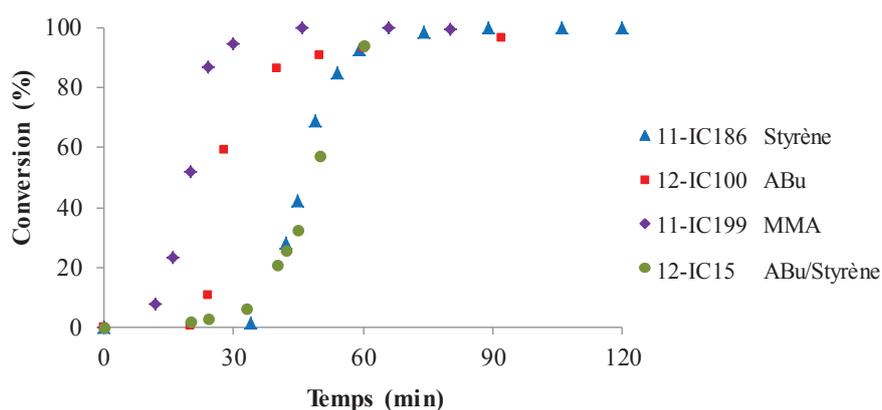


Figure II.31: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation en émulsion de monomères hydrophobes de natures différentes en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Le contrôle des masses molaires est différent selon le monomère hydrophobe utilisé. Dans le cas du MMA, un bon contrôle est obtenu. Une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion est observée ainsi qu'un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques (Figure II.32, Figure II.33 et Tableau II.13). De plus les dispersités sont inférieures à 1,5 et le macroRAFT est rapidement consommé dans son intégralité. Cependant, après 80% de conversion, une trainée est visible sur le chromatogramme aux fortes masses molaires provoquant un élargissement de la distribution des masses molaires. Ceci pourrait correspondre à une diminution de l'efficacité de la réaction de transfert de chaînes entre les macromolécules, due à l'effet de gel souvent observé dans la polymérisation radicalaire du MMA.⁵⁶ Zhang et al. n'ont cependant pas observé ce phénomène avec leur système dans des conditions similaires (même taux de solide, même $DP_{n,theo}$ visé).⁴⁹ La nature et la masse molaire du macroRAFT utilisé sont vraisemblablement à l'origine de cette différence. Les particules de PMMA obtenues sont isométriques et ont un diamètre de 38 nm ce qui est cohérent avec un mécanisme d'auto-assemblage (Figure II.33). Le latex présente une bonne stabilité.

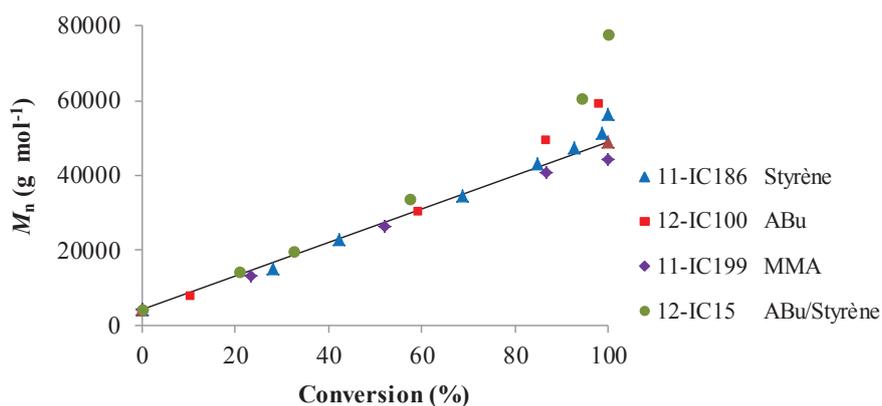


Figure II.32 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation en émulsion de monomères hydrophobes de natures différentes en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA, à 80°C et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

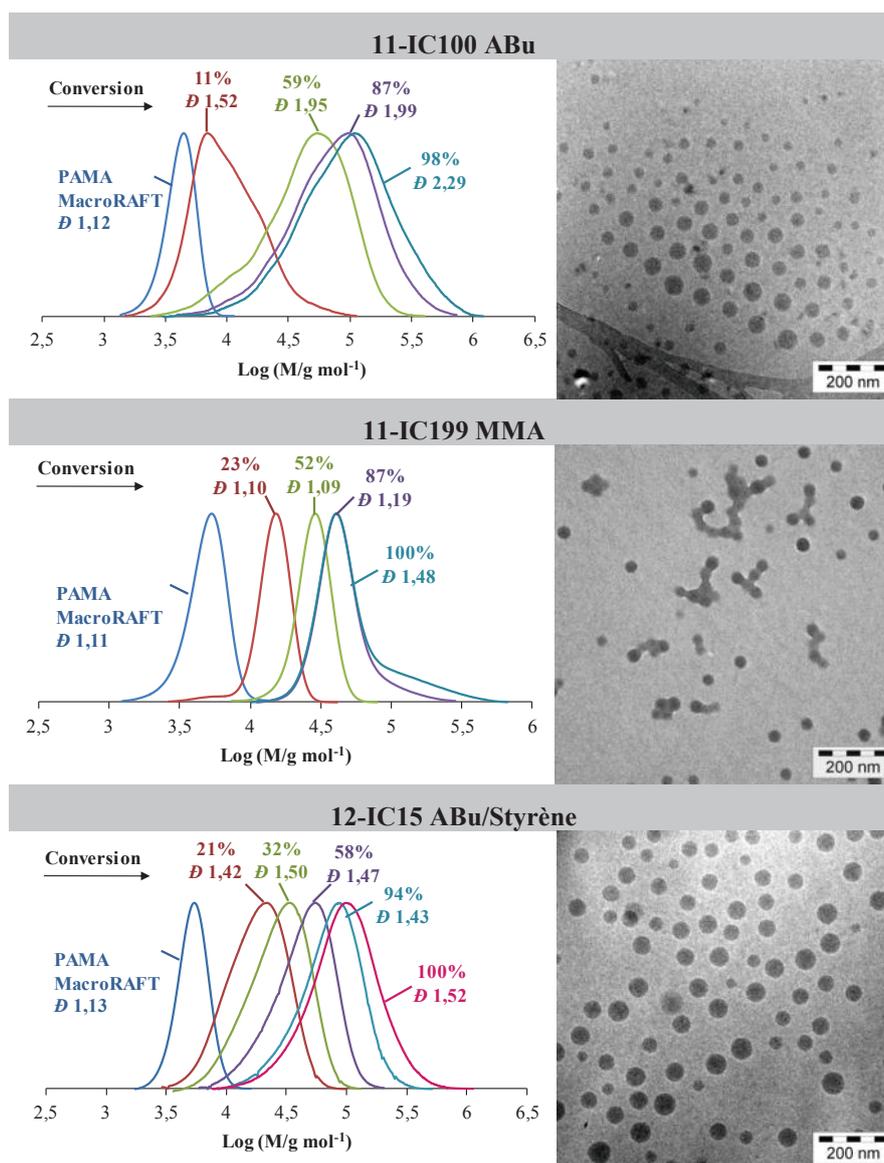


Figure II.33 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET (11-IC199) et cryo-MET (11-IC100 et 12-IC15) des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation en émulsion de monomères hydrophobes de natures différentes en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA, à 80°C et amorcée par l'ACPA. Les M_n et les \bar{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons PS.

Tableau II.13 : Résultats pour la polymérisation de monomères hydrophobes de natures différentes en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA.

| Exp ^a | Monomère | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^b (g mol ⁻¹) | \bar{D}^b | D_n^c | D_w/D_n^c | $N_p/$ (10 ¹⁸ L _{eau} ⁻¹) ^d | Coag ^e (wt%) |
|------------------|-------------|--|-----------------------------------|-------------|---------|-------------|---|----------------------------|
| 11-IC11 | Styrène | 49260 | 56963 | 1,37 | 39 | 1,04 | 8,4 | 8,1 |
| 11-IC100 | ABu | 53830 | 59245 | 2,29 | 38 | 1,17 | 11,0 | 14 |
| 11-IC199 | MMA | 45200 | 44200 | 1,48 | 38 | 1,03 | 8,8 | 6,0 |
| 12-IC15 | ABu/Styrène | 48830 | 78393 | 1,52 | 48 | 1,11 | 5,6 | 5,0 |

^a Les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de monomère hydrophobe. [PAMA-CTPPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C, pH = 3,4. ^b M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS excepté dans le cas du MMA où des étalons de PMMA ont été utilisés. ^c D_n et D_w/D_n ont été obtenus par MET. ^d Calculé à partir du diamètre moyen en nombre obtenu par MET. ^e Basé sur la masse totale de polymère et de macroRAFT.

Dans le cas de l'ABu, la consommation du macroRAFT est également totale. Mais cette fois-ci les distributions des masses molaires sont très larges et les valeurs des masses molaires expérimentales s'écartent des valeurs théoriques (Figure II.31 et Figure II.32). Dès le début de la polymérisation, les dispersités sont élevées ($\bar{D} = 1,52$) et augmentent en fin de la polymérisation ($\bar{D} = 2,25$). Il est bien connu que des réactions de transfert au polymère ont lieu lors de la polymérisation radicalaire de l'ABu induisant la formation de branchements responsables de l'élargissement de la distribution des masses molaires.⁵⁷ Il est très probable que ces réactions aient lieu dans notre cas. Chenal et al. ont obtenu des résultats similaires avec des macroRAFTs de PAA à pH = 3 ($\bar{D} > 2$).⁵⁰ Des nanoparticules de PABu de faible diamètre ont néanmoins été obtenues, mais présentant une grande hétérogénéité en taille. Afin d'améliorer le contrôle, différents paramètres ont été variés tels que le rapport molaire PMAA-CTPPA/ACPA (5 ou 10), la température (70 °C ou 80 °C), la concentration en ABu (1,2 ou 2,4 mol L⁻¹_{eau}) ou encore la concentration en PAMA-CTPPA (Tableau II.14). La diminution de la température et de la quantité d'amorceur permettent d'obtenir des dispersités plus faibles, mais les valeurs restent cependant élevées. Dans le meilleur des cas, la valeur de la dispersité est de 1,74. Une alternative a consisté à copolymériser l'ABu avec une faible fraction de styrène (10% en mol). Les rapports de réactivité ($r_{BA} = 0,2$, $r_{Sty} = 0,7$)⁵⁸ à 80 °C sont tels que le styrène réagit plus rapidement que l'ABu. La concentration en macroradicaux terminés par un motif styryle est ainsi bien plus élevée que celle des macroradicaux terminés par un motif acryle, même à faible concentration. Dans ces conditions, les réactions de transfert aux polymères sont fortement réduites. En effet, des distributions de masses molaires plus étroites ont été obtenues (Figure II.33). En outre, la cinétique de polymérisation est quasi-identique à celle de la polymérisation du styrène (Figure II.31), ce qui confirme la formation d'une majorité de macroradicaux terminés par un motif styryle. Le latex résultant est stable et les particules formées ont un diamètre plus élevé ($D_n = 48$ nm) que celles obtenues par polymérisation du styrène ($D_n = 39$ nm)

Tableau II.14 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation de l'Abu en présence de macroRAFT PAMA-CTPPA.

| Exp ^a | [ABu] (mol L ⁻¹ _{eau}) | T°C | PAMA-CTPPA | | DP _{n,theo} | τ ^c (g L _{eau} ⁻¹) | Conv ^d (%) | Temps (h) | M _{n,theo} (g mol ⁻¹) | M _n ^e (g mol ⁻¹) | Đ ^e | D _h ^f (nm) | Poly ^f |
|------------------|--|-----|---|--|----------------------|---|--------------------------|--------------|---|---|----------------|-------------------------------------|-------------------|
| | | | M _n ^b (g mol ⁻¹) | Conc (mmol L ⁻¹ _{eau}) | | | | | | | | | |
| 11-IC100 | 2,4 | 80 | 3925 | 6,1 | 5 | 392 | 99 | 2 | 53830 | 59245 | 2,29 | 92 | 0,16 |
| 11-IC142 | 2,4 | 80 | 4385 | 5,5 | 10 | 439 | 96 | 2 | 60150 | 66240 | 2,02 | 91 | 0,12 |
| 11-IC144 | 2,4 | 70 | 4385 | 5,5 | 10 | 439 | 100 | 4 | 60150 | 63565 | 1,74 | 118 | 0,10 |
| 11-IC162 | 1,2 | 80 | 4230 | 2,6 | 10 | 423 | 100 | 2 | 58025 | 64980 | 2,51 | 85 | 0,11 |
| 11-IC172 | 1,2 | 70 | 4570 | 2,6 | 10 | 457 | 98 | 3 | 62690 | 60480 | 2,25 | 102 | 0,11 |
| 11-IC176 | 1,2 | 70 | 4570 | 5,7 | 10 | 212 | 82 | 2 | 31125 | 20010 | 2,51 | 80 | 0,10 |

^a Les expériences ont été menées avec [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, pH = 3,4. ^b M_n et Đ ont été obtenus par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^c Taux de solide expérimental, c.à.d. masse polymère par L_{eau}, τ = (masse_{PNAM-CTPPA} + conv % × masse_{styrène})/V_{eau}. ^d La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^e M_n et Đ ont été obtenus par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^f D_h et poly ont été obtenus par DDL.

II.3.6 Synthèse de copolymères triblocs

Bien que dans la littérature plusieurs articles décrivent la synthèse contrôlée de particules constituées de copolymère à blocs amphiphiles bien définis par polymérisation RAFT en émulsion, l'extension de ces chaînes de copolymères avec un 3^{ème} bloc hydrophobe n'a été que peu exploré.^{1, 50, 59-61} Nous avons démontré dans les paragraphes précédents que notre système était robuste et que des copolymères à blocs amphiphiles PAMA-*b*-PS bien définis pouvaient être obtenus sous différentes conditions. En considérant que ces chaînes de copolymères PAMA-*b*-PS étaient toujours vivantes, la synthèse de triblocs a été envisagée. Des particules composées de PAMA-*b*-PS bien définis ($M_n = 42\,490 \text{ g mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1.37$) ont été utilisées comme semence dans la polymérisation en émulsion de deux monomères hydrophobes, l'ABu et l'acrylate de méthyle (AMe) afin de générer des copolymères triblocs PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-ABu) et PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-AMe) présentant des blocs de Tg différentes. Les polymérisations ont été menées dans les mêmes conditions, et un taux de solide final d'environ 20% a été visé (Tableau II.15).

Tableau II.15 : Conditions expérimentales et résultats pour la synthèse de copolymères triblocs à partir d'un copolymère à bloc PAMA-*b*-PS-CTPPA

| Exp. ^a | monomère | PAMA- <i>b</i> -PS-CTPPA | | $DP_{n,theo}$ | Conv ^c (%) | Temps (h) | M_n^b (g mol ⁻¹) | \bar{D}^b |
|-------------------|----------|--|---------------------------------|---------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------|-------------|
| | | M_n^b (g mol ⁻¹) \bar{D} | Conc (mmol L ⁻¹) | | | | | |
| 11-IC152 | ABu | 42490/1,38 | 2,11 | 372 | 100 | 6 | 90123 | 1,74 |
| 12-IC05 | AMe | 47670/1,36 | 2,90 | 413 | 90 | 4 | 99400 | 1,43 |

^a Les expériences ont été menées avec $1,2 \text{ mol L}^{-1}_{\text{eau}}$ d'ABu ou d'AMe soit un taux de solide total de 19,5%. T = 80 °C. ^b M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie.

L'étude précédente nous a appris que dans le cas de la polymérisation de l'ABu, la présence d'une faible quantité de styrène permettait d'améliorer le contrôle en diminuant les réactions de transfert. Nous avons donc décidé d'ajouter l'ABu alors qu'une faible fraction de styrène est encore présente dans la semence de PAMA-*b*-PS (98% de conversion en styrène). La même stratégie a été appliquée à la polymérisation de l'AMe, la fraction de styrène résiduel étant légèrement plus élevée (93% de conversion en styrène). Il est à noter que nous n'avons pas rajouté d'amorceur dans ces expériences.

Dans les deux cas, la polymérisation est extrêmement rapide. Les particules étant déjà formées, la période d'inhibition observée dans les précédentes expériences n'a plus lieu d'être. En outre, la particule est gonflée de monomère ce qui favorise une croissance rapide des chaînes. La conversion est complète dans le cas de l'ABu et s'élève à 90% dans les cas de l'AMe.

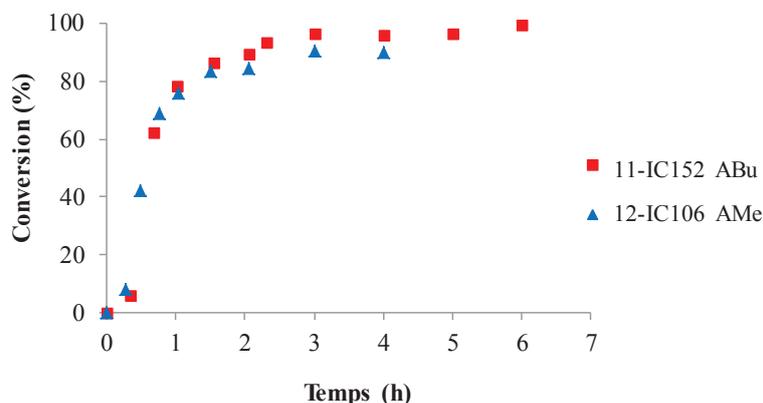


Figure II.34: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la synthèse de triblocs à partir d'un copolymère à bloc PAMA-*b*-PS-CTPPA et amorcée par l'ACPA à 80 °C

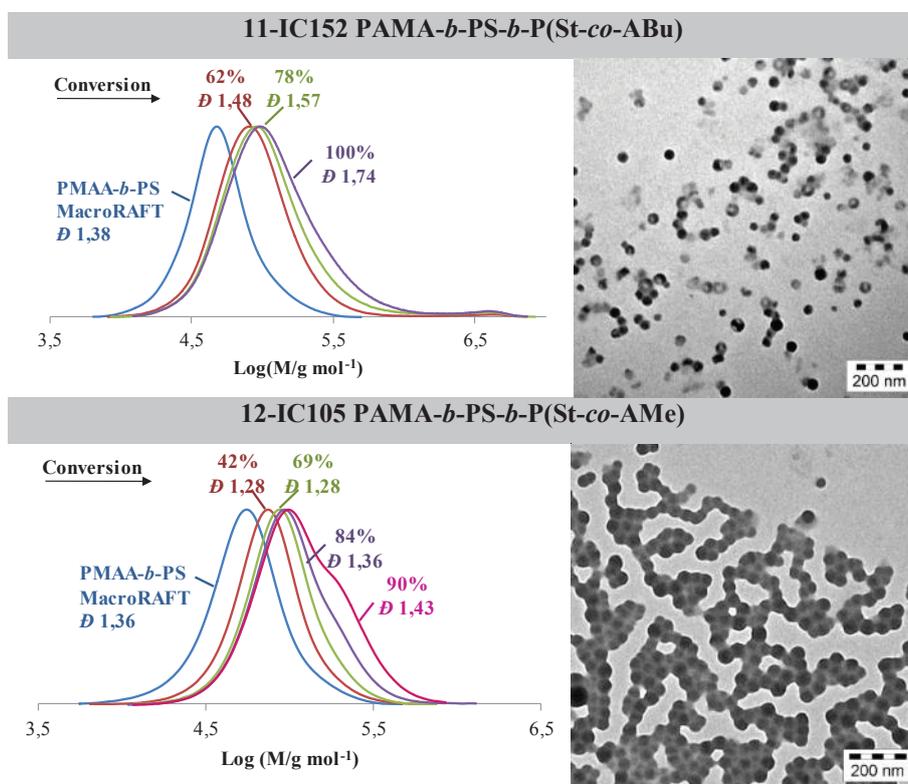


Figure II.35: Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex fins obtenus à l'issue de la pour la synthèse de copolymères triblocs à partir d'un copolymère à bloc PAMA-*b*-PS-CTPPA à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

La polymérisation de l'ABu est contrôlée et la formation du triblocs est confirmée par le déplacement de la distribution des masses molaires vers des masses molaires plus élevées (Figure II.35). La dispersité en fin de polymérisation est de 1,74. Il est très probable que cette valeur correcte de dispersité soit imputable à l'ajout de styrène. Cependant une seconde population de chaînes est présente en très faible proportion aux hautes masses molaires. Les particules obtenues sont relativement isométriques et présentent une morphologie originale d'après l'observation en MET qui semble montrer la présence de trous centraux dans la particule (Figure II.35). Ceci est dû uniquement aux conditions d'analyse. En effet, le bloc PABu est moins riche en électrons que le PS, la phase riche en PABu apparaît donc moins contrastée que la phase riche en PS. Ainsi ces images traduisent la différence de contraste entre ces deux polymères et confirment le fait que le PABu se trouve au cœur de la particule et que des copolymères triblocs ont bien été formés.

Dans le cas de l'AMe, la polymérisation est également contrôlée. Les dispersités sont plus faibles que dans le cas de l'ABu (Figure II.35). Cependant à partir de 84%, une seconde population apparaît sous la forme d'un épaulement. Malgré la présence de ces chaînes de haute masse molaire, la dispersité en fin de polymérisation est seulement de 1,43. Des particules de faible diamètre sont observées en MET

Des copolymères triblocs PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-ABu) et PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-AMe). ont été formés avec succès à partir de copolymère diblocs amphiphiles PAMA-*b*-PS. L'utilisation de deux monomères hydrophobes différents montre l'efficacité de cette stratégie.

II.4 Conclusion

Le procédé one-pot est une méthode directe et efficace pour former des particules par assemblage *in situ* de copolymères à blocs amphiphiles. Cette stratégie repose sur la synthèse d'un macroRAFT hydrophile dans l'eau par polymérisation RAFT. Ce macroRAFT est ensuite utilisé directement en émulsion, sans aucune étape préalable de purification et de séchage. Ce procédé a été appliqué avec succès à la synthèse de différentes nanoparticules (PS, PMMA, PS-*b*-P(ABu-*co*-St), PS-*b*-P(AMe-*co*-St) stabilisées par du PAMA.

La polymérisation RAFT de l'AMA a été réalisée dans l'eau en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA. La spécificité de notre système réside dans le fait que le CTPPA n'est pas soluble à pH acide dans l'eau mais dans le monomère. Le milieu initial de polymérisation apparaît donc comme une suspension de gouttelettes de monomères et d'agent RAFT. Sous l'effet du

chauffage le milieu devient homogène mais opaque avant de venir totalement limpide une fois la polymérisation démarrée. L'utilisation de l'eau à la place de solvant organique a permis d'améliorer le contrôle de la polymérisation et d'accélérer la vitesse de polymérisation. Différents paramètres ont été étudiés tels que la température, la concentration en monomère, le pH. La polymérisation présente un caractère contrôlé sur une large gamme de conditions et des chaînes de PAMA de dispersités inférieures à 1,9 ont été obtenues. Ce système permet en outre de produire des chaînes de hautes masses molaires ($> 90000 \text{ g mol}^{-1}$) de faible dispersité ($D = 1,10$). Cependant ce système est sensible au pH et l'augmentation du pH entraîne une perte de contrôle de la polymérisation du fait notamment d'une hydrolyse de l'extrémité RAFT des chaînes de PAMA et d'un changement de conformation de ces chaînes. En effet, la conformation pelote à pH acide protège l'extrémité trithiocarbonate de l'hydrolyse. A partir du pH = 5,5, les chaînes sont déployées dans l'eau et l'extrémité trithiocarbonate est plus exposée à l'hydrolyse.

L'utilisation de ces macroRAFTs en polymérisation en émulsion a conduit à la formation de nanoparticules auto-stabilisées constituées de copolymères amphiphiles PAMA-*b*-PS bien définis. La robustesse du système a été démontrée sous différents conditions (concentration et masse molaire du macroRAFT) et pour différents monomères. Comme lors de la première étape, le pH s'avère être le paramètre clé du contrôle. Le contrôle n'est obtenu que dans des conditions acides (pH = 3,4). Cette perte du contrôle avec le pH s'explique par le changement de conformation décrit ci-dessus. En plus de la protection de l'extrémité RAFT, la conformation pelote fournit une importante concentration locale en styrène autour de l'extrémité réactive favorisant ainsi une croissance rapide des chaînes et la formation de copolymères à blocs bien définis qui s'auto-assemblent en particules stables. Au contraire, à pH $\geq 6,5$, les chaînes de PAMA étant déployées, l'environnement est moins favorable à une croissance contrôlée du bloc PS du fait de l'hydrolyse de l'extrémité RAFT et de cette concentration locale en styrène probablement faible. Dans ces conditions, les particules peuvent être générées par deux mécanismes : l'auto-assemblage et la nucléation homogène. Ces différents points sont confirmés par le fait que des particules isométriques de l'ordre de 40 nm de diamètre, caractéristiques d'un mécanisme d'auto-assemblage, sont obtenues à pH = 3,4, alors qu'une distribution large des tailles de particules est observée pour des pH plus élevés. Néanmoins les latex sont stables quel que soit le pH.

Des particules auto-stabilisées de PMMA et P(St-*co*-ABu) ont été également formées avec ce système. La polymérisation est toujours contrôlée, mais les distributions des masses molaires sont plus larges. Des copolymères triblocs bien définis de PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-ABu) et PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-AMe) ont également pu être produits.

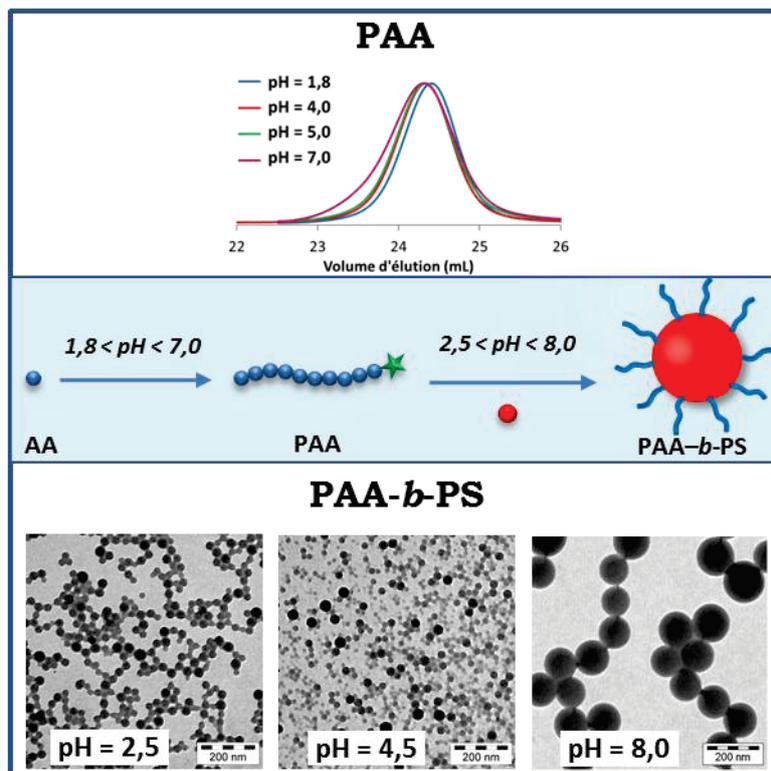
Références bibliographiques

1. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2191-2204.
2. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawket, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243-9245.
3. Charleux, B.; Delaitre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6753-6765.
4. Thomas, R. J. *Water Borne Coatings* **1989**, *12*, 8-10.
5. Morishita, M.; Goto, T.; Takayama, K.; Peppas, N. A. *J. Drug Delivery Sci. Technol.* **2006**, *16*, 19-24.
6. Städler, B.; Price, A. D.; Zelikin, A. N. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 14-28.
7. Chaduc, I.; Zhang, W.; Rieger, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1270-1276.
8. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584-7593.
9. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
10. Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*. Wiley-VCH Weinheim, 2007.
11. Guillaeneuf, Y.; Gimes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3108-3114.
12. Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485-5492.
13. Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Charleux, B.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282.
14. Nicolas, J.; Mueller, L.; Dire, C.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4470-4478.
15. Nicolas, J.; Brusseau, S.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 34-47.
16. Dire, C.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1897-1903.
17. Brusseau, S.; Belleney, J.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 720-729.
18. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Chamignon, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5590-5598.
19. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3746.
20. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
21. Ashford, E. J.; Naldi, V.; O'Dell, R.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Chem. Commun.* **1999**, 1285-1286.
22. Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT Polymerization*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
23. Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
24. Yang, C.; Cheng, Y. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1191-1201.
25. Hosseini Nejad, E.; Castignolles, P.; Gilbert, R. G.; Guillaeneuf, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2277-2289.
26. Pelet, J. M.; Putnam, D. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1494-1499.
27. Bausard, J.-F.; Habib-Jiwan, J.-L.; Laschewsky, A.; Mertoglu, M.; Storsberg, J. *Polymer* **2004**, *45*, 3615-3626.
28. Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Hester, R. D.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735-1741.
29. Kuchta, F.-D.; van Herk, A. M.; German, A. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3641-3649.
30. In *Polymer Handbook (Fourth Edition)*, John Wiley and Sons, Inc ed.; 1999; p II.6.
31. Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Kukučková, S.; Lacik, I. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 23-32.
32. Lacik, I.; Ucnova, L.; Kukučková, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7753-7761.
33. Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Lacik, I. *Macromolecules* **2005**, *39*, 184-193.

34. Katchalsky, A.; Blauer, G. *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 1360-1370.
35. Barone, G.; Crescenzi, V.; Liquori, A. M.; Quadrifoglio, F. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2341-2345.
36. Olea, A. F.; Thomas, J. K. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1165-1169.
37. Ruiz-Perez, L.; Pryke, A.; Sommer, M.; Battaglia, G.; Soutar, I.; Swanson, L.; Geoghegan, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2203-2211.
38. Girod, M.; Dagany, X.; Boutou, V.; Broyer, M.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Mordehai, A.; Love, C.; Werlich, M.; Fjeldsted, J.; Stafford, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9389-9396.
39. Wang, R.; Zenobi, R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, *21*, 378-385.
40. Zhou, S.; Cook, K. D. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 963-969.
41. Gillies, E. R.; Jonsson, T. B.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11936-11943.
42. Sarkar, N.; Das, K.; Nath, D. N.; Bhattacharyya, K. *Langmuir* **1994**, *10*, 326-329.
43. Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1956**, *29*, 465-70.
44. Lippert, E. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10a*, 541-5.
45. Mark, J. E., *Polymer Data Handbook (2nd Edition)*. Oxford University Press: New York, 2009.
46. Sackett, D. L.; Wolff, J. *Anal. Biochem.* **1987**, *167*, 228-234.
47. Selivanov, N.; Samsonova, L.; Artyukhov, V.; Kopylova, T. *Russ. Phys. J.* **2011**, *54*, 601-606.
48. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4075-4084.
49. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P.-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, *54*, 2011-2019.
50. Chenal, M.; Bouteiller, L.; Rieger, J. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 752-762.
51. Wang, X.; Luo, Y.; Li, B.; Zhu, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6414-6421.
52. Boissé, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M.-H.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1950-1952.
53. Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.-D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267-3280.
54. Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*. Academic Press: London, 1995.
55. Concentration de solution aqueuse saturée de i) styrène: $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à 50°C (Lane, W. H. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1946, *18*, 295-296); ii) *n*-acrylate de butyle: $6,4(10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à 50°C (Capek, I.; Barton, J.; Ordinova, E. *Chem. Zvesti* 1984, *38*, 803-820); iii) méthacrylate de méthyle = $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ à 50°C (Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984, *22*, 3225-3253)
56. Odian, G., *Principles of Polymerization, 4th Edition*. Wiley: 2004.
57. Ahmad, N. M.; Charleux, B.; Farcet, C.; Ferguson, C. J.; Gaynor, S. G.; Hawket, B. S.; Heatley, F.; Klumperman, B.; Konkolewicz, D.; Lovell, P. A.; Matyjaszewski, K.; Venkatesh, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2002-2021.
58. Chrástová, V.; Citovický, P.; Bartuš, J. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem* **1994**, *31*, 835-846.
59. Bar-Nes, G.; Hall, R.; Sharma, V.; Gaborieau, M.; Lucas, D.; Castignolles, P.; Gilbert, R. G. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3149-3163.
60. Luo, Y.; Wang, X.; Zhu, Y.; Li, B.-G.; Zhu, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7472-7481.
61. Wei, R.; Luo, Y.; Xu, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2980-2989.

Chapitre III

Synthèse de particules de latex stabilisées par du poly(acide acrylique)



Sommaire

| | | |
|--------------|---|------------|
| III.1 | Introduction | 108 |
| III.2 | Polymérisation RAFT de l'acide acrylique dans l'eau..... | 109 |
| III.2.1 | Etat de l'art | 109 |
| III.2.2 | Effet du solvant de polymérisation..... | 111 |
| III.2.3 | Effet de la température | 113 |
| III.2.4 | Effet de la concentration en monomère..... | 115 |
| III.2.5 | Effet du pH..... | 117 |
| III.2.6 | Synthèse de PAA de haute masse molaire..... | 120 |
| III.2.7 | Conclusion..... | 122 |
| III.3 | Polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT PAA-CTPPA..... | 123 |
| III.3.1 | Effet du pH..... | 123 |
| III.3.2 | Effet de la concentration en PAA-CTPPA | 131 |
| III.4 | Conclusion..... | 133 |

III.1 Introduction

Le poly(acide acrylique) (PAA) et les copolymères à base d'acide acrylique sont très utilisés dans l'industrie en raison de leur sensibilité au pH et à la force ionique, notamment pour la production d'hydrogels, de super-absorbants, de membranes et de dispersants.¹ La synthèse de copolymères à blocs amphiphiles bien définis portant un segment PAA n'est pas aisée puisqu'il s'agit d'associer des polymères de nature opposée. Les conditions de préparation de chacun des blocs sont parfois incompatibles, et la synthèse de copolymères à blocs nécessite plusieurs étapes. Ainsi, ces copolymères amphiphiles sont souvent obtenus après hydrolyse d'un bloc de type polyacrylate de copolymères diblocs préparés par polymérisation dans des solvants organiques. L'application de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu dispersé permet à présent de synthétiser directement ces copolymères dans l'eau. Parmi les techniques de PRC, la RAFT s'est révélée être la plus adaptée à la polymérisation de l'AA. En polymérisation RAFT en émulsion, l'utilisation de PAA comme macroRAFT a fait l'objet de quelques études.²⁻⁶ Ferguson et al., les pionniers de la stratégie PISA, ont employé des oligomères de PAA (environ 5 unités) pour polymériser l'acrylate de *n*-butyle (ABu) en émulsion dans des conditions affamées en monomère (procédé semi-continu). Un bon contrôle des masses molaires et de la stabilité colloïdale a été atteint.^{4,5} En suivant le même procédé, des macroRAFTs de PAA de masses molaires différentes mais toujours faibles (entre 9 et 10 unités de AA) ont été employés pour la polymérisation du styrène et de l'ABu.^{2,6} Plus récemment Chenal et al. ont étudié la polymérisation de l'ABu dans des conditions batch en présence de macroRAFT PAA de masses molaires plus élevées (de 1470 à 4500 g mol⁻¹).³ L'influence de différents paramètres sur le contrôle de la polymérisation, tels que le pH et la masse molaire des blocs PAA et PABu, a été discutée. Des latex stables ont été obtenus à 23 % de taux de solide et des copolymères à blocs avec des masses molaires de 100 kg mol⁻¹ ont pu être formés. Dans ces exemples, les PAA ont été préparés par polymérisation RAFT en milieu organique.

L'objectif de ce chapitre est de montrer que la stratégie de polymérisation one-pot peut être appliquée à la polymérisation en émulsion du styrène en présence de macroRAFT PAA, et que des nanoparticules cœur-couronne PS-PAA d'architecture bien contrôlée peuvent être ainsi obtenues. L'efficacité de ce procédé a été démontrée dans le chapitre précédent par la synthèse de nanoparticules stables constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis à base de PAMA. Ce même procédé a également été appliqué avec succès à la synthèse de nano-objets à base de P(AMA-co-MAPOE).⁷⁻⁹

Cette stratégie étant basée sur la synthèse dans l'eau de macroRAFTs hydrophiles bien définis par polymérisation RAFT, une étude a d'abord été menée afin de trouver les conditions optimales pour préparer à conversion complète des macroRAFTs PAA de faible dispersité. Ces macroRAFTs ont

ensuite été utilisés dans la polymérisation en émulsion du styrène. L'influence du pH et de la concentration en macroRAFTs sur le contrôle de la polymérisation et la stabilité colloïdale a été explorée.

III.2 Polymérisation RAFT de l'acide acrylique dans l'eau

Contrairement à l'AMA, la polymérisation RAFT dans l'eau pure de l'AA a déjà été décrite dans la littérature.^{10, 11} Cependant l'influence de paramètres comme le pH et la concentration en monomère n'a pas été abordée. Le couple agent RAFT/amorceur CTPPA/ACPA utilisé avec succès pour la synthèse dans l'eau de PAMA bien définis (Chapitre II) a été évalué pour la formation de macroRAFT de PAA (Schéma III.1). Différents paramètres ont été variés afin de trouver les conditions optimales de synthèse.

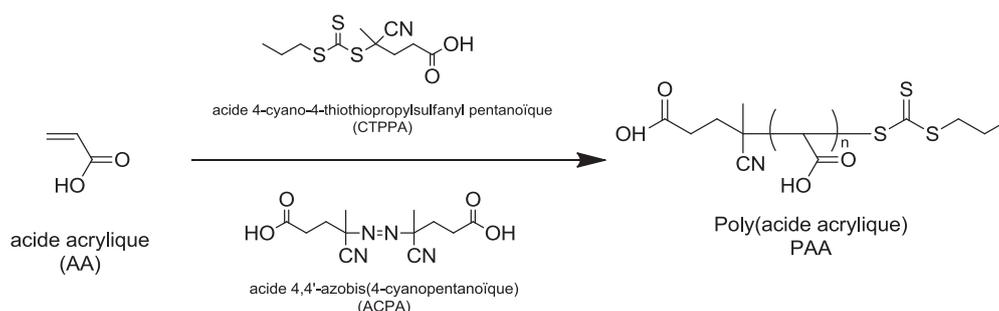


Schéma III.1 : Polymérisation RAFT de l'acide acrylique dans l'eau

III.2.1 Etat de l'art

La polymérisation RAFT dans l'eau de l'AA a déjà été évoquée dans le chapitre I. Nous nous proposons ici de faire un état de l'art plus détaillé de la PRC de l'AA en solvant organique et dans l'eau. Par comparaison avec l'AMA, la polymérisation contrôlée de l'AA a fait l'objet d'un plus grand nombre d'études. Différentes techniques de PRC ont été employées. Comme mentionné précédemment, l'ATRP n'est pas adaptée aux monomères acides en raison de la réaction de ces monomères avec le complexe métallique.^{12, 13} L'utilisation de la NMP est également problématique pour plusieurs raisons. D'une part, la dégradation des nitroxydes intervient en milieu aqueux acide,

mais surtout la constante de vitesse de propagation k_p de ce monomère est élevée alors que les alkoxyamines sont très stables (constante de dissociation faible). Néanmoins, Couvreur et al. ont obtenu un bon contrôle de la polymérisation qui a été menée dans le dioxane à 120 °C en présence du nitroxyde SG1.¹⁴ Une autre technique de PRC, basée sur l'utilisation de complexe de porphyrine de cobalt (CMRP), a permis de synthétiser des PAA de masses molaires élevées et de faible dispersité.¹⁵ Cependant, la RAFT est sans doute la technique la plus performante pour synthétiser des PAA bien définis comme le prouve le nombre d'articles qui lui sont consacrés. Chiefari et al. sont les premiers à reporter la synthèse de PAA de faible dispersité par le procédé RAFT.¹⁶ La polymérisation a été conduite dans le DMF avec l'agent RAFT dithiobenzoate de phényle. Par la suite, Chong et al. ont montré que des copolymères à blocs PABu-*b*-PAA bien définis pouvaient être obtenus avec ce même agent RAFT dans le DMF.¹⁷ Une étude détaillée de l'homopolymérisation de l'AA a été menée par Ladavière et al.¹¹ Plusieurs agents RAFT ont été testés, incluant des dithioesters, des dithiocarbamates, des xanthates et des trithiocarbonates, dans l'éthanol et dans l'eau. Mais pour ce dernier cas très peu de données sont fournies. La polymérisation s'est révélée être mieux contrôlée en présence de trithiocarbonate ou de phénoxyxanthate. Dans un second article, ils ont décrit la synthèse de copolymères PABu-*b*-PS bien contrôlée dans l'éthanol à partir de ces deux types d'agents RAFT.¹⁸ Ce même groupe a complété ces travaux par une étude sur l'effet du solvant.¹⁹ Les polymérisations ont été conduites dans le méthanol, l'éthanol, le 2-propanol et le dioxane en présence de deux agents RAFT trithiocarbonate. Des réactions de transfert au solvant ont été observées dans tous les cas, spécialement avec le 2-propanol, à hautes conversions ou pour des rapports [AA]/[RAFT] élevés. Des réactions de transfert aux polymères ont également été observées en fin de polymérisation. Récemment, Pelet et al. ont montré qu'une estérification partielle des groupements acide carboxylique se produisait lors de la synthèse de PAA de masse molaire élevée dans le méthanol bien que des polymères de faible dispersité aient été obtenus.²⁰ L'efficacité des trithiocarbonates comme agents RAFT dans la polymérisation de l'AA a été aussi démontrée par Lai et al.²¹ L'utilisation de trithiocarbonates terminés par un carboxyle a permis d'obtenir des PAA de faible dispersité dans le DMF mais aussi dans l'eau. Ji et al. ont mené une étude plus détaillée sur la polymérisation de l'AA dans l'eau pure en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate.¹⁰ Des PAA bien définis sur une large gamme de masses molaires ont été obtenus. D'après les auteurs, les réactions de transfert au solvant et au polymère sont limitées dans ces conditions. La polymérisation contrôlée de l'AA a également été réalisée sous irradiation γ (^{60}Co) en présence de trithiocarbonate de dibenzyle à température ambiante en masse et en solution dans le DMF et le dioxane.²² En utilisant cette même technique mais avec des agents RAFT de types trithiocarbonate de nature différente, Millard et al. ont obtenu un bon contrôle de la polymérisation de l'AA dans l'eau pure et dans un mélange eau/acétone (85/15 (v/v)).²³ Une expérience d'extension de chaînes à l'aide de NIPAM a confirmé le caractère vivant des chaînes. Par irradiation UV, des PAA bien contrôlés ont pu être également formés dans l'eau et dans un mélange eau/acétone (85/15 (v/v)) en présence d'agents RAFT trithiocarbonate.^{24, 25} Le procédé MADIX a été

utilisé avec succès pour la synthèse de PAA et de copolymères à base d'acide acrylique et d'acrylamide dans un mélange eau/alcool isopropylique (4/1 (v/v)).

Au regard de ces données, la polymérisation de l'AA par RAFT permet de préparer des PAA de faible dispersité sur une large gamme de masses molaires ($< 230000 \text{ g mol}^{-1}$). La dégradation possible de l'agent RAFT et de l'extrémité réactive du PAA n'a jamais été évoquée. En outre, les réactions de transfert au polymère et au solvant sont limitées dans l'eau. Néanmoins, l'influence de paramètres tels que la température, la concentration en monomère et le pH n'a jamais été discutée. Dans la présente étude, nous avons voulu vérifier que notre système contrôlait efficacement la polymérisation RAFT dans l'eau de l'AA sous différentes conditions (température, concentration en monomère, pH...).

III.2.2 Effet du solvant de polymérisation

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'utilisation de l'eau au lieu de solvants organiques avait un effet bénéfique sur la cinétique de polymérisation de l'AMA et sur le contrôle des masses molaires. En effet, dans les solvants organiques, les molécules de monomère ont tendance à s'auto-associer via des liaisons hydrogène, menant ainsi à une augmentation de l'énergie d'activation pour l'étape de propagation. Dans le cas de l'AA, Ladavière et al. ont également observé un fort impact de la nature du solvant sur la cinétique de polymérisation, la polymérisation était plus rapide dans l'eau que dans l'éthanol ou le méthanol.¹¹ Cependant aucune donnée cinétique n'a été fournie. Dans une première série d'expériences, nous avons comparé l'eau à deux solvants organiques, le dioxane et l'éthanol. Les synthèses ont été conduites à $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ en AA pour un rapport $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}]$ fixe et égal à 52 (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AA dans différents solvants avec $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}] = 52$.

| Exp ^a | Solvant | T (°C) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol^{-1}) | M_n^c (g mol^{-1}) | \mathcal{D}^c |
|------------------|---------|-----------|--------------------------|--------------|---|------------------------------------|-----------------|
| 10-IC05 | éthanol | 70 | 94 | 6 | 3780 | 4010 | 1,13 |
| 12-IC233 | eau | 70 | 98 | 6 | 3930 | 4625 | 1,07 |
| 12-IC232 | dioxane | 70 | 98 | 6 | 3930 | 4590 | 1,11 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec $[\text{AA}] = 5,5 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$, $T = 70 \text{ °C}$. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Le pH est celui imposé par l'AA ($\text{pH} \approx 2$).

La polymérisation conduite dans l'eau est plus rapide que celles conduites dans les solvants organiques (Figure III.1). La différence est cependant moins marquée que dans le cas de l'AMA (II.2.2). La période d'inhibition est plus courte dans l'eau (moins de 55 min au lieu d'environ 80 min pour l'éthanol et le dioxane) et une conversion de 98% est atteinte après 6h de polymérisation.

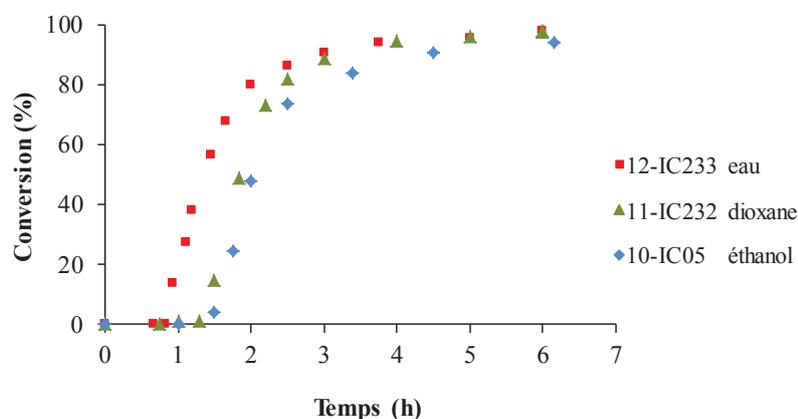


Figure III.1 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans différents solvants. $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AA] = 5,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

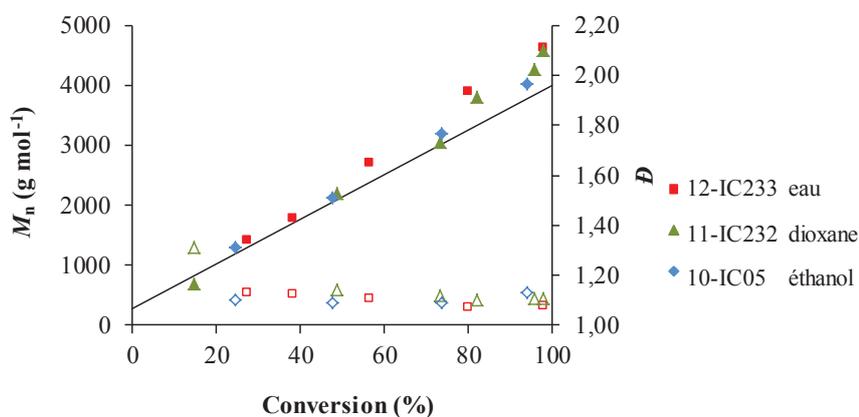


Figure III.2 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans différents solvants. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AA] = 5,5 \text{ mol L}^{-1}$ à $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans chaque cas, un bon contrôle des masses molaires est observé (Figure III.2). Les masses molaires évoluent linéairement avec la conversion et les dispersités sont faibles ($D < 1,13$). Les valeurs expérimentales sont toutefois supérieures aux valeurs théoriques. Il est à noter que la distribution des masses molaires est plus étroite lorsque l'eau est utilisée ($D = 1,07$). L'utilisation de l'eau permet donc d'obtenir des polymères bien définis à très haute conversion en moins de 6h. Dans les études suivantes, nous allons étudier les effets de la température, de la concentration en monomère et du pH

sur le contrôle de la polymérisation. La synthèse d'un PAA de masse molaire élevée sera décrite dans une dernière partie.

III.2.3 Effet de la température

Deux expériences ont été menées à 70 °C et 80 °C avec une concentration en AA de 1 mol L⁻¹ (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT du AA dans l'eau à pH = 1,8 à différentes températures avec [AA]/[CTPPA] = 52.

| Exp ^a | T (°C) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c |
|------------------|--------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| 11-IC29 | 80 | 97 | 6 | 3895 | 4075 | 1,08 |
| 12-IC129 | 70 | 95 | 7 | 3820 | 4370 | 1,09 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec [CTPPA]/[ACPA] = 10 et [AA] = 1 mol L⁻¹. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

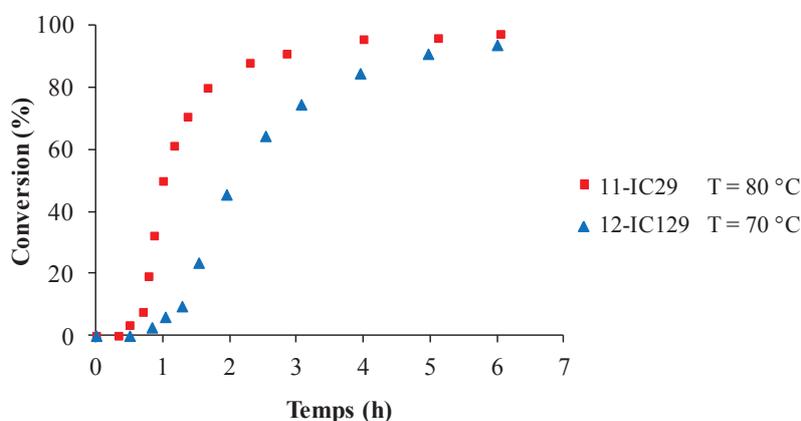


Figure III.3 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à différentes températures. [AA]/[CTPPA] = 52, [CTPPA]/[ACPA] = 10, [AA] = 1 mol L⁻¹.

Comme attendu, la polymérisation est plus rapide à 80 °C (Figure III.3). Une conversion quasi-complète est atteinte après 6 h alors qu'une conversion de 95% est obtenue après 7h à 70 °C. Dans les deux cas, une période d'inhibition d'environ 40 min est observée. Les polymérisations sont contrôlées comme le prouvent l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion, les faibles dispersités et le bon accord entre les valeurs des masses molaires expérimentales et théoriques (Figure III.4).

Cependant, dans le cas de l'expérience à 80 °C, un épaulement est observé sur le chromatogramme du polymère final signifiant la formation d'une faible quantité de chaînes de masses molaires élevées en fin de polymérisation (Figure III.5). La valeur de la masse molaire de ces chaînes, qui est deux fois supérieure à celle de la population majoritaire, indique qu'elles sont issues d'une terminaison irréversible par couplage bimoléculaire. Ces chaînes ne sont donc plus capables de réamorcer une polymérisation. Pour la suite, les polymérisations seront conduites à 70 °C.

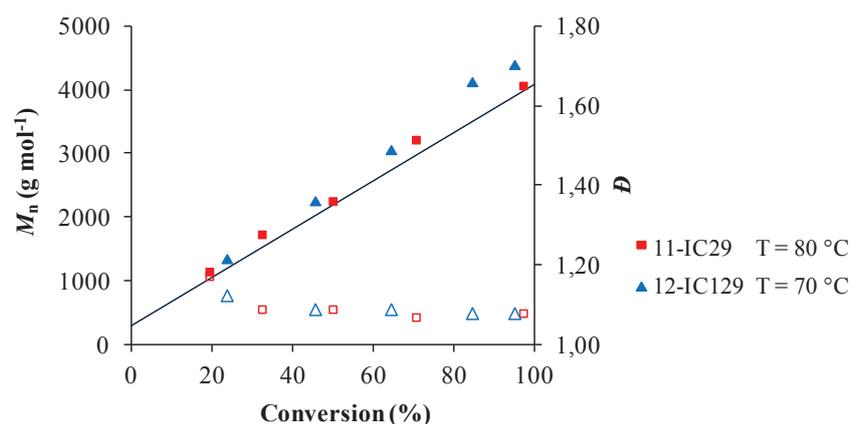


Figure III.4 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à différentes températures. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

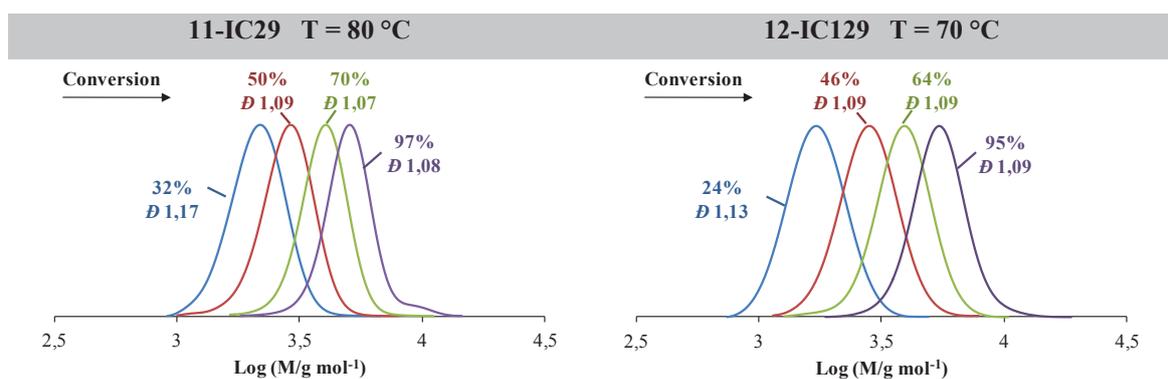


Figure III.5 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) obtenus à l'issue de la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 et à 80 °C $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AA] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

III.2.4 Effet de la concentration en monomère

Nous venons de voir que la polymérisation devait être conduite à 70 °C afin de limiter les réactions de terminaison entre chaînes. Or à cette température la polymérisation est lente. Pour augmenter la vitesse de polymérisation, tout en gardant constant le rapport [CTPPA]/[ACPA], la concentration en AA a été augmentée et variée de 1 mol L⁻¹ à 5,5 mol L⁻¹ (Tableau III.3). Nous avons étudié l'impact de cette variation sur la qualité du contrôle.

Tableau III.3 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau à différentes concentrations en AA avec [AA]/[CTPPA] = 52.

| Exp ^a | [AA] (mol L ⁻¹) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c |
|------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|
| 12-IC233 | 5,5 | 98 | 6 | 4000 | 4625 | 1,07 |
| 11-IC23 | 3,5 | 100 | 5,5 | 4000 | 4270 | 1,07 |
| 12-IC129 | 1 | 95 | 7 | 3820 | 4370 | 1,09 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec [CTPPA]/[ACPA] = 10 à 70 °C et 1,8 < pH < 2,0. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La vitesse de polymérisation augmente, comme attendu, avec la concentration en monomère (Figure III.6). En effet la même tendance avait été observée avec l'AMA (II.2.2). Dans le cas de la polymérisation radicalaire classique de l'AA, il a été montré que la valeur de k_p diminuait avec l'augmentation de la concentration en monomère.²⁶⁻²⁸ Les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène) entre le monomère et l'état de transition lors de l'étape de propagation seraient à l'origine de ce phénomène. La diminution du k_p est probablement ici contrebalancée par l'augmentation du nombre de radicaux. En effet, en augmentant la concentration en monomère, la concentration en amorceur a également été augmentée afin de garder constant le rapport [CTPPA]/[ACPA]. Quelle que soit la concentration en AA, la polymérisation est contrôlée comme l'attestent l'évolution linéaire des masses molaires et les distributions étroites en masses molaires ($\mathcal{D} < 1,10$). Cependant, la valeur de la masse molaire moyenne en nombre en fin de polymérisation est plus élevée et donc plus éloignée de la valeur théorique.

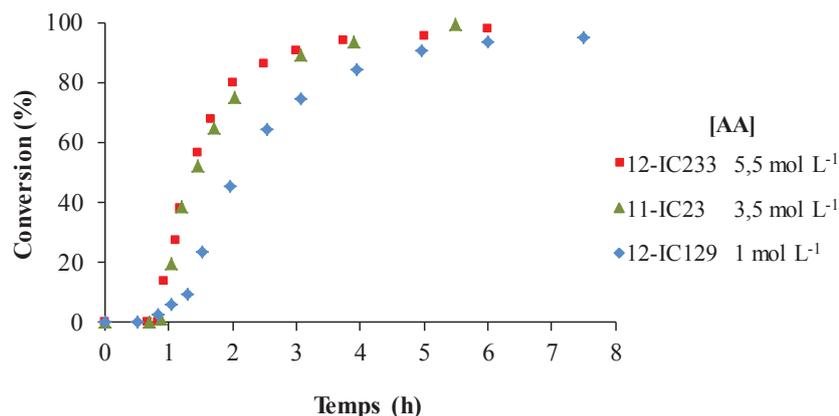


Figure III.6 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 °C à différentes concentration en AA. $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$.

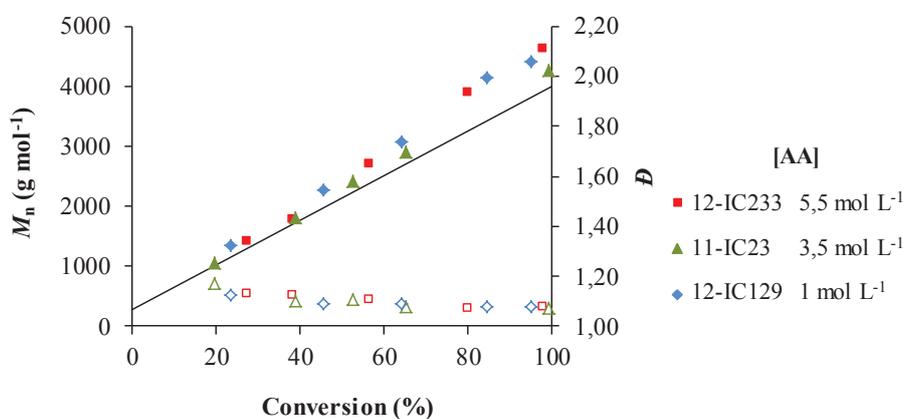


Figure III.7 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à différentes concentrations. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$.

La polymérisation RAFT de l'AA est contrôlée sur une large gamme de concentration. Les expériences suivantes seront réalisées pour une concentration en AA de 3,5 mol L⁻¹. A cette concentration, des PAA de faible dispersité sont obtenus par une conversion complète de l'AA et dans un temps de réaction convenable.

III.2.5 Effet du pH

L'effet du pH sur la polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau n'a jamais été décrit dans la littérature. Dans les exemples décrits, les expériences ont systématiquement été réalisées à pH acide. Dans certains cas, une faible quantité de base était ajoutée dans le milieu dans l'unique but de neutraliser l'agent RAFT. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le pH avait un impact considérable sur la cinétique et le contrôle de la polymérisation de l'AMA. L'hydrolyse de l'extrémité RAFT qui devenait très importante pour un pH supérieur à 6 conduisait à une perte de contrôle. Il est donc vraisemblable de penser que la synthèse de PAA sera de même affectée par le pH. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que l'ionisation, à la fois du monomère et du polymère, a un effet sur la cinétique de polymérisation radicalaire classique de l'AA.^{29, 30} k_p diminue d'un ordre de grandeur entre un système non ionisé et un système totalement ionisé. Ceci serait dû à l'existence d'interactions répulsives entre le monomère et le macroradical (une étude plus récente menée sur la polymérisation de l'AMA montre qu'en réalité le système est sûrement plus complexe³¹). En outre, lorsqu'un excès de base ou de sel est ajouté à un système totalement ionisé, k_p augmente de nouveau. Kabanov et al. ont expliqué ce phénomène par la présence de paires d'ions.³² La répulsion entre les espèces chargées est atténuée par l'augmentation de la force ionique. En outre, la variation de k_p avec le pH dépend aussi de la concentration en monomère.^{27, 28, 30}

Nous avons donc décidé de mener une série d'expériences à différents pH compris entre 1,8 (pH naturel de la solution) et 7 (Tableau III.4).

Tableau III.4 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau à différents pH avec $[AA]/[CTPPA] = 52$.

| Exp ^a | pH | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c |
|----------------------|-----|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|
| 12-IC137 | 1,8 | 98 | 6 | 3926 | 4960 | 1,04 |
| 12-IC85 ^d | 4 | 96 | 22 | 3850 | 4765 | 1,02 |
| 12-IC86 ^d | 5 | 91 | 22 | 3650 | 4860 | 1,05 |
| 12-IC87 ^d | 7 | 99 | 22 | 3970 | 5105 | 1,08 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT avec $[CTPPA]/[ACPA] = 10$ et $[AA] = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 70 °C. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES aqueuse. ^d Le pH a été ajusté par ajout de NaOH.

Comme dans le cas de l'AMA, une influence sur la cinétique de polymérisation est observée (Figure III.8). La vitesse de polymérisation diminue lorsque le pH est augmenté de 1,8 à 5. A pH = 7, la vitesse de polymérisation augmente de nouveau mais reste inférieure à celle de la polymérisation menée à pH = 1,8. Il est à noter qu'à pH = 7, l'AA est totalement ionisé. La concentration en amorceur étant la même dans ces quatre expériences, les variations de la vitesse de polymérisation sont dues à une variation de k_p . Ces résultats sont parfaitement cohérents avec les observations faites dans la littérature concernant la polymérisation radicalaire classique de l'AA, et les mêmes conclusions peuvent être appliquées à notre système.^{29, 30}

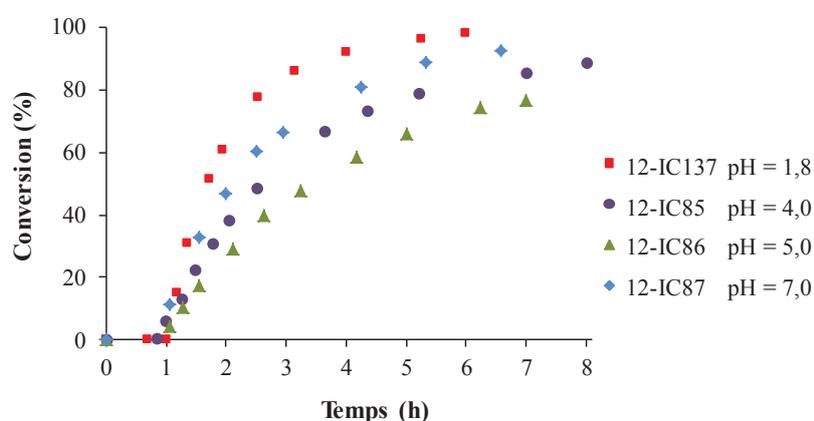


Figure III.8 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 °C et à différents pH. $[AA]/[CTPPA] = 52$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$, $[AA] = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Concernant les masses molaires, un bon contrôle est obtenu quel que soit le pH (Figure III.9). Un déplacement des pics de CES est observé avec la conversion et les dispersités des polymères finaux sont faibles ($D \leq 1,08$). Cependant, les valeurs des masses molaires moyennes en nombre sont supérieures aux valeurs théoriques (Tableau III.4). Les analyses CES ont été réalisées dans l'eau avec un détecteur de diffusion de la lumière. Cette technique est connue pour sous-estimer la contribution des chaînes de faibles masses molaires sur la distribution totale des masses molaires.

Dans le cas de la polymérisation de l'AMA, l'augmentation du pH provoquait une perte du contrôle de la polymérisation du fait d'une hydrolyse de l'extrémité trithiocarbonate (§II.2.5). Une analyse UV a été réalisée afin de suivre dans le temps la dégradation potentielle de l'extrémité trithiocarbonate d'un macroRAFT PAA dilué dans l'eau à pH = 2.5 et pH = 8 à 80 °C. Celle-ci a confirmé que les chaînes de PAA-CTTPA étaient peu sensibles au pH (Figure III.10). Après 6h, quel que soit le pH, seulement 6 % des chaînes ont perdu leur extrémité RAFT. Par ailleurs, le contrôle de la polymérisation étant conservé quel que soit le pH, il semblerait que les réactions de transfert par addition-fragmentation

(transfert à l'agent RAFT ou transfert entre chaînes en croissance) ne soient pas affectées par l'ionisation des espèces engagées.

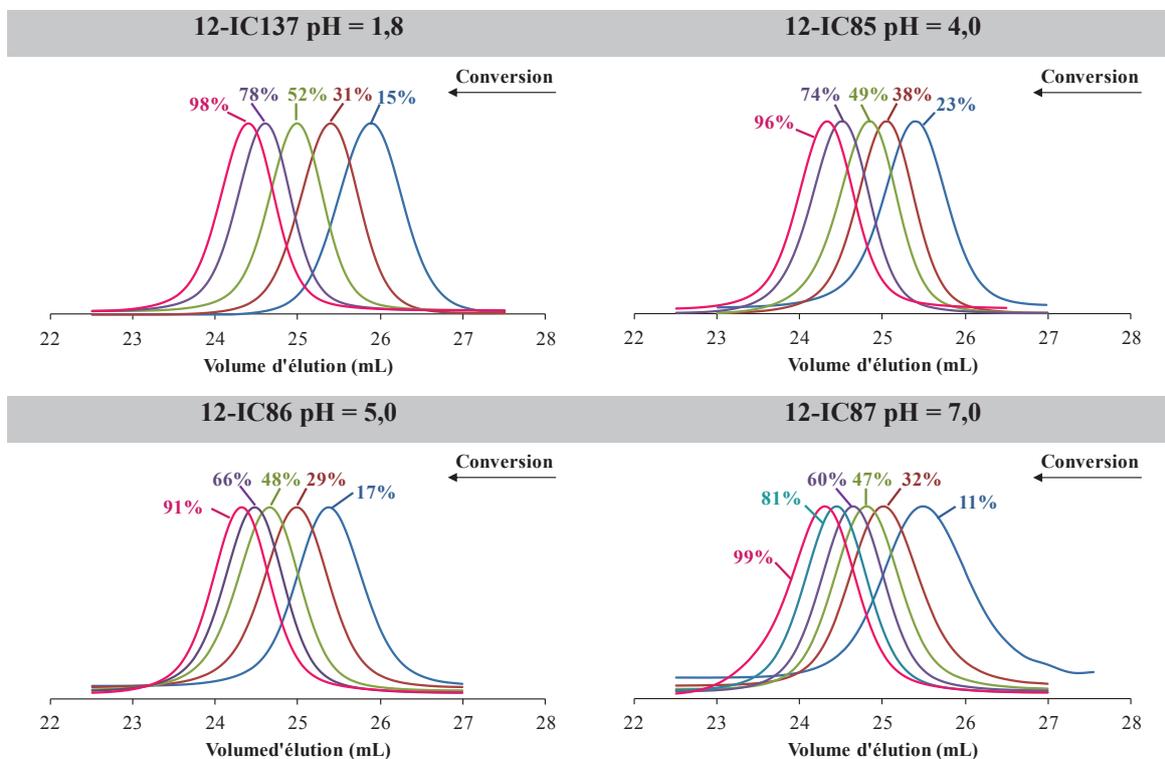


Figure III.9 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES aqueuse) obtenus à l'issue de la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 °C et à différents pH [AA]/[CTPPA] = 52, [CTPPA]/[ACPA] = 10, [AA] = 3,5 mol L⁻¹.

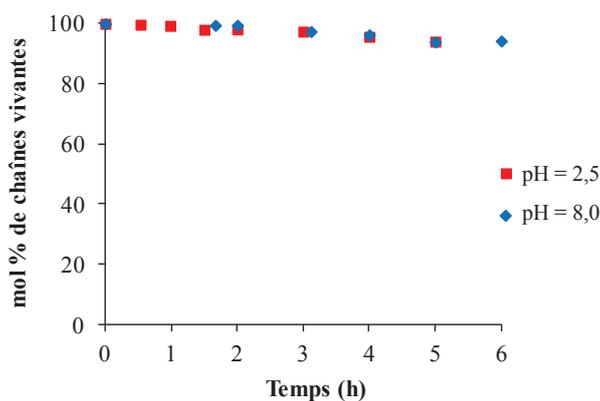


Figure III.10 : Evolutions du pourcentage de chaînes vivantes avec le temps dans une solution aqueuse de macroRAFT PAA-CTPPA ($M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,12$) à 80 °C et à pH = 2,5 et 8. $\lambda = 310 \text{ nm}$.

III.2.6 Synthèse de PAA de haute masse molaire

Il est connu que lors de la synthèse de PAA des réactions de transfert au solvant et aux polymères se produisent.¹⁹ L'impact de ces réactions secondaires sur le contrôle de la polymérisation est d'autant plus important que des masses molaires élevées sont visées. Les réactions de transfert aux polymères conduisent à des polymères branchés. Dans l'eau, le PAA semble moins sensible à ces réactions de transfert.¹⁰ Ji et al. ont réussi à préparer des PAA bien définis de hautes masses molaires ($\mathcal{D} = 1,14$). La synthèse d'un PAA de masse molaire moyenne en nombre théorique de $100000 \text{ g mol}^{-1}$ ($[\text{AA}]/[\text{CTPPA}] = 1385$) a été entreprise dans cette étude et comparée avec une précédente expérience pour laquelle la masse molaire visée est de 4000 g mol^{-1} ($[\text{AA}]/[\text{CTPPA}] = 52$).

Tableau III.5 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau pour différents rapports $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}]$.

| Exp ^a | $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}]$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,\text{theo}}$ (g mol^{-1}) | M_n^c (g mol^{-1}) | \mathcal{D}^c |
|------------------|------------------------------|--------------------------|--------------|--|------------------------------------|-----------------|
| 11-IC23 | 52 | 100 | 5,5 | 4000 | 4270 | 1,07 |
| 12-IC231 | 1385 | 94 | 7 | 94280 | 100510 | 1,12 |

^a Toutes les expériences ont été menées en présence de l'ACPA comme amorceur et du CTPPA comme agent RAFT à $70 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{AA}] = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$, $\text{pH} = 1,8$. ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La polymérisation de l'AA est rapide (Figure III.11). Après 7h de réaction, la conversion est de 94 %. Étonnamment, un temps d'inhibition inférieur à celui observé pour l'expérience menée avec un rapport $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}] = 52$ a été obtenu. En effet, nous avons observé la tendance inverse dans le cas de l'AMA. Par ailleurs, une brutale diminution de la vitesse de polymérisation est observée autour de 75 % de conversion. L'augmentation de la viscosité du milieu pourrait expliquer ce phénomène.

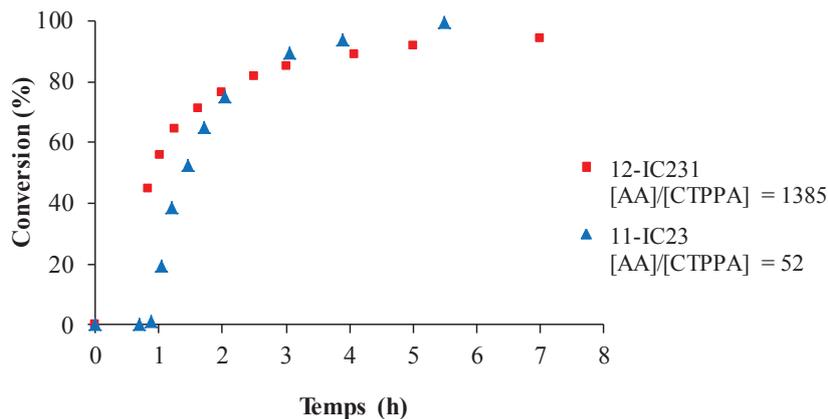


Figure III.11 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 °C et pour différents rapports [AA]/[CTPPA]. [CTPPA]/[ACPA] = 10, [AA] = 3,5 mol L⁻¹.

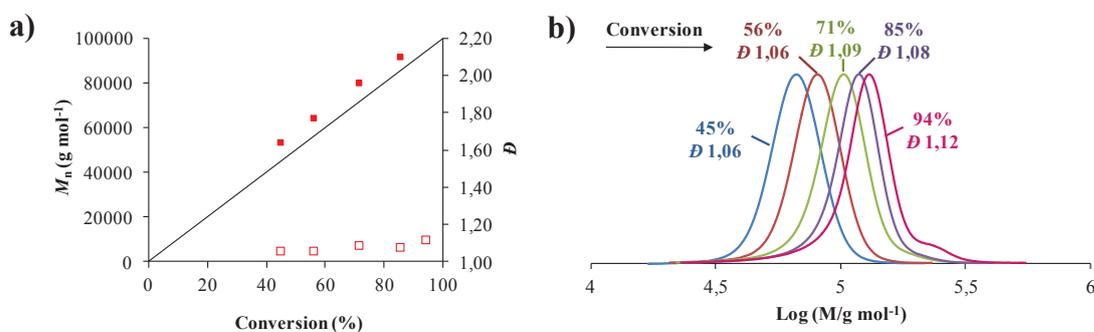


Figure III.12 : (a) Evolution des masses molaires moyenne en nombre M_n en fonction de la conversion et (b) tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) obtenus à l'issue de la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 °C et à pH 1,8 avec [AA]/[CTPPA] = 1385, [CTPPA]/[ACPA] = 10, [AA] = 3,5 mol L⁻¹.

La polymérisation est contrôlée comme le montrent l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion, le bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, et les faibles dispersités (Figure III.12). Un polymère final de masse molaire 100510 g mol⁻¹ avec une distribution de masses molaires très étroite ($\bar{D} = 1,12$) a été obtenu. Néanmoins, un épaulement aux fortes masses molaires, probablement dû à des réactions de couplage, est visible sur le chromatogramme (Figure III.12.b).

Les résultats de CES tendraient à montrer que peu de réactions de transfert ont eu lieu durant la synthèse du PAA. Afin de le confirmer, une analyse RMN ¹³C a été réalisée sur le polymère final dans des conditions semblables à celle décrite par Loiseau et al.¹⁹ Des polymères avec des branchements courts ou longs seront produits si la réaction de transfert au polymère est intra- ou intermoléculaire respectivement. Comme nous pouvons le voir sur le spectre RMN ¹³C (Figure III.13), le carbone

quaternaire (c) est peu résolu et l'intensité du carbone tertiaire (a) adjacent à un branchement est très faible. Le second type de carbone tertiaire (b) résonne au même déplacement chimique que les carbones secondaires de l'unité de répétition. Il est difficilement envisageable de faire une quantification du nombre moyen de branchements dans la chaîne. Néanmoins ces données prouvent que les polymères formés ont une densité de branchement extrêmement faible signifiant que peu de réactions de transfert au polymère se sont produites au cours de la polymérisation.

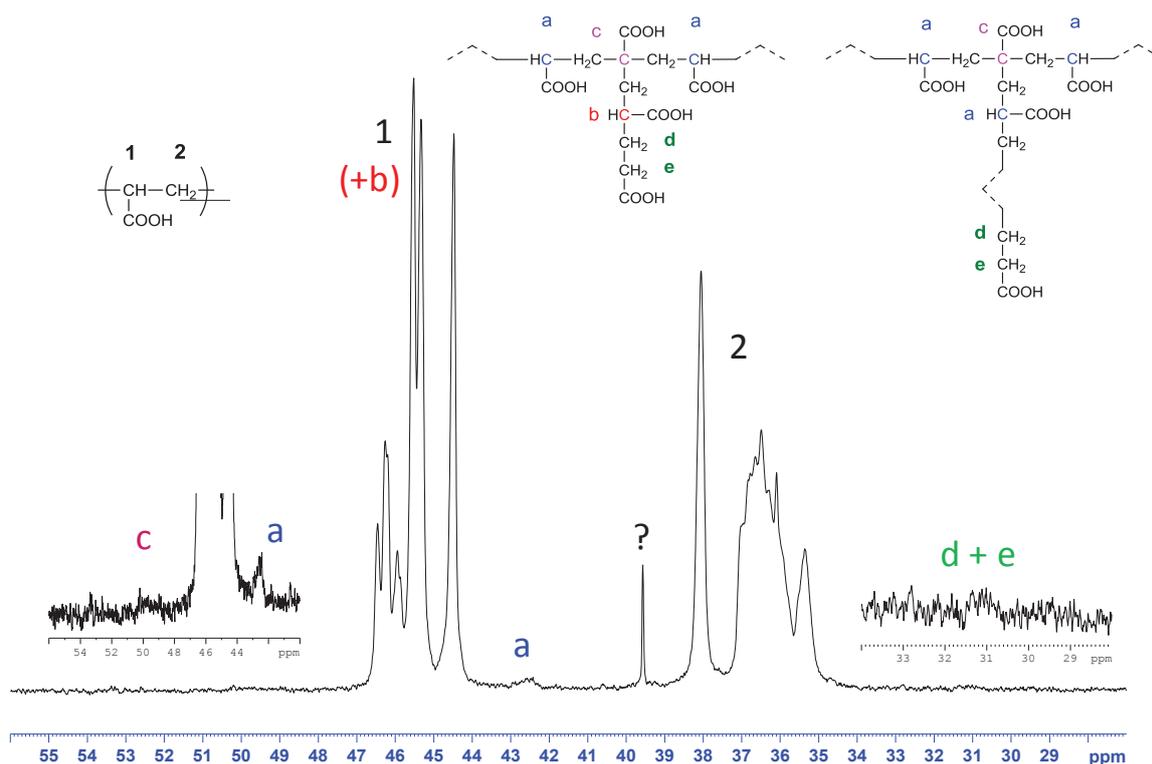


Figure III.13 : Spectre ^{13}C du PAA final (94% de conversion) obtenu à l'issue de la polymérisation RAFT de l'AA conduite dans l'eau à 70 °C et à pH 1,8 avec $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}] = 1385$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$, $[\text{AA}] = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Zone spectrale comprise entre 27 et 56 ppm.

III.2.7 Conclusion

La polymérisation RAFT dans l'eau de l'AA en présence de CTPPA et d'ACPA est contrôlée sur une large gamme de conditions. L'utilisation de l'eau comme solvant au lieu de solvants organiques permet d'accroître la vitesse de polymérisation et d'améliorer le contrôle des masses molaires. Des PAA bien définis sont obtenus à haute conversion en un temps raisonnable, répondant ainsi aux exigences d'un procédé one-pot. Alors que le pH avait un effet dramatique sur le contrôle de la polymérisation de l'AMA, des polymères de faible dispersité ($D = 1,08$) ont été préparés à pH = 7. Ce

système permet également de produire des PAA de masses molaires élevées ($100\ 510\ \text{g mol}^{-1}$) avec une distribution de masses molaires étroites et les réactions de transfert aux polymères inhérentes à la polymérisation des acrylates sont difficilement décelables.

L'objectif principal de cette étude était de trouver les conditions optimales de polymérisation dans l'eau de l'AA qui constitue la 1^{ère} étape du procédé one-pot de polymérisation en émulsion de monomères hydrophobes. Afin de réaliser la synthèse de macroRAFT PAA dans un temps raisonnable, la concentration en monomère utilisée sera supérieure à celle employée dans le cas de macroRAFT PAMA et le pH sera fixé à 1,8. La polymérisation de l'AA sera finalement conduite dans les conditions suivantes : $[\text{AA}] = 3,5\ \text{mol L}^{-1}$, $T = 70\ ^\circ\text{C}$, $[\text{AA}]/[\text{CTPPA}] = 52$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$, pendant 6h.

III.3 Polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT PAA-CTPPA

La polymérisation du styrène a été menée à $80\ ^\circ\text{C}$ en présence de macroRAFT PAA-CTPPA. Après avoir synthétisé le PAA-CTPPA dans l'eau, une partie de cette solution finale est directement introduite dans un réacteur puis diluée avec de l'eau et du styrène de façon à atteindre une concentration massique en styrène proche de 20 %. L'influence du pH et de la concentration en macroRAFT a été étudiée dans cette partie.

III.3.1 Effet du pH

Il a été montré dans des études antérieures que le pH avait une forte influence sur le contrôle de la croissance du bloc hydrophobe, sur la nucléation et sur la stabilité colloïdale.^{3, 33} Ceci a également été vérifié lors de notre étude sur la polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT PAMA (§II.3.2). En milieu acide, des nanoparticules de petites tailles composées de copolymères à blocs bien définis ont été obtenues. L'augmentation du pH a entraîné une perte de contrôle de la polymérisation et l'apparition d'un second type de mécanisme de nucléation, la nucléation homogène. Ces différences observées en fonction du pH ont été attribuées à l'hydrolyse de l'extrémité réactive et aux changements de conformation des chaînes de macroRAFT.

Nous venons de voir que le PAA-CTPPA n'était pas sensible à l'hydrolyse. Des PAA de faible dispersité ont été obtenu à pH = 7. Par ailleurs, l'étude UV a révélé que 94 % des chaînes de PAA étaient encore porteuses d'une extrémité trithiocarbonate. Concernant les changements de conformation de chaînes en solution aqueuse en fonction du pH, une étude de fluorescence identique à celles menées avec le PAMA a été réalisée. Comme le montre la Figure III.14, l'intensité de fluorescence du Nile Red en solution aqueuse est nettement plus faible en présence de PAA-CTPPA qu'en présence de PAMA-CTPPA ; cela signifie que les chaînes de PAA n'adopte pas une conformation pelote comme les chaînes de PAMA en solution acide. Il n'y a donc pas de changement de conformation en fonction du pH.

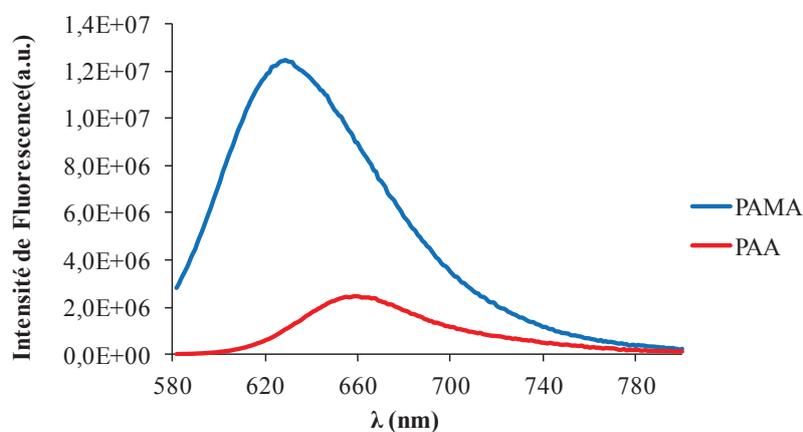


Figure III.14 : Superposition des spectres d'émission de fluorescence du Nile Red dans des solutions de PAMA-CTPPA et de PAA-CTPPA (à 1,7 %) à pH acide (pH naturels des solutions). La longueur d'excitation est de 532 nm.

D'après ces premières données, l'impact du pH sur la polymérisation en émulsion du styrène en présence de PAA-CTPPA ne sera vraisemblablement pas le même que dans le cas où un PAMA-CTPPA est utilisé. Afin de confirmer ce premier résultat, une série d'expériences a été conduite à des pH compris entre 2,5 et 8,1 (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation du styrène en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH

| Exp. ^a | pH ^b | Conv ^c (%) | Temps (h) | M_n^d (g mol ⁻¹) | \bar{D}^d | D_n^e (nm) | D_w/D_n^e | Np^f (10 ¹⁸ L _{eau} ⁻¹) | Coag ^g (wt%) |
|-------------------|-----------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------|-------------|-----------------|-------------|--|----------------------------|
| 11-IC178 | 2,5 | 100 | 6 | 57160 | 1,36 | 33 | 1,08 | 13,8 | 4,5 |
| 11-IC180 | 3,5 | 100 | 7 | 63100 | 1,81 | 26 | 1,23 | 28,5 | 4,0 |
| 11-IC183 | 4,5 | 66 | 22 | 42140 | 2,42 | 24 | 1,28 | 25,2 | 3,7 |
| 11-IC65 | 6,0 | 76 | 22 | 76830 | 1,40 | 27 | 1,5 | 19,9 | 6,4 |
| 11-IC184 | 7,0 | 90 | 5 | 237680 | 1,79 | 106 | 1,05 | 0,37 | 3,4 |
| 11-IC182 | 8,1 | 89 | 5 | 278450 | 1,96 | 145 | 1,04 | 0,14 | 3,3 |

^a Les expériences ont été menées à 80 °C avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène [styrène]/[PAA-CTPPA] = 400, [PAA-CTTPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5. $M_{n, PAA-CTPPA} = 4750$ g mol⁻¹ ([PAA-CTPPA] = 5,05 mmol L⁻¹) excepté dans l'expérience 11-IC65 où $M_{n, PAA-CTPPA} = 4400$ g mol⁻¹ ([PAA-CTPPA] = 5,45 mmol L⁻¹)^b Le pH a été ajusté par addition de NaOH dans le milieu excepté pour le pH = 2,5 qui est le pH naturel de l'émulsion à l'état initial. ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^d M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^e D_n et D_w/D_n ont été obtenus par MET. ^f Calculé à partir du diamètre moyen en nombre obtenu par MET. ^g Basé sur la masse totale de polymère et de macroRAFT.

Le pH a un impact important sur la cinétique de polymérisation (Figure III.15). A pH = 2,5, qui est le pH naturel du milieu de polymérisation, après une période d'inhibition de 3h, une conversion complète est atteinte en moins de 4h. Il est à noter que dans le cas du PAMA-CTPPA (§II.3.2), une période d'inhibition de 40 min seulement avait été observée. Cette différence de cinétique est probablement due au fait que les chaînes de PAMA adopte une conformation pelote à pH acide. Cette conformation fournirait une forte concentration locale en monomère autour de l'extrémité réactive favorisant ainsi la croissance du bloc hydrophobe. Lorsque le pH est augmenté, la période d'inhibition augmente à 3,5h pour le pH = 3,5 et à plus de 8h pour le pH = 4,5 ainsi que pour le pH = 6,0. En effet, le PAA-CTPPA devenant plus hydrophile, il faut plus de temps au bloc hydrophobe PS pour atteindre une masse molaire suffisante pour que les chaînes de copolymère amphiphile commencent à s'auto-assembler. Dans les deux derniers cas, les conversions sont limitées à 66 % et 76 % après 22h de réaction. Étonnamment, à pH = 7,0, la période d'inhibition diminue brusquement et n'est plus que de 1h. Par ailleurs, la vitesse de polymérisation est plus faible qu'à pH acide (pH = 3,5 et 4,5) et la conversion atteint 90 % en 5h. A pH = 8, la cinétique de polymérisation est identique à celle observée à pH = 7.

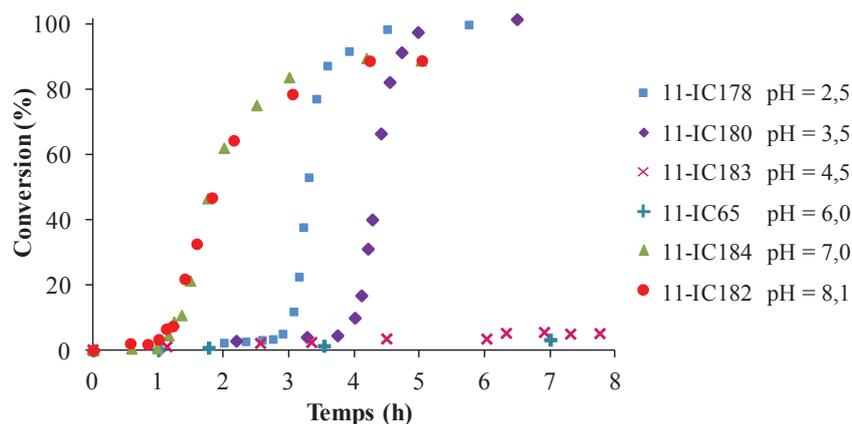


Figure III.15: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

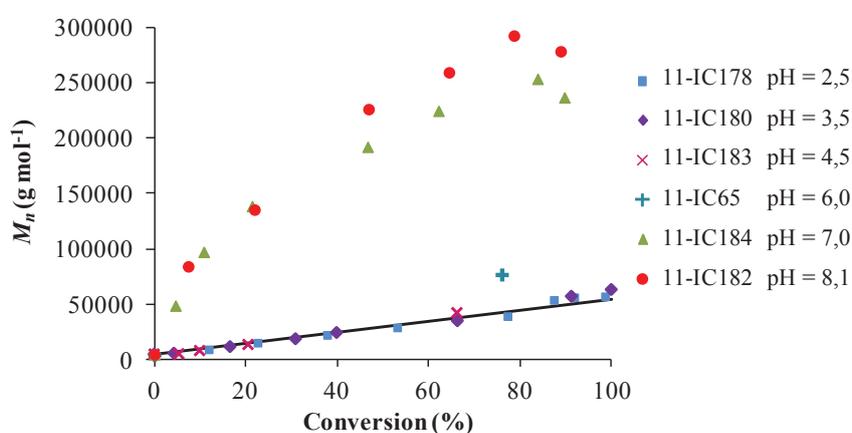


Figure III.16 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH, à 80 °C et amorcée par l'ACPA. La courbe théorique est représentée par une ligne droite. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Le contrôle des masses molaires est également impacté par le pH (Figure III.16). Un bon contrôle de la croissance du bloc PS est observé à pH = 2,5 comme l'attestent l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion et les faibles dispersités (Figure III.16 et Figure III.17). La consommation du macroRAFT est totale mais le réamorçage est lent. En effet, dans les premiers instants de la polymérisation du styrène en émulsion, la fragmentation du radical intermédiaire en faveur du bloc PAA n'est pas favorable. Ceci est observé également à pH = 3,5, 4,5 et 6,0 avec cependant une perte progressive du contrôle. En fin de polymérisation, du macroRAFT résiduel est présent à pH = 4,5 et 6,0. A pH = 7 et 8,1, la situation est différente. Une importante quantité de macroRAFT résiduel est observée à haute conversion. La proportion de PAA-CTPPA présent à pH = 8,1 pour une conversion de 89 % est estimée à 80 % (estimation faite par déconvolution du chromatogramme CES du polymère

final). Ceci mène à une forte déviation des masses molaires théoriques et à des masses molaires élevées ($M_n > 200 \text{ kg mol}^{-1}$, $D > 1,8$). Néanmoins les valeurs des masses molaires finales sont cohérentes si on prend en compte que seulement 20 % du macroRAFT a réagi. De plus, la distribution des masses molaires à faible conversion est étroite, ce qui prouve que la polymérisation du styrène est encore sous contrôle.

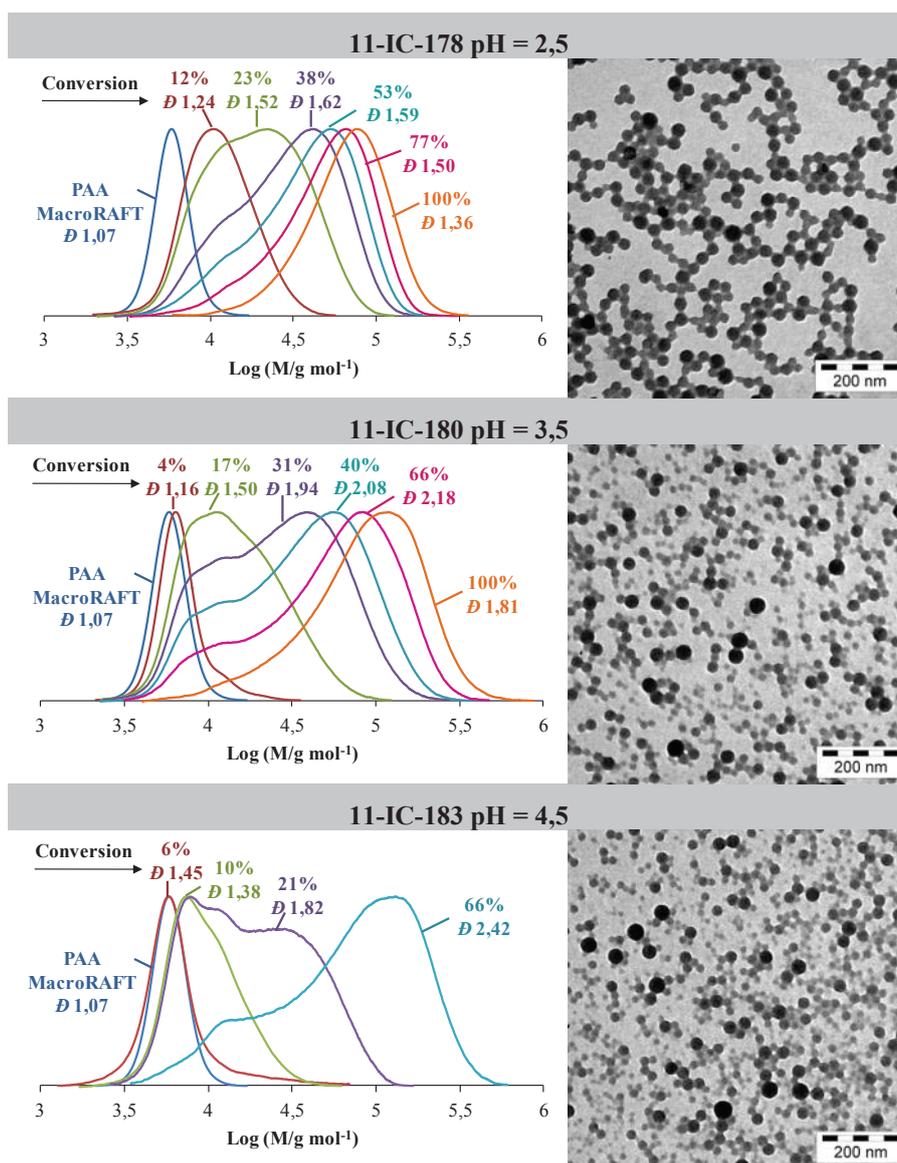
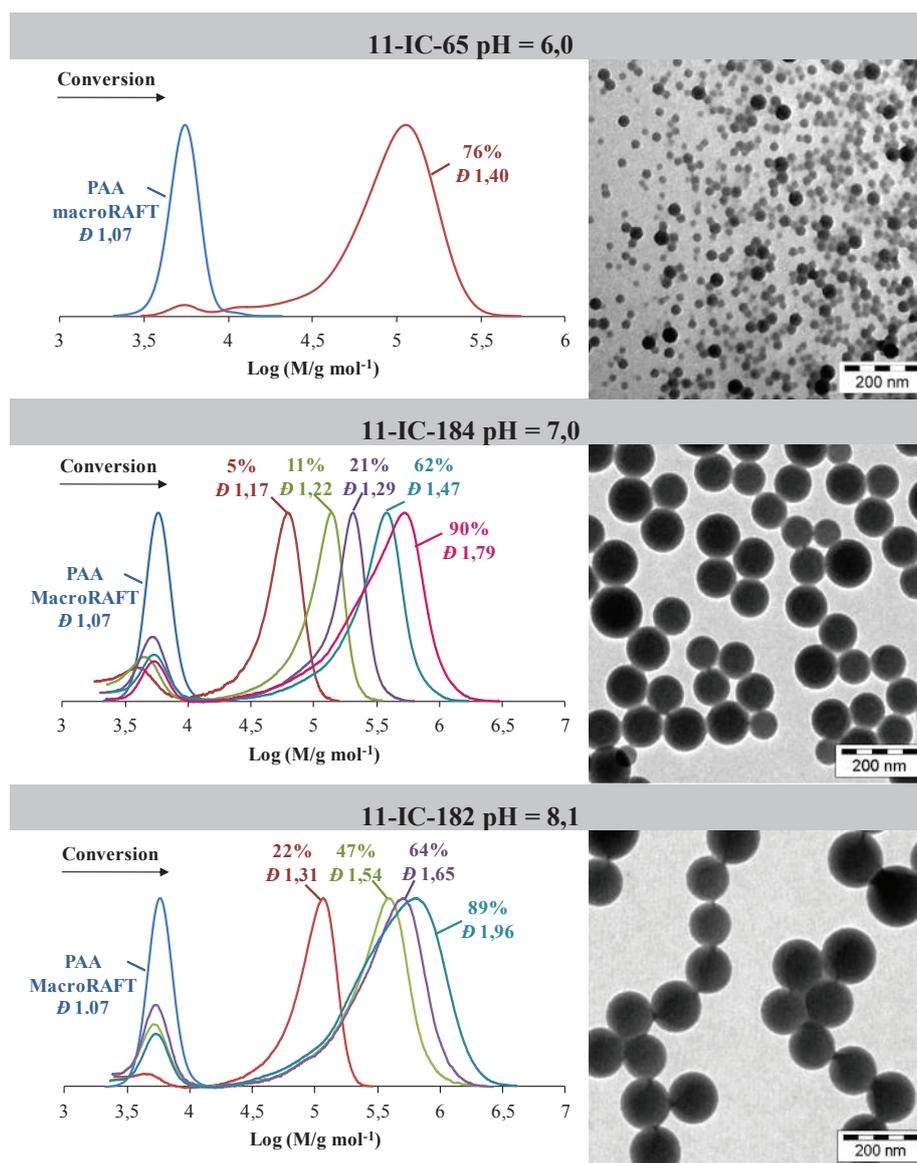


Figure III.17 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH à 80 °C et amorcée par l'ACPA.



Suite de la Figure III.17: Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

D'après ces résultats, deux régimes différents de nucléation semble opérer selon la gamme de pH ($2,5 \leq \text{pH} \leq 6,0$ et $\text{pH} \geq 7$). A $\text{pH} = 2,5$, les masses molaires des copolymères amphiphiles sont contrôlées et de petites particules sont formées, ce qui est cohérent avec un mécanisme d'auto-assemblage selon le procédé PISA. Lorsque le pH est augmenté graduellement jusqu'à 6, la consommation du macroRAFT est de plus en plus lente. La croissance des chaînes de copolymère n'est plus simultanée. Des copolymères amphiphiles sont néanmoins produits mais avec une distribution élevée des masses molaires. A partir de $\text{pH} = 7$, une grande proportion de macroRAFT ne réamorce plus. Toutefois un certain contrôle de la polymérisation est observé et des copolymères à blocs de masses molaires élevées sont formés. Les particules finales ($D_n = 150 \text{ nm}$) sont probablement composées

majoritairement de copolymères à blocs avec un long bloc hydrophobe ($278450 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,96$). Comme nous l'avons mentionné précédemment, la présence de macroRAFT résiduel en fin de polymérisation à $\text{pH} \geq 7$ ne peut pas être imputée à une dégradation de l'extrémité trithiocarbonate. Finalement, la seule différence entre ces deux régimes est le degré d'ionisation des chaînes de PAA-CTPPA. A $\text{pH} \geq 7$, au début de la polymérisation et après la première étape de fragmentation, le styrène s'ajoute sur des macroradicaux de PAA ionisé. Le segment PS atteint toutefois assez rapidement une masse molaire suffisamment élevée pour mener à l'auto-assemblage de ces chaînes de copolymères amphiphiles. La nucléation est même plus rapide à $\text{pH} = 8,1$ qu'à $\text{pH} = 2,5$. La croissance rapide du bloc PS en milieu basique pourrait être attribuée à une diminution de la constante de transfert ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$). Dans le cas du styrène, k_p n'étant pas affectée par le pH, la diminution de C_{tr} est donc due à la diminution de k_{tr} , ce qui se traduit par une lente addition des radicaux PAA-*b*-PS \bullet sur le macroRAFT résiduel PAA-CTPPA également chargé. Cependant, une fois les particules formées, la croissance du bloc PS est contrôlée comme l'atteste le déplacement des chromatogrammes avec la conversion.

Pour vérifier cette hypothèse, une extension de chaînes du PAA-CTPPA a été menée en solution dans l'eau avec un monomère hydrophile neutre, la *N*-acryloylmorpholine (NAM), à différents pH. Les conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées par polymérisation en émulsion. Dans ce système simplifié, la croissance du second bloc n'est plus affectée par l'état dispersé du milieu en début de polymérisation lorsque un monomère hydrophobe c.à.d. le styrène est polymérisé. Cette expérience modèle permet donc d'appréhender plus facilement les phénomènes qui opèrent juste avant la nucléation. L'impact du pH sur les masses molaires dans les premiers instants de la polymérisation pourra être donc directement relié à la constante de vitesse de transfert k_{tr} . De plus, d'après l'étude bibliographique menée dans le chapitre I, l'impact du pH sur l'efficacité de réamorçage de macroRAFT polyélectrolytes n'a jamais été discuté.

La cinétique de polymérisation de la NAM ne semble pas être impactée par le pH (Figure III.18). Dans chaque cas, la polymérisation est rapide et une conversion complète est atteinte en moins d'1h. Des différences sont par contre notables au niveau des masses molaires (Figure III.19). A $\text{pH} = 2,5$ et $3,5$, un bon contrôle des masses molaires est obtenu avec des faibles dispersités ($D \leq 1,10$). Le macroRAFT est consommé rapidement et dans sa totalité. L'augmentation du pH conduit à une consommation de plus en plus lente du macroRAFT mais néanmoins complète (15 min à $\text{pH} = 6,0$ et 30 min à $\text{pH} = 8,0$) et à un élargissement des distributions des masses molaires ($D = 1,18$ à $\text{pH} = 6,0$ et $D = 1,55$ à $\text{pH} = 8,0$). Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux obtenus par polymérisation en émulsion. Ils confirment que la constante de transfert diminue avec l'augmentation du pH et qu'à $\text{pH} = 8$ celle-ci est particulièrement faible.

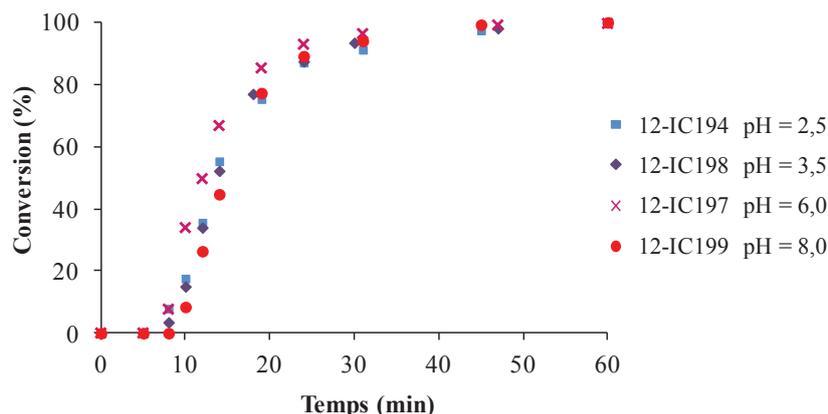


Figure III.18 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation de la NAM conduite dans l'eau en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

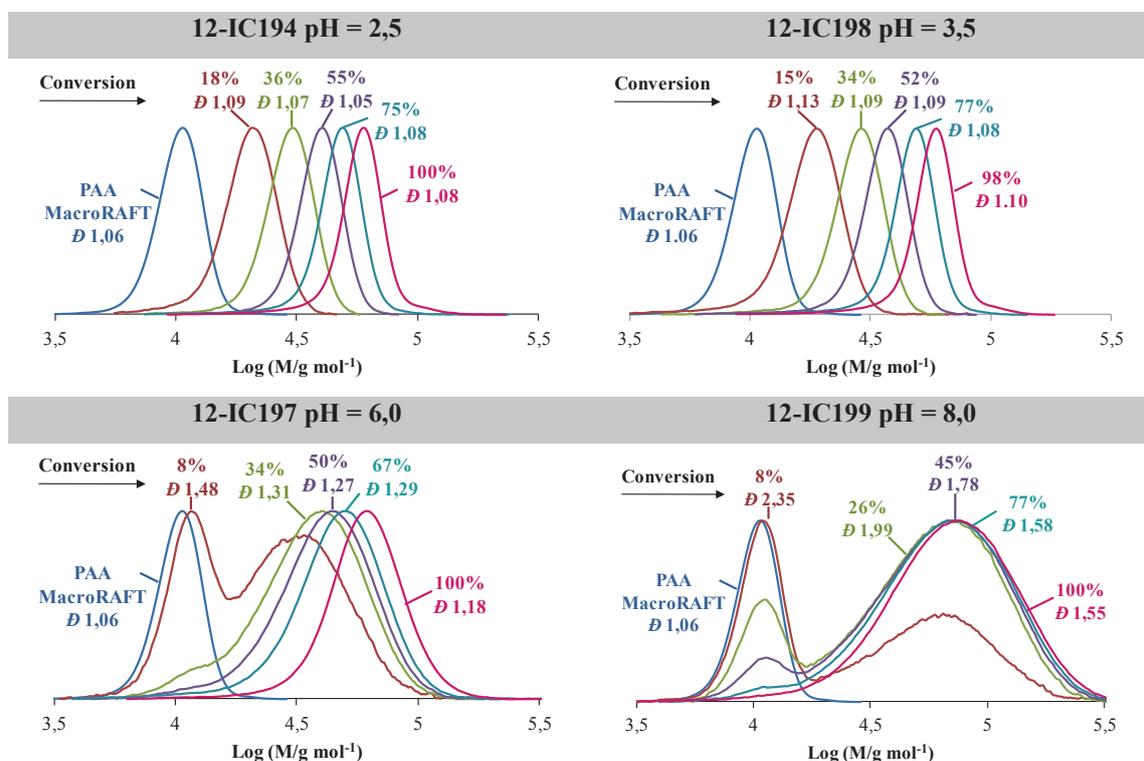


Figure III.19 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF (LiBr, TFA)) obtenus à l'issue de la polymérisation RAFT de la NAM conduite dans l'eau en présence du macroRAFT PAA-CTPPA à différents pH, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

En polymérisation aqueuse en dispersion,^{34, 35} il avait déjà été mis en avant que l'utilisation de macroRAFT polyélectrolytes, cationiques ou anioniques, pouvait entraver l'auto-assemblage des chaînes de copolymères du fait de fortes répulsions entre les chaînes adjacentes. Des particules polydisperses avaient été obtenues et l'utilisation de sel ou d'un co-monomère neutre hydrophile avait

permis de remédier à ce problème. Nous avons montré par cette étude que le pH avait un impact sur le réamorçage des chaînes de PAA-CTPPA et que ceci avait des conséquences directes sur l'auto-assemblage, c.à.d. la nucléation. La polymérisation menée avec le PAA-CTPPA à pH acide (pH = 2,5) répond aux critères d'un système PISA. Des nanoparticules constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis ont pu être obtenus. Pour la suite des expériences, le pH sera donc fixé à 2,5.

III.3.2 Effet de la concentration en PAA-CTPPA

L'effet de la concentration en PAA-CTPPA a été étudié dans cette partie à travers trois expériences réalisées dans les mêmes conditions avec un macroRAFT de masse molaire moyenne en nombre de 4265 g mol^{-1} ($D = 1,12$) (Tableau III.7). Différents degrés de polymérisation du bloc PS ont ainsi été visés : 209, 427 et 853.

Tableau III.7 : Conditions expérimentales et résultats pour la polymérisation du styrène pour différentes concentrations en macroRAFT PAA-CTPPA ($M_n = 4265 \text{ g mol}^{-1}$) (différents DP_n visés)

| Exp. ^a | [PAA-CTPPA] (mmol L ⁻¹) | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c | D_n^d (nm)/ D_w/D_n | Coag ^e (wt%) |
|-------------------|-------------------------------------|---------------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| 11-IC55 | 11,3 | 209 | 92 | 6 | 24920 | 26540 | 1,26 | 25/1,05 | 3,6 |
| 11-IC58 | 5,63 | 427 | 96 | 6 | 46910 | 49460 | 1,37 | 26/1,10 | 5,2 |
| 11-IC56 | 2,81 | 853 | 96 | 6 | 93110 | 98560 | 1,52 | 43/1,07 | 6,3 |

^a Les expériences ont été menées à 80 °C avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [PAA-CTPPA]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, pH = 2,5. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d D_n et D_w/D_n ont été obtenus par MET. ^e Basé sur la masse totale de polymère et de macroRAFT.

Les cinétiques de polymérisations sont similaires (Figure III.20). Une longue période d'inhibition comprise entre 2h30 et 2h45 est observée dans les trois cas, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus précédemment. Des conversions supérieures à 90 % sont atteintes en 5h. L'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion et les faibles dispersités montrent que les polymérisations sont contrôlées (Figure III.21 et Figure III.22). Une consommation lente mais totale du macroRAFT est observée quel que soit le DP_n visé. Toutefois, la distribution des masses molaires s'élargit lorsque le DP_n visé augmente ($\bar{D} = 1,26$ pour $DP_n = 209$ et $\bar{D} = 1,52$ pour $DP_n = 853$).

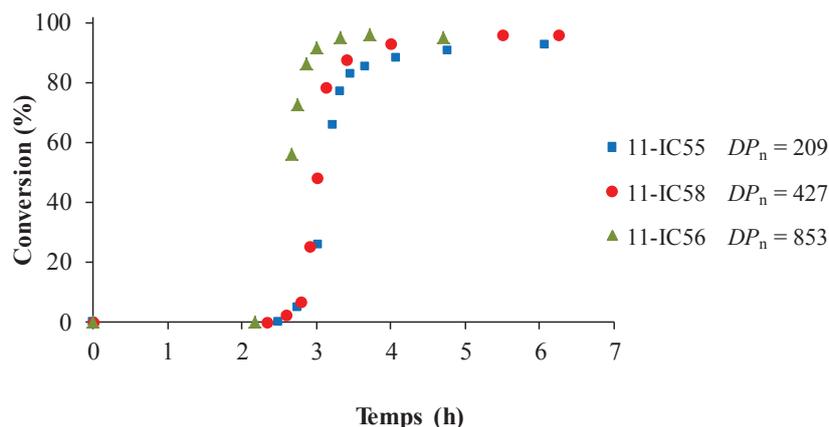


Figure III.20: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA ($M_n = 4265 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[PAA-CTPPA] (ou $DP_{n,theo}$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

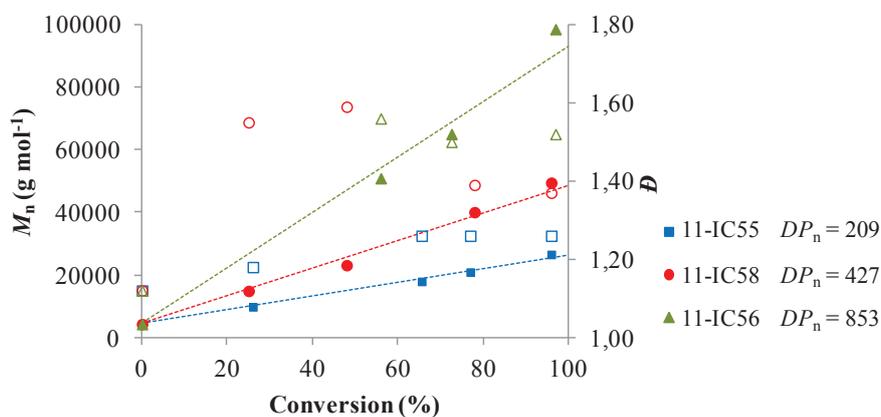


Figure III.21 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA ($M_n = 4265 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[PAA-CTPPA] (ou $DP_{n,theo}$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Les latex sont stables bien qu'une faible quantité de coagulum ait été formée ($< 10 \%$). Des nanoparticules de petites tailles ($D_n < 50 \text{ nm}$), caractéristiques d'une nucléation par auto-assemblage, ont été observées par MET pour les trois expériences (Figure III.22). Le diamètre des particules obtenues dans le cas d'un DP_n visé de 854 ($D_n = 43 \text{ nm}$) est supérieur à celui des particules obtenues dans le cas d'un DP_n visé de 209 ($D_n = 25 \text{ nm}$). L'augmentation de la longueur du bloc hydrophobe induit en effet une augmentation de la taille du cœur de la particule.

En jouant sur la concentration en macroRAFT, il est possible de former des particules de différentes tailles composées de chaînes de copolymères avec des blocs hydrophobes de longueurs différentes.

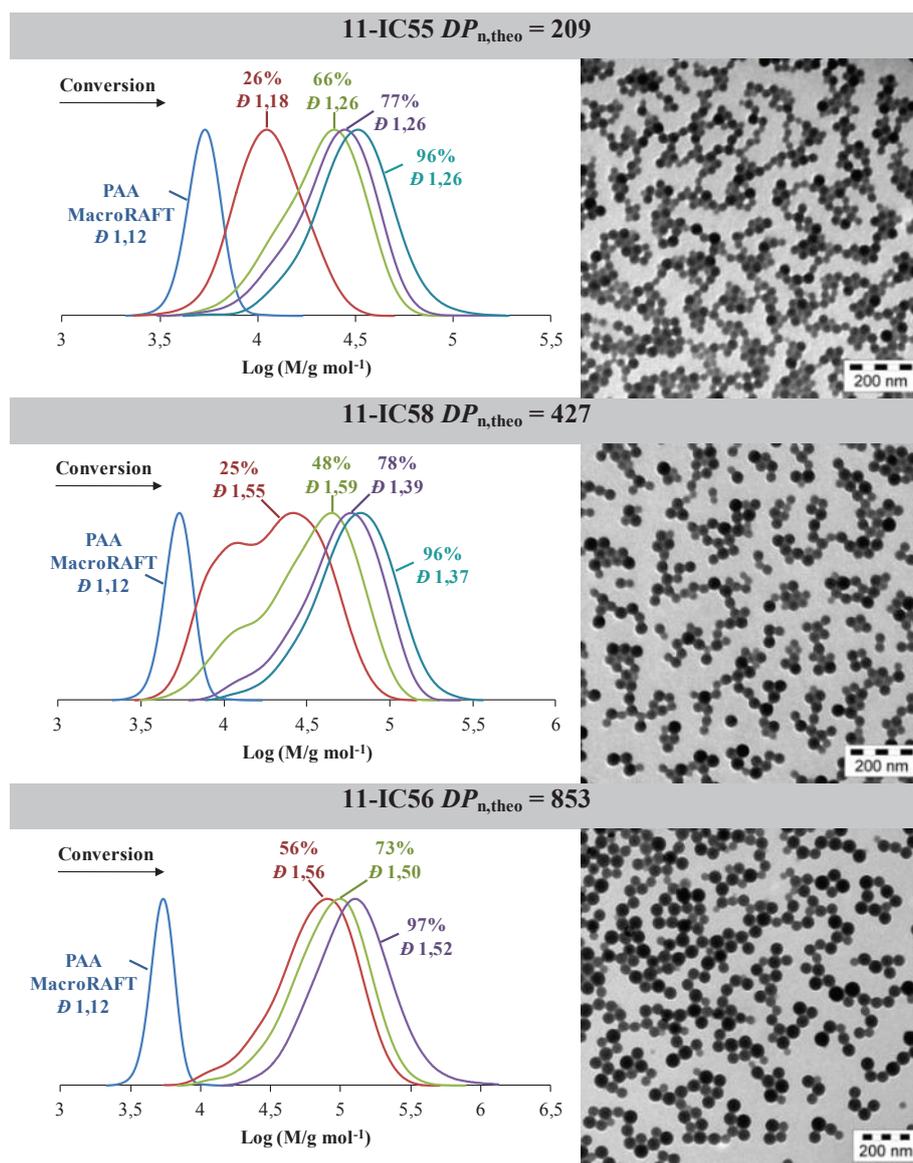


Figure III.22 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PAA-CTPPA ($M_n = 4265 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[PAA-CTPPA] (ou $DP_{n,theo}$), à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse one-pot de nanoparticules constituées de copolymères à blocs amphiphiles par polymérisation RAFT en émulsion a été évaluée avec un bloc hydrophile PAA. Dans ce but, la polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau a tout d'abord fait l'objet d'une première étude. Le CTPPA et l'ACPA ont été utilisés comme agent RAFT et comme amorceur, respectivement. Des PAA-CTPPA de faible dispersité ont été obtenus sur une large gamme de conditions (concentration en

monomère, température, pH). Il a été montré que le pH n'avait que peu d'impact sur la synthèse jusqu'à $\text{pH} = 7$ et que l'extrémité trithiocarbonate du PAA n'était pas sensible à l'hydrolyse. Le PAA-CTPPA a ensuite été utilisé comme macroRAFT dans la polymérisation en émulsion du styrène afin d'explorer l'effet du pH sur le contrôle de la croissance du bloc hydrophobe et la stabilité colloïdale. A $\text{pH} = 2,5$, des nanoparticules stables de petites tailles ($D_n = 26 \text{ nm}$) constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définies sont obtenues, ce qui est cohérent avec un mécanisme d'auto-assemblage. Lorsque le pH est augmenté, le PAA est ionisé, et bien que l'extrémité trithiocarbonate des chaînes de PAA reste stable, une perte progressive du contrôle est observée. A $\text{pH} \geq 7$, le macroRAFT est partiellement consommé et des blocs PS de fortes masses molaires sont obtenus conduisant la formation de particules stables de tailles nettement plus élevées mais isométriques. De plus, des expériences d'extension de chaînes de PAA-CTPPA avec un monomère neutre, la NAM, réalisées à différents pH ont montré que les premières réactions d'addition-fragmentation étaient entravées lorsque les chaînes de PAA étaient ionisées. La diminution de l'efficacité d'amorçage avec l'augmentation du pH est due à une diminution de la constante de transfert. Enfin, la variation de la concentration en macroRAFT à $\text{pH} = 2,5$ conduit à des particules stables de différentes tailles formées exclusivement de copolymères à blocs bien définis avec des segments PS de différentes longueurs.

Bien que le PAA et le PMAA soient deux polymères de composition chimique relativement proche, leurs utilisations en tant que macroRAFT en polymérisation en émulsion conduisent à des résultats différents. En effet, contrairement au PAA-CTPPA, le PMAA-CTPPA est sensible à l'hydrolyse à pH basique et possède une conformation pelote à pH acide. Ainsi à pH acide, des particules stables sont obtenues dans les deux cas avec un bon contrôle des masses molaires, mais des cinétiques de polymérisations différentes. A pH basique, une perte de contrôle des masses molaires est observée en présence des deux macroRAFTs. Cependant, des particules de diamètres plus élevées et isodisperses sont formées avec un macroRAFT PAA. Ceci a été attribué à des mécanismes de nucléation différents.

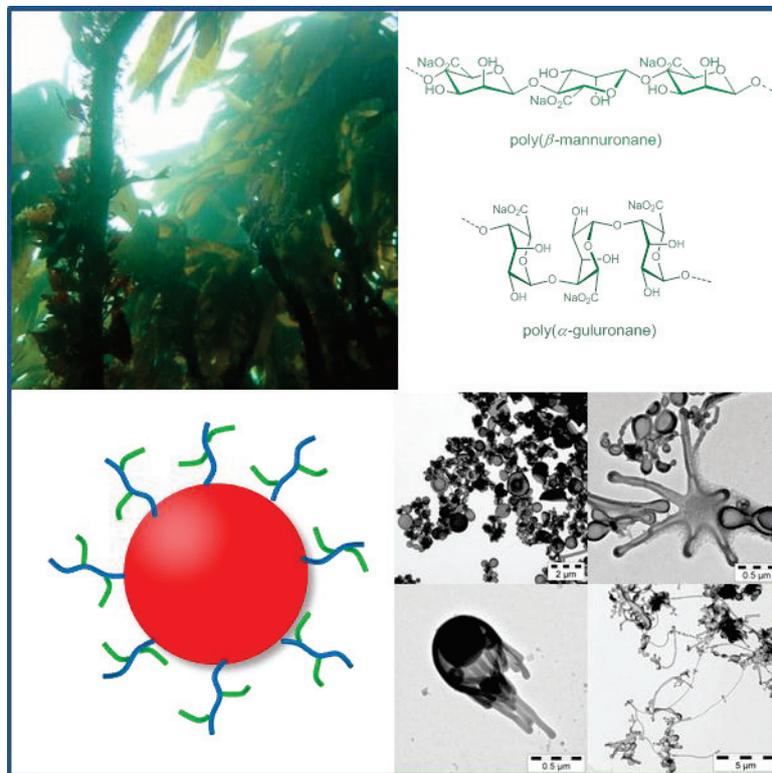
Références bibliographiques

1. Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D., In *Polyelectrolytes: Formation, Characterisation, and Application*, Hauser Publishers: New York, 1994; p 272.
2. Bar-Nes, G.; Hall, R.; Sharma, V.; Gaborieau, M.; Lucas, D.; Castignolles, P.; Gilbert, R. G. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3149-3163.
3. Chenal, M.; Bouteiller, L.; Rieger, J. *Polym. Chem* **2013**, *4*, 752-762.
4. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2191-2204.
5. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawket, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243-9245.
6. Ganeva, D. E.; Sprong, E.; de Bruyn, H.; Warr, G. G.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6181-6189.
7. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584-7593.
8. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4075-4084.
9. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P.-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, *54*, 2011-2019.
10. Ji, J.; Jia, L.; Yan, L.; Bangal, P. R. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2010**, *47*, 445-451.
11. Ladavière, C.; Dörr, N.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5370-5372.
12. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3746.
13. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
14. Couvreur, L.; Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260-8267.
15. Peng, C.-H.; Fryd, M.; Wayland, B. B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6814-6819.
16. 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.
17. Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
18. Gaillard, N.; Guyot, A.; Claverie, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 684-698.
19. Loiseau, J.; Doërr, N.; Suau, J. M.; Egraz, J. B.; Llauro, M. F.; Ladavière, C.; Claverie, J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3066-3077.
20. Pelet, J. M.; Putnam, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 2536-2540.
21. Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754-6756.
22. Hong, C.-Y.; You, Y.-Z.; Bai, R.-K.; Pan, C.-Y.; Borjihan, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3934-3939.
23. Millard, P.-E.; Barner, L.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Müller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 821-828.
24. Millard, P.-E.; Barner, L.; Reinhardt, J.; Buchmeiser, M. R.; Barner-Kowollik, C.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2010**, *51*, 4319-4328.
25. Muthukrishnan, S.; Pan, E. H.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Lewis, D.; Barner, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2978-2980.
26. Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Kukučková, S.; Lacík, I. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 23-32.
27. Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6224-6228.
28. Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9355-9363.
29. Cutié, S. S.; Smith, P. B.; Henton, D. E.; Staples, T. L.; Powell, C. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2029-2047.

30. Lacik, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1080-1087.
31. Lacik, I.; Ucnova, L.; Kukuckova, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7753-7761.
32. Kabanov, V. A.; Topchiev, D. A. *Vysokomol. Soed* **1971**, *A13*, 1324.
33. Wang, X.; Luo, Y.; Li, B.; Zhu, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6414-6421.
34. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2012**, *28*, 914-922.
35. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2013**, *29*, 7416-7424.

Chapitre IV

Synthèse de particules de latex stabilisées par des copolymères hydrophiles à base d'alginate



Sommaire

| | | |
|-------------|--|------------|
| IV.1 | Introduction | 140 |
| IV.2 | Les alginates | 141 |
| IV.2.1 | Origines | 141 |
| IV.2.2 | Applications industrielles | 141 |
| IV.2.3 | Composition chimique et structure des alginates | 142 |
| IV.2.4 | Propriétés physicochimiques | 143 |
| IV.2.5 | Utilisation des alginates comme stabilisant de particules..... | 144 |
| IV.3 | Synthèse de macromonomères de mannuronane et de guluronane | 145 |
| IV.3.1 | Préparation d'oligoalginates de masse molaire bien définie | 145 |
| IV.3.2 | Synthèse de macromonomères d'alginate | 147 |
| IV.3.2.1 | Synthèse d'acrylamide de mannuronane et de guluronane..... | 147 |
| IV.3.2.2 | Synthèse de méthacrylate de mannuronane et de guluronane | 148 |
| IV.4 | Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de mannuronane | 149 |
| IV.4.1 | Synthèse de copolymères P(NAM- <i>co</i> -ManA)..... | 149 |
| IV.4.1.1 | Synthèse de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -ManA _x Am) | 149 |
| IV.4.1.2 | Synthèse de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -ManA _x MA)..... | 152 |
| IV.4.1.3 | Conclusion..... | 155 |
| IV.4.2 | Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -ManA) | 155 |
| IV.4.2.1 | Synthèse de particules de PS à l'aide de macroRAFT P(NAM- <i>co</i> -ManA ₁₇ MA) | 156 |
| IV.4.2.2 | Influence de la masse molaire du méthacrylate de mannuronane | 160 |
| IV.4.2.3 | Influence de la composition chimique du macroRAFT..... | 162 |
| IV.4.2.4 | Influence de la longueur du bloc hydrophile et de la position des chaînes de mannuronane | 165 |
| IV.4.2.5 | Influence de la structure du macroRAFT | 167 |
| IV.4.2.6 | Influence du degré de polymérisation du bloc hydrophobe..... | 169 |
| IV.4.2.7 | Conclusion..... | 173 |
| IV.5 | Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de guluronane | 174 |
| IV.5.1 | Synthèse de copolymères P(NAM- <i>co</i> -GulA)..... | 174 |
| IV.5.2 | Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -GulA) | 177 |
| IV.5.2.1 | Influence de la masse molaire du méthacrylate de guluronane | 177 |
| IV.5.2.2 | Influence de la composition chimique du macroRAFT..... | 180 |
| IV.5.2.3 | Influence de la longueur du bloc hydrophile et de la position des chaînes de guluronane dans le copolymère | 182 |
| IV.5.2.4 | Influence de la structure du macroRAFT | 184 |
| IV.5.2.5 | Influence du degré de polymérisation du bloc hydrophobe..... | 186 |
| IV.5.2.6 | Conclusion..... | 189 |
| IV.6 | Conclusion | 190 |

IV.1 Introduction

Les particules de latex décorées en surface par des polysaccharides présentent un grand intérêt dans le domaine biomédical notamment dans la vectorisation de médicaments.¹ L'alginate est un polysaccharide issu de la biomasse, possédant des propriétés attrayantes, comme la biocompatibilité, la sensibilité au pH et la capacité à former des gels en présence de cations divalents. En outre, les alginates sont caractérisés par une grande variété structurale et peuvent être dépolymérisés en oligomères de nature différente et de masses molaires bien définies. La synthèse de particules de polymère stabilisées par des alginates a déjà été décrite dans la littérature.^{2, 3} Cependant les particules obtenues présentaient des diamètres de plusieurs micromètres de diamètre et étaient stabilisées par adsorption physique d'alginate non modifiés.

Les chapitres précédents ont démontré l'efficacité du procédé "one-pot" pour former des nanoparticules auto-stabilisées par polymérisation RAFT de monomères hydrophobes dans l'eau à partir de poly(acide (méth)acrylique). L'objectif de cette partie du projet était d'appliquer ce procédé à des polyélectrolytes d'origine naturelle, les alginates, pour produire des nanoparticules décorées d'alginate

Nous commencerons ce chapitre par un état de l'art sur les alginates. Puis nous décrirons rapidement la synthèse de macromonomères d'alginate effectuée par nos partenaires du projet (CERMAV). L'alginate étant constitué de deux unités saccharidiques de base, des oligomannuronanes et des oligoguluronanes ont en effet pu être isolés et fonctionnalisés pour l'introduction d'une fonction polymérisable. Ces macromonomères d'alginate ont ensuite été copolymérisés par voie RAFT dans l'eau avec un monomère hydrophile neutre, la *N*-acryloylmorpholine (Figure IV.1). A partir de ces macroRAFTs de nature différente, des particules de polystyrène ont été formées. De nombreux paramètres ont été étudiés comme la nature et la longueur du bloc hydrophile, ou la longueur du bloc hydrophobe.

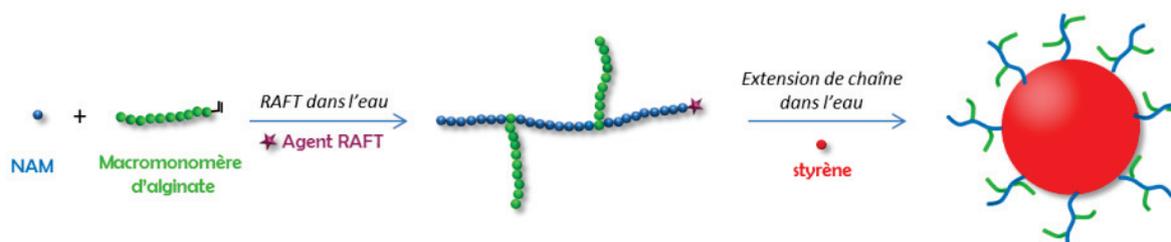


Figure IV.1 : Synthèse de particules stabilisées par des macroRAFTs à base d'alginate.

IV.2 Les alginates

IV.2.1 Origines

Les alginates sont des polysaccharides naturels extraits d'algues brunes, nommées *Phéophycées*. Ils sont présents dans les parois cellulaires des algues sous formes de sels de sodium, de calcium et de magnésium. Ils furent découverts par Stanford dans les années 1880, qui publia un brevet sur leur extraction par une solution alcaline.⁴

Les algues marines sauvages sont la principale source d'alginate car les algues cultivées ont généralement un coût trop élevé pour permettre leur production. Les principales algues exploitées relèvent des espèces suivantes : *Laminaria*, *Ascophyllum*, *Fucus*. Les alginates peuvent être également produits par des bactéries telles que la *Azobacter vinelandii* et la *Pseudomonas aeruginosa*.⁵ Mais pour des raisons économiques, cette voie de synthèse n'a pas été industrialisée.

IV.2.2 Applications industrielles

La production annuelle mondiale d'alginate est d'environ 30 000 tonnes par an. A titre d'exemple, en 2009, elle s'élevait à 26500 tonnes pour une valeur totale de 318 millions US\$.⁶ Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, la Chine et la Norvège, suivis par la France, le Royaume-Uni et le Japon. Les applications des alginates sont nombreuses et variées.^{7, 8} Dans l'industrie du textile, ils sont utilisés comme épaississants pour fixer le colorant. Dans l'industrie de la transformation alimentaire, ils interviennent comme épaississants, gélifiants, émulsifiants et stabilisants⁸. En solution, les sels d'alginate n'ont ni goût, ni odeur, ni couleur; ils ne modifient donc pas les qualités organoleptiques des produits de l'industrie agroalimentaire dans lesquels ils sont introduits. Les propriétés épaississantes de l'alginate sont exploitées par exemple dans les sauces, les sirops et certains produits à base de lait. Pour leur capacité de gélification en présence de cations, ils sont très utilisés dans les produits reconstitués, qu'il s'agisse de viande (steaks hachés), de poisson, de fruits ou de légumes. Les alginates de sodium sont référencés comme additif alimentaire sous le terme E 401. La forme acide, les sels de potassium, d'ammonium et de calcium ont respectivement les références E 400, E 402, E 403 et E 404. Le reste de la production est principalement dirigé vers l'industrie pharmaceutique et celle des pâtes et papiers. Les applications pharmaceutiques et biotechnologiques sont diverses^{9, 10} : moulages dentaires, pansements, diffusion contrôlée de principes actifs, ingénierie tissulaire.

IV.2.3 Composition chimique et structure des alginates

Les alginates sont des copolymères linéaires constitués de deux unités saccharidiques de base, l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-guluronique (G). Ces acides uroniques sont épimères en C₅, leur différence réside dans la position spatiale de la fonction acide (Figure IV.2).



Figure IV.2 : Structure de l'acide β -D-mannuronique (M) et de l'acide α -L-guluronique (G).

La chaîne de polymère est constituée de blocs d'homopolymères d'acide mannuronique (liés en β -1 \rightarrow 4) et d'acide guluronique (liés en α -1 \rightarrow 4) formés de plus de 50 unités et de blocs de copolymères alternés plus court (environ 30 à 40 unités) (Figure IV.3).^{11, 12} Ces différents blocs possèdent des conformations bien particulières. Le bloc mannuronane (MM) a une conformation chaise 4C_1 (les carbones 1 et 4 sont respectivement au-dessus et en-dessous du plan moyen de la molécule) et la liaison entre les unités est diéquatoriale. Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogène entre le groupe hydroxyle en C3 et l'oxygène du cycle du motif suivant. Le bloc guluronane (GG) adopte un arrangement plus rigide. La conformation chaise est de type 1C_4 et la liaison entre les unités est axiale. Cette structure est également stabilisée par de fortes liaisons hydrogène entre le groupe carboxylique et le groupe hydroxyle en C2 du motif suivant. Le bloc MG est caractérisé par un enchaînement de liaisons axiales et équatoriales qui lui confèrent une certaine souplesse.

La longueur, la distribution, la proportion de ces segments ainsi que la proportion relative des deux acides uroniques varient suivant l'origine de l'alginate. La structure chimique est ainsi dépendante du type d'algues dont est extrait l'alginate, de son âge et de la période à laquelle l'algue a été récoltée.^{9, 12} En jouant sur le procédé d'extraction, il est possible de préparer des alginates de masses molaires très différentes ($M_w = 10^4$ - 10^7 g mol⁻¹). Ces différences structurales modifient les propriétés physicochimiques.

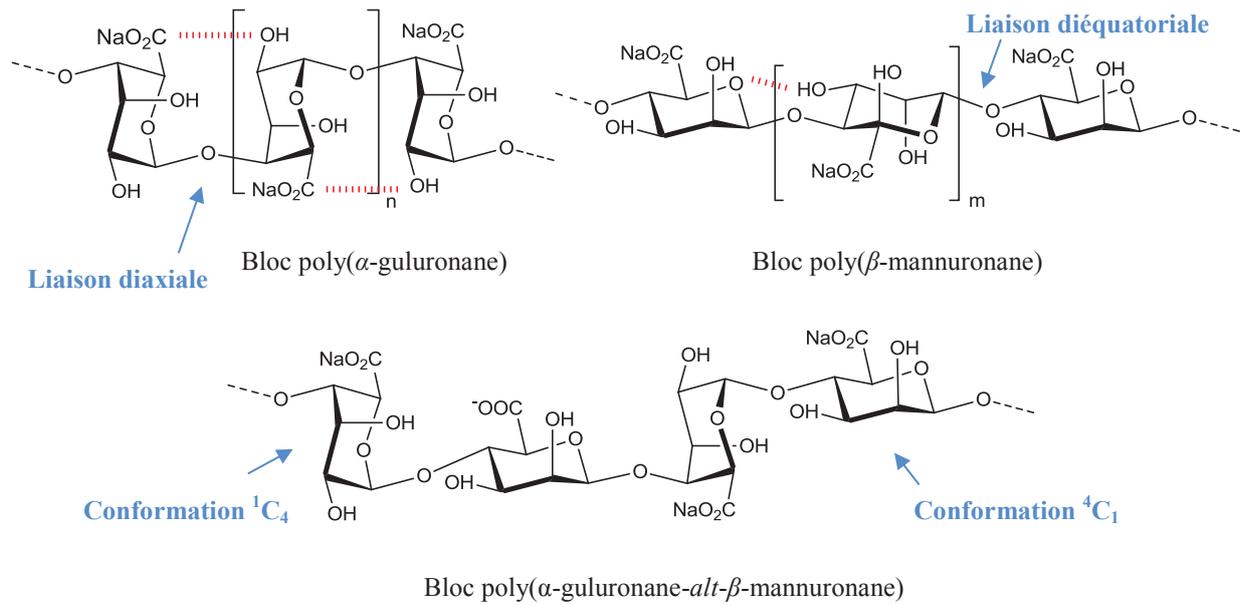


Figure IV.3 : Structures chimiques des différents blocs composant l'alginate.

IV.2.4 Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques sont directement liées à la composition chimique de l'alginate, plus particulièrement au rapport M/G.

La solubilité des alginate en solution aqueuse dépend fortement du pH, mais également de la force ionique et de la nature du contre-ion associé. L'alginate sous sa forme basique, associé à un contre-ion monovalent, est soluble dans l'eau. A pH acide, l'alginate peut précipiter ou former des hydrogels.¹³ Les pKa de l'acide mannuronique et de l'acide guluronique sont respectivement de 3,38 et de 3,65.¹² Le pKa apparent de l'acide alginique peut varier de 3,7 à 4,2 en fonction de sa composition chimique et de sa masse molaire.¹³ Les alginate contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginate contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G).¹⁴

Les solutions aqueuses d'alginate sont visqueuses. La viscosité dépend certes de la concentration en polymère et de la distribution en masses molaires mais aussi du rapport M/G. Des études de viscosité ont montré que la rigidité des blocs constituant la chaîne augmentait dans l'ordre GG > MM > MG.¹⁵ En effet, la liaison diaxiale entre les unités guluronane gêne la rotation autour la liaison glucosidique. Au contraire l'alternance de motifs guluronane et mannuronane apporte une certaine souplesse à la chaîne d'alginate. Les solutions d'alginate ont un comportement de fluide non newtonien, la viscosité

diminue lorsqu'on augmente la vitesse de cisaillement.⁹ Une augmentation de la température permet aussi de diminuer la viscosité.

L'ajout de cation multivalent, comme le calcium Ca^{2+} ou le baryum Ba^{2+} , à une solution aqueuse d'alginate provoque la formation d'un hydrogel par complexation de cet ion avec des blocs guluronanes de chaînes adjacentes. Pour des teneurs en calcium faibles, le gel peut être partiellement réversible. Au contraire, pour des teneurs en calcium plus élevées, on obtient des gels stables selon le mécanisme de la « boîte à œufs » (Figure IV.4).¹⁶ Selon la théorie de Rees, en présence de cations divalents, les zones riches en acide guluronique se disposent les unes au-dessus des autres et forment des structures de type « boîtes à œufs ». De récentes études ont montré que les blocs GG n'étaient pas les seuls impliqués dans la formation du gel, les blocs MG peuvent également être impliqués et former des jonctions de type GG/MG ou GM/GM.^{17, 18}

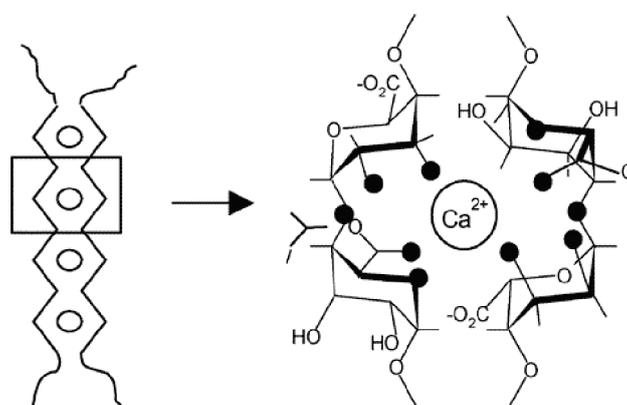


Figure IV.4 : Représentation schématique de la coordination du calcium avec des blocs guluronanes de chaînes adjacentes selon le modèle de la boîte à œufs (schéma provenant de la ref¹⁹).

IV.2.5 Utilisation des alginate comme stabilisant de particules

Les alginate ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur capacité à former des hydrogels en présence de cations divalents. Mais l'utilisation d'alginate comme stabilisant de particules de polymère^{2, 3}, de particules inorganiques^{20, 21} ou encore de particules hybrides polymère/inorganique a très peu été décrite dans la littérature. Or ces polymères possèdent des propriétés très intéressantes : ils sont biocompatibles, biodégradables, non toxiques et leur coût est relativement faible.

Depuis quelques années, les biopolymères sont employés comme stabilisant pour la synthèse de nanoparticules métalliques biocompatibles. L'alginate a ainsi été employé dans la synthèse de particules inorganiques telles que des particules d'argent²⁰ et d'oxydes de fer.²¹

Comme il a été mentionné dans le chapitre I, peu d'études ont été menées sur la synthèse de particules de polymères produites en présence d'alginate.^{2, 3} Des particules de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ont notamment été préparées en suspension dans l'eau en présence de ces polysaccharides. Cependant, ces particules mesuraient plusieurs micromètres et les alginate non modifiés étaient simplement adsorbés à la surface.

En conclusion, la formation de nanoparticules de polymère stabilisées par des alginate liés de façon covalente à la surface n'a jamais été décrite. Le caractère innovant de cette recherche est renforcé par l'utilisation d'oligomannuronanes et des oligoguluronanes bien définis.

IV.3 Synthèse de macromonomères de mannuronane et de guluronane

La synthèse de macromonomères de mannuronane et de guluronane a été réalisée par l'équipe partenaire du projet, du laboratoire CERMAV, à partir d'oligoalginates fournis par une start-up. Les oligomannuronanes et les oligoguluronanes ont été obtenus par dépolymérisation d'alginate de sodium. Une étude a été menée sur la fonctionnalisation de ces oligoalginates. Nous présenterons dans cette partie uniquement les voies de synthèses qui ont été employées pour former les macromonomères d'alginate.

IV.3.1 Préparation d'oligoalginates de masse molaire bien définie

Les oligoalginates ont été préparés par la start-up Elicityl²². Ils ont été obtenus par un procédé multi-étapes au cours duquel l'alginate est dépolymérisé par hydrolyse acide (Figure IV.5).²³⁻²⁵ A pH = 2-3, le taux d'hydrolyse des liaisons M-G est 3 à 4 fois supérieur à celui des liaisons M-M et G-G. Les blocs alternés MG sont ainsi dégradés préférentiellement et une grande majorité de blocs d'homopolymère MM et GG est obtenue avec une pureté supérieure à 85%.²⁶⁻²⁸ Une première séparation est ensuite réalisée sur la base de la nature chimique. Les oligomannuronanes et les oligoguluronanes diffèrent par leur pKa qui est respectivement de 3,38 et de 3,65.¹³ Ils ont donc une solubilité différente à pH acide (les oligomannuronanes étant plus solubles). Chaque fraction est ensuite à nouveau dépolymérisée par hydrolyse acide afin d'obtenir le degré de polymérisation souhaité. Une nouvelle séparation est effectuée sur la base de la taille des oligoalginates. L'ajout

contrôlé d'éthanol dans une solution aqueuse d'oligomannuronanes ou d'oligoguluronanes provoque une précipitation sélective des oligomères, les chaînes les plus longues précipitant les premières. Des oligoguluronanes et oligomannuronanes de degrés de polymérisation (DP) proches de 5, 10 et 20 ont ainsi été obtenus (Tableau IV.1).

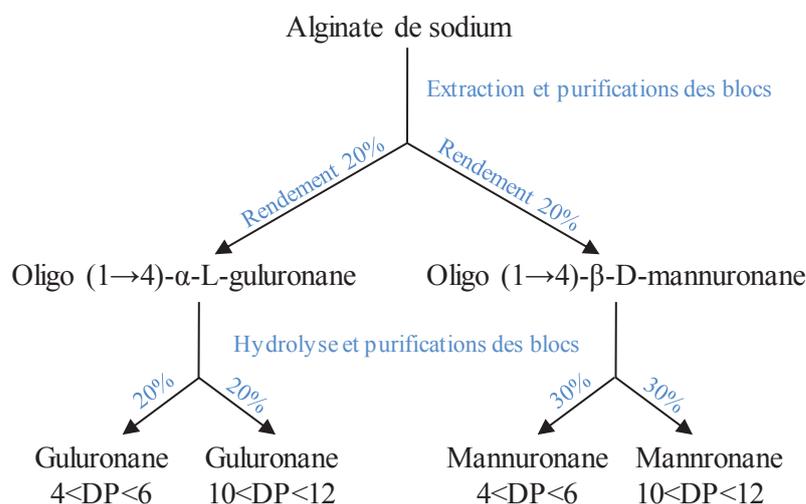


Figure IV.5 : Procédé d'extraction d'oligomannuronanes et d'oligoguluronanes

Tableau IV.1 : Caractéristiques chimiques des oligomannuronanes et oligoguluronanes obtenus à partir d'alginate de sodium.

| | DP_n (RMN) ^a | DP_n (CES) ^b | D (CES) ^b | F_M^c | F_G^c |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------|---------|
| Oligoguluronane | 19,7 | 20 | 1,20 | 0,14 | 0,86 |
| | 10,8 | 9,5 | 1,05 | 0,03 | 0,97 |
| | 5,4 | 4,5 | 1,07 | 0,08 | 0,92 |
| Oligomannuronane | 16,2 | 16,5 | 1,07 | 0,94 | 0,06 |
| | 11,0 | 8,8 | 1,07 | 0,94 | 0,06 |
| | 5,2 | 4,6 | 1,06 | 0,89 | 0,11 |

^a Les DP_n ont été déterminés par RMN¹H. ^b Les DP_n et les dispersités D ont été déterminés par SEC aqueuse (NaNO₃ 0,10 M, NaN₃ 0,03 m/v, EDTA 10 mM). ^c Les fractions molaires F_M et F_G ont été déterminées par chromatographie haute performance par échange d'anion.

IV.3.2 Synthèse de macromonomères d'alginate

La synthèse de macromonomères d'alginate a fait l'objet d'une étude complète au sein de l'équipe du CERMAV. Deux types de macromonomères ont pu être synthétisés : des acrylamides et des méthacrylates. Les deux voies de synthèse sont présentées brièvement dans les paragraphes qui suivent.

IV.3.2.1 Synthèse d'acrylamide de mannuronane et de guluronane

La synthèse d'acrylamide de mannuronane (ManA_xAm), décrite dans le schéma IV.1., comporte deux étapes.²⁹ La première correspond à l'amination d'oligo(1→4)-β-mannuronane **(1)** conduisant à la formation de l'oligomannuronane glycosylamine **(2)**. Un taux de fonctionnalisation de 90% a pu être atteint. L'acrylamide de mannuronane **(3)** est ensuite obtenu par réaction du glycosylamine **(2)** avec du chlorure d'acryloyle, avec un taux de fonctionnalisation de 70%. Par conséquent, chaque lot d'acrylamide de mannuronane utilisé durant cette thèse contient de l'oligomannuronane **(1)** résiduel et du glycosylamine **(2)**. Il est à noter que les puretés massiques varient d'un lot à l'autre.

La même stratégie de synthèse a été appliquée à la production d'acrylamide de guluronane. (GulA_xAm). La formation de glycosylamine est plus lente (6 jours) mais le taux de fonctionnalisation est identique. Le rendement de l'acétylation est plus faible et s'élève à seulement 45%.

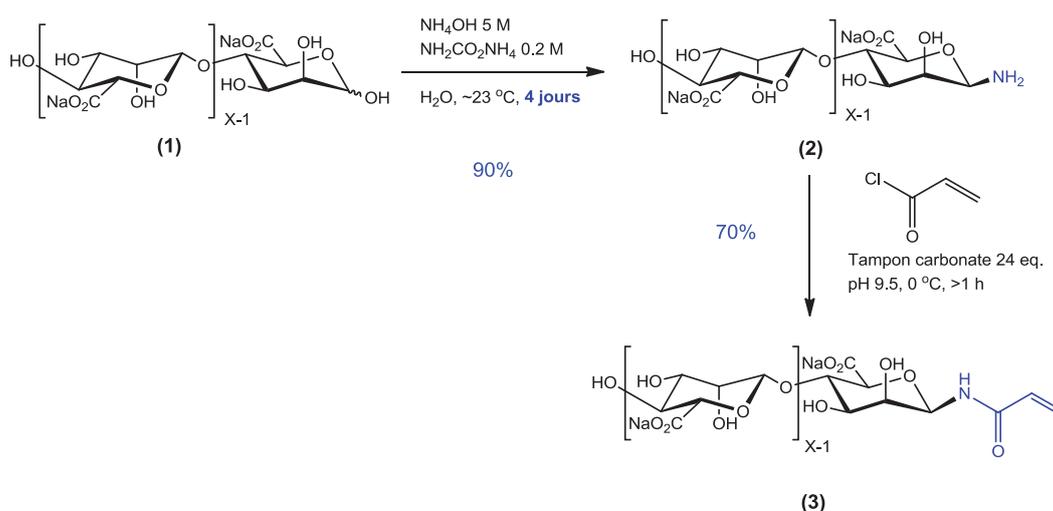


Schéma IV.1 : Synthèse d'acrylamide de mannuronane à partir d'oligo(1→4)-β-mannuronane.

IV.3.2.2 Synthèse de méthacrylate de mannuronane et de guluronane

La synthèse de méthacrylate de mannuronane (ManA_xMA) (**4**) est représentée dans le schéma IV.2. Elle n'est constituée que d'une seule étape, mais celle-ci est relativement longue. Le méthacrylate de mannuronane est obtenu par réaction de l'oligo(1→4)-β-mannuronane (**1**) avec le méthacrylate d' aminoéthyle. Le meilleur taux de fonctionnalisation atteint est de 92%. L'impureté résiduelle est l'oligomannuronane de départ. Le méthacrylate de guluronane (GulA_xMA) a été obtenu de la même façon avec une pureté similaire.³⁰

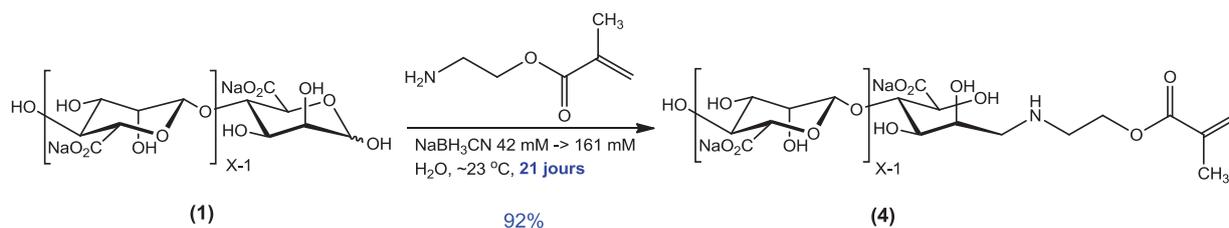


Schéma IV.2 : Synthèse de méthacrylate de mannuronane à partir d'oligo(1→4)-β-mannuronane.

Suite à l'utilisation d'un nouveau lot de méthacrylate d' aminoéthyle, le taux de fonctionnalisation a été abaissé à 61%. Un produit secondaire a été formé durant la réaction (Schéma IV.3)

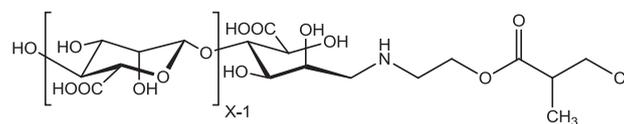


Schéma IV.3 Impureté formée lors de la synthèse de méthacrylate de mannuronane à partir d'oligo(1→4)-β-mannuronane

Récemment, l'équipe du CERMAV ont montré que ces macromonomères pouvaient être copolymérisés avec du méthacrylamide de 2-hydroxyéthyle (HEMAm) dans l'eau par polymérisation radicalaire classique²⁹ mais aussi par RAFT.³⁰ Dans le cadre de cette thèse, ces quatre types de macromonomères ont été utilisés pour former des macroRAFTs à base de guluronane et mannuronane par polymérisation RAFT dans l'eau.

IV.4 Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de mannuronane

A partir des macromonomères de mannuronane fournis par le CERMAV, des particules de latex auto-stabilisées ont été produites. Dans un premier temps, ces macromonomères ont été copolymérisés par procédé RAFT dans l'eau avec la *N*-acryloylmorpholine (NAM), qui est un monomère hydrophile, neutre et polymérisable par RAFT dans l'eau.³¹ Il avait d'abord été envisagé d'utiliser l'acide méthacrylique comme comonomère. Mais comme nous l'avons vu au Chapitre II, les meilleures conditions de contrôle de la polymérisation par RAFT de ce monomère sont atteintes à pH = 2,5. Or les oligomannuronanes ne sont pas solubles à si faibles pH. Les macroRAFTs résultants, poly(*N*-acryloylmorpholine-*co*-macromonomère de mannuronane) (P(NAM-*co*-ManA)), ont ensuite été employés pour polymériser le styrène en émulsion.

IV.4.1 Synthèse de copolymères P(NAM-*co*-ManA)

Une première étude a été réalisée sur la synthèse de copolymères P(NAM-*co*-ManA). Pour appliquer le procédé one-pot à ce système, ces copolymères doivent être formés par polymérisation RAFT dans l'eau. Par ailleurs, il est important d'obtenir un bon contrôle des masses molaires et une conversion complète afin de réamorcer efficacement la polymérisation du styrène en absence de monomère hydrophile résiduel. Comme indiqué dans la partie précédente, deux types de macromonomères mannuronane ont été utilisés pour former ces macroRAFTs : des acrylamides et des méthacrylates.

IV.4.1.1 Synthèse de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA_xAm)

La synthèse de copolymères à base de NAM et d'acrylamide de mannuronane (ManA_xAm) par polymérisation RAFT dans l'eau a fait l'objet d'une étude détaillée (Figure IV.6). L'acrylamide de mannuronane utilisé possède 11 unités de répétition et une fonction acrylamide. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 2250 g mol⁻¹. La pureté massique est seulement de 69% car il n'a pas été possible de séparer le macromonomère de l'oligomannuronane de départ. Par ailleurs, en raison de la faible quantité dont nous disposons seulement 5% en mol de ce macromonomère ont été copolymérisés avec la NAM. Les conditions de synthèse sont similaires à celles du PAMA (chapitre

II) mais réalisées sur des volumes plus faibles (3 mL). La polymérisation a été conduite dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA avec une concentration en NAM de 1 mol L⁻¹ (Tableau IV.2).

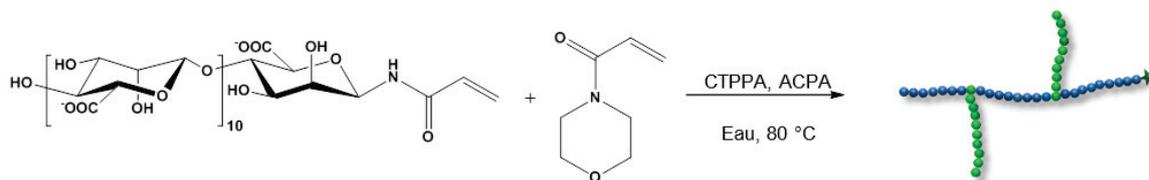


Figure IV.6 : Synthèse d'un copolymère P(NAM-co-ManA₁₁Am) par polymérisation RAFT dans l'eau

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales pour la copolymérisation du ManA₁₁Am avec du NAM dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. | M_n ManA ₁₁ Am (g mol ⁻¹)/ pureté (%) | NAM (mol L _{eau} ⁻¹) | ManA ₁₁ Am (mol L _{eau} ⁻¹) | NAM/ ManA ₁₁ Am (% mol) | [NAM+ ManA ₁₁ Am] /[CTPPA] | [CTPPA]/ [ACPA] |
|---------|---|--|--|--|---|--------------------|
| 12-IC56 | 2250 / 69 | 1,0 | 5,4 × 10 ⁻² | 95/5 | 27,4 | 10 |

Après une période d'inhibition de 60 min, la polymérisation est rapide et une conversion complète est atteinte en moins de 3h (Figure IV.7.a). Les conversions en NAM et en ManA₁₁Am suivent une évolution quasi identique en fonction du temps. Le macromonomère s'incorpore donc régulièrement dans le copolymère tout au long de la polymérisation. En outre, les partenaires du projet ont montré que le ManA₁₁Am ne s'homopolymérisait pas dans l'eau. Le macromonomère est donc bien présent dans les chaînes de PNAM probablement sous la forme d'unité isolée.

L'évolution des masses molaires avec la conversion a été suivie par CES en phase aqueuse. (Figure IV.7.b). Cependant il est difficile d'évaluer la qualité du contrôle. Les masses molaires ainsi que la distribution de masses molaires n'ont pas pu être déterminées. En effet, le mannuronane résiduel non fonctionnalisé est présent sur le chromatogramme sous la forme d'un pic intense, et la masse molaire du copolymère final n'est pas suffisamment élevée pour permettre une bonne résolution des pics. Néanmoins, on observe un déplacement d'une partie de la distribution en fonction de la conversion. Le pic à 16,8 mL, que nous retrouverons sur tous les chromatogrammes de CES aqueuse, est intrinsèque aux conditions d'analyse.

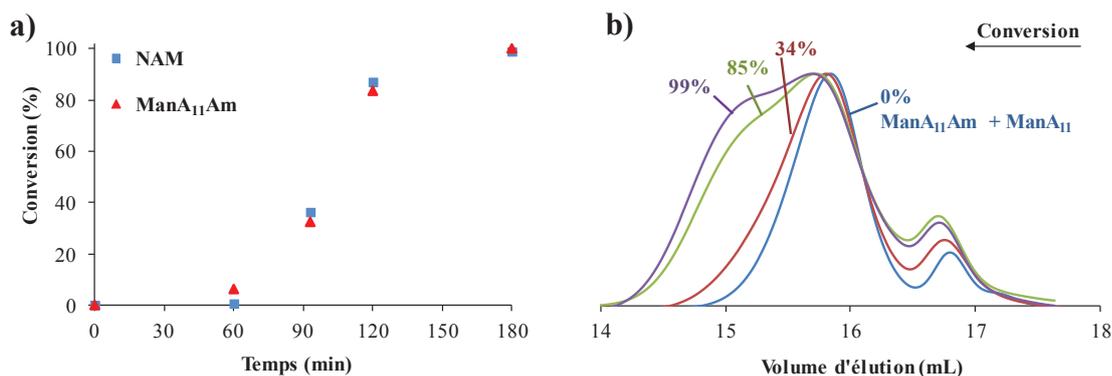


Figure IV.7 : Synthèse d'un copolymère P(NAM-*co*-ManA₁₁Am) de composition molaire théorique 95/5 (12-IC56). [NAM] = 1 mol L⁻¹, [NAM + ManA₁₁Am]/[CTPPA] = 27,4, [CTPPA]/[ACPA] = 10, T = 80 °C. (a) Evolution des conversions individuelles en NAM et ManA₁₁Am en fonction du temps. (b) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique (CES aqueuse).

La NAM a également été copolymérisée avec un acrylamide de mannuronane de $DP = 5$, de masse molaire 1060 g mol⁻¹ et de pureté massique 48% (Tableau IV.3). La cinétique n'a pas été étudiée. Après 3h de réaction, l'avancement de la polymérisation a été vérifié par RMN ¹H. La NAM et le ManA₅Am ont été consommés dans leur quasi-totalité. Une analyse CES aqueuse a été menée sur l'échantillon final (Figure IV.8). Comme précédemment les pics ne sont pas bien résolus. Néanmoins les deux populations correspondant au mannuronane non fonctionnalisé et au P(NAM-*co*-ManA₅Am) sont visibles sur le chromatogramme.

Tableau IV.3 : Conditions expérimentales pour la copolymérisation du ManA₅Am avec la NAM dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. | M_n ManA ₅ Am (g mol ⁻¹)/ pureté (%) | NAM (mol L _{eau} ⁻¹) | ManA ₅ Am (mol L _{eau} ⁻¹) | NAM / ManA ₅ Am (% mol) | [NAM+ ManA ₅ Am]/ [CTPPA] | [CTPPA] /[ACPA] |
|----------|--|--|---|--|--|--------------------|
| 12-IC134 | 1060/ 48 | 0,94 | $7,30 \times 10^{-2}$ | 93/7 | 28 | 10 |

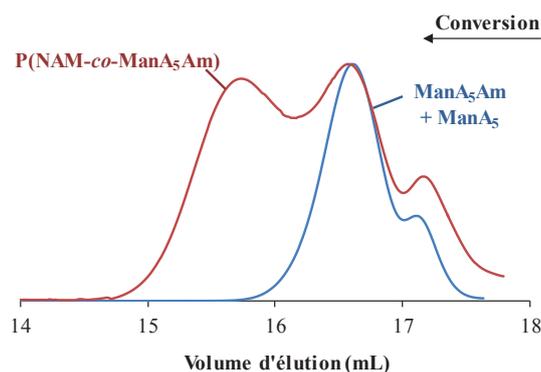


Figure IV.8 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (dans l'eau) du macromonomère de mannuronane ManA_5Am et du copolymère $\text{P}(\text{NAM-co-ManA}_5\text{Am})$ de composition théorique 93/7 issu de la copolymérisation du NAM et du ManA_5Am dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTTPA.

En raison de la quantité limitée de polysaccharide, il était difficilement envisageable de réaliser d'autres expériences afin de vérifier la qualité du contrôle. Au vu des résultats, nous avons émis l'hypothèse que la polymérisation était contrôlée. D'après l'étude cinétique, les copolymères formés ont une structure statistique. Ces macroRAFTs ont été utilisés tels quels pour la synthèse de particules de polystyrène. Par ailleurs, cette synthèse qui n'est autre qu'une extension de chaîne avec un monomère hydrophobe permettra de conclure dans une certaine mesure sur le contrôle de la polymérisation lors de la synthèse du macroRAFT.

IV.4.1.2 Synthèse de macroRAFTs $\text{P}(\text{NAM-co-ManA}_x\text{MA})$

Une étude similaire a été menée sur la synthèse de copolymères à base de NAM et de ManA_xMA . Des méthacrylates de mannuronane de degré de polymérisation 11 et 17, respectivement $\text{ManA}_{11}\text{MA}$ et $\text{ManA}_{17}\text{MA}$, ont été copolymérisés avec la NAM. Une étude cinétique a pu être menée dans les deux cas. Les conditions de synthèse sont similaires à celles utilisées pour la formation de copolymères à base d'acrylamide de mannuronane (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Conditions expérimentales pour la copolymérisation du ManA_xMA avec la NAM dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. ^a | ManA _x MA | | | NAM (mol L _{eau} ⁻¹) | ManA _x MA (mol L _{eau} ⁻¹) | NAM/ ManA _x MA (% mol) | [ManA _x MA + NAM]/ [CTPPA] |
|-------------------|----------------------|--|---------------|--|---|---|---|
| | x | M _n (g mol ⁻¹) | pureté (%) | | | | |
| 12-IC228 | 11 | 2350 | 61 | 0,72 | 5,6×10 ⁻² | 93/7 | 27 |
| 12-IC207 | 17 | 3800 | 62 | 0,84 | 3,3×10 ⁻² | 96/4 | 26 |

^aToutes les expériences ont été menées avec [CTPPA]/[ACPA] = 10.

Une première étude a été menée avec un méthacrylate de mannuronane de $DP = 11$ ($M_n = 2350$ g mol⁻¹) et de pureté massique de 61%. Les compositions molaires théoriques des copolymère P(NAM-co-ManA₁₁MA) et P(NAM-co-ManA₁₇MA) sont respectivement de 93/7 et de 96/4. La polymérisation est plus rapide que dans le cas de l'acrylamide de mannuronane (Figure IV.9.a et Figure IV.7.a). Le temps d'inhibition est réduit à 35 min et la conversion est quasi-totale après 1h40 de réaction. Comme attendu pour un couple méthacrylate/acrylamide,³² le ManA₁₁MA s'incorpore plus rapidement que la NAM dans les chaînes de polymère. Après 60 min de réaction, la conversion en ManA₁₁MA a déjà atteint les 100% alors que la NAM n'est convertie qu'à 60%. Cela se traduit en polymérisation radicalaire contrôlée par une dérive de composition le long des chaînes. Le copolymère formé est plus riche en unités ManA₁₁MA en début de chaîne. Le copolymère à base de ManA₁₁MA a donc une architecture différente de celui à base de ManA₁₁Am. Comme pour le copolymère à base de ManA₁₁Am, il est difficile de se prononcer sur la qualité du contrôle des masses molaires. Le mannuronane n'a pu être fonctionnalisé qu'à 61%. Néanmoins, pour la conversion finale deux pics bien distincts sont visibles sur le chromatogramme (Figure IV.9.b). L'un est attribué au mannuronane non fonctionnalisé et l'autre au copolymère. Un déplacement du second pic vers les hautes masses est observé au cours de la polymérisation.

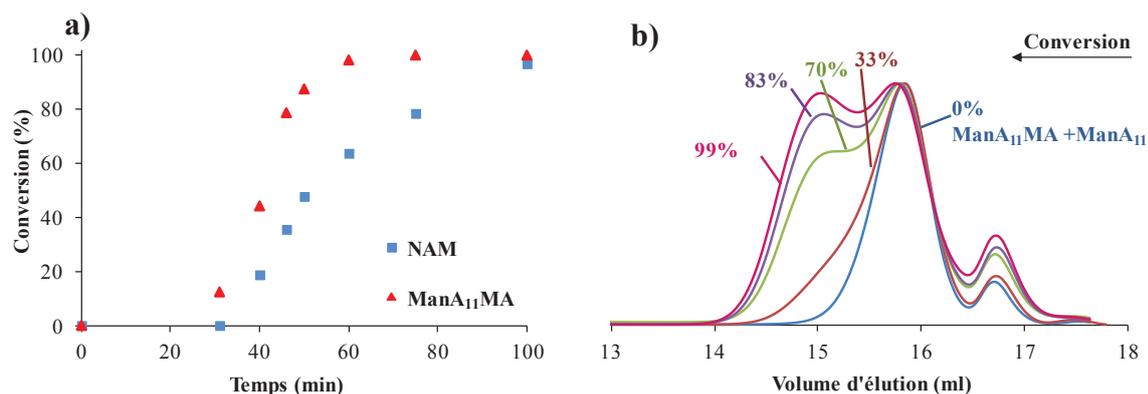


Figure IV.9 : Synthèse d'un copolymère P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique 93/7 (12-IC228). $M_{n, \text{ManA}_{11}\text{MA}} = 2350 \text{ g mol}^{-1}$, pureté 61%. $[\text{NAM}] = 0,72 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NAM} + \text{ManA}_{11}\text{MA}]/[\text{CTPPA}] = 2$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Evolution des conversions individuelles en NAM et ManA₁₁MA en fonction du temps. (b) Tracé des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique (CES aqueuse)

Une seconde étude a été réalisée avec un méthacrylate de mannuronane de $DP = 17$ ($M_n = 3800 \text{ g mol}^{-1}$) et de pureté massique de 62%. Contrairement à l'étude précédente, la concentration en ManA₁₇MA a été divisée par deux. La composition molaire théorique est de 96/4. De même que précédemment, le ManA₁₇MA réagit plus rapidement que la NAM et en 1h40 la conversion est quasi totale (Figure IV.10.a). Les unités mannuronane se trouve donc également dans le copolymère final en début de chaîne (opposée à la fonction réactive). On ne peut toujours pas se prononcer sur la qualité du contrôle. Sur le chromatogramme, les deux populations, à savoir le macroRAFT et l'oligomannuronane résiduel, sont moins résolues que précédemment (Figure IV.10.b). Néanmoins le pic se déplace vers les hautes masses molaires avec l'augmentation de la conversion.

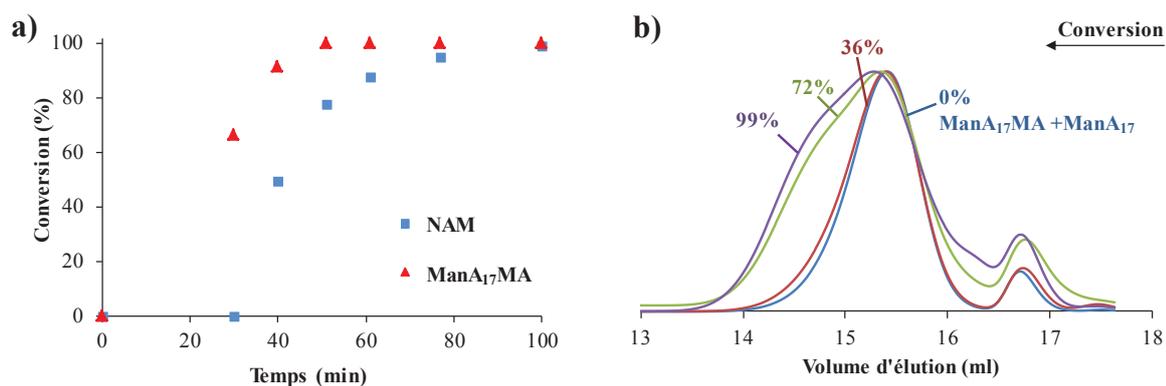


Figure IV.10 : Synthèse d'un copolymère P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) de composition molaire théorique 96/4 (12-IC207). $M_{n, \text{ManA}_{17}\text{MA}} = 3800 \text{ g mol}^{-1}$, pureté 62%. $[\text{NAM}] = 0,84 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NAM} + \text{ManA}_{17}\text{MA}]/[\text{CTPPA}] = 26$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Evolution des conversions individuelles en NAM et ManA₁₇MA en fonction du temps. (b) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion massique globale (CES aqueuse).

IV.4.1.3 Conclusion

Des copolymères à base de NAM et de macromonomère de mannuronane ont pu être préparés par polymérisation RAFT dans l'eau. Les polymérisations sont rapides et les monomères sont convertis dans leur totalité. Ce dernier point mérite d'être souligné, car pour appliquer le procédé one-pot à ce système, il est important qu'il n'y ait plus de monomères hydrophiles résiduels dans le milieu réactionnel. Les oligomannuronanes sont efficacement incorporés dans les chaînes de PNAM, mais le contrôle des masses molaires est difficile à évaluer. Les analyses par CES en phase aqueuse n'ont pas permis de déterminer les masses molaires et les dispersités en raison de la présence d'oligomannuronanes non fonctionnalisés. Cependant nous avons formulé l'hypothèse que la polymérisation était contrôlée. La polymérisation en émulsion du styrène en présence de ces macroRAFTs permettra de statuer sur le contrôle de leur synthèse. Deux types de copolymères ont été produits à partir d'acrylamide et de méthacrylate de mannuronane (Figure IV.11) : des copolymères statistiques (P(NAM-co-ManA₅Am) et P(NAM-co-ManA₁₁Am)) et des polymères à gradient de composition (P(NAM-co-ManA₁₁MA) et P(NAM-co-ManA₁₇MA)), respectivement. Ces copolymères ont été utilisés tels quels comme macroRAFT pour la polymérisation en émulsion du styrène selon le procédé one-pot.

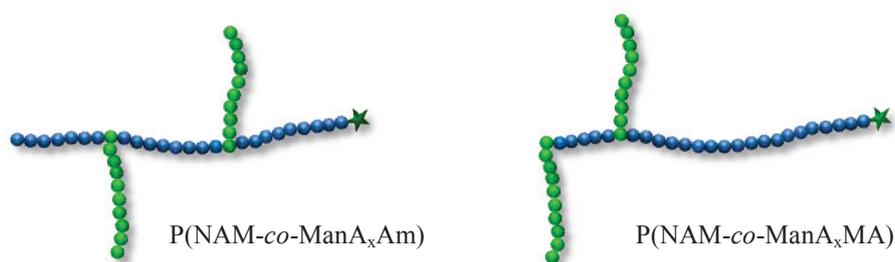


Figure IV.11 : Représentation schématique des macroRAFTs obtenus par copolymérisation dans l'eau du NAM et de macromonomères de mannuronane.

IV.4.2 Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-co-ManA)

Les macroRAFTs de P(NAM-co-ManA_xMA) et de P(NAM-co-ManA_xAm) préparés précédemment (§ IV.4.1) ont été utilisés directement pour la synthèse de particules de PS. Les polymérisations ont été menées à des taux de solide compris entre 23 et 29 %. La concentration en styrène a été gardée constante. Les influences du nombre de chaînes latérales de mannuronane, de la position de ces chaînes et de leurs masses molaires sur la formation de nano-objets ont été étudiées dans cette partie.

IV.4.2.1 Synthèse de particules de PS à l'aide de macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₇MA)

- *Synthèse de particules de PS à l'aide de macroRAFT PNAM*

Avant d'étudier la polymérisation du styrène en présence de macroRAFTs P(NAM-co-ManA_xMA), une expérience a été menée avec un macroRAFT PNAM. Il était important de vérifier que le procédé PISA était bien applicable à ce système. La polymérisation en émulsion du styrène en présence de macroRAFT PNAM fera l'objet d'une étude plus détaillée dans le Chapitre V. Dans cette étude, la polymérisation du styrène en émulsion a été conduite en présence d'un macroRAFT PNAM de masse molaire théorique de 4000 g mol⁻¹ synthétisé pour un rapport [styrène]/[PNAM] égal à 400 (Tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT PNAM de $M_n = 4000$ g mol⁻¹

| Exp ^a | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d |
|------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 11-IC127 | 400 | 100 | 2 | 45660 | 44830 | 1,22 | 48/1,03 |

^a L'expérience a été menée avec 2,4 mol L⁻¹ eau de styrène. [styrène]/[PNAM] = 400, [PNAM]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [PNAM] est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

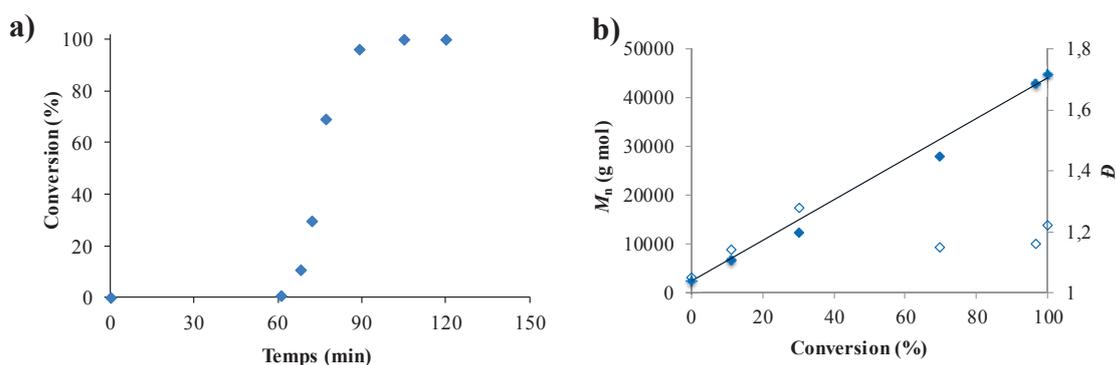


Figure IV.12 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT PNAM de $M_n = 4\ 000$ g mol⁻¹, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400 à 80 °C et amorcée par l'ACPA (11-IC127). (a) Evolution de la conversion en fonction du temps. (b) Evolution des masses molaires moyennes en nombre M_n (symboles pleins) et des dispersités \mathcal{D} (symboles vides). La courbe théorique est représentée en pointillés. M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Le profil cinétique obtenu est bien caractéristique d'une polymérisation en émulsion selon le procédé PISA (Figure IV.12.a). Une période d'inhibition d'une heure est observée, elle correspond au temps nécessaire pour former un copolymère amphiphile avec un bloc hydrophobe suffisamment long pour permettre l'auto-assemblage et la formation de particules. Une fois la particule formée, la vitesse de polymérisation augmente brutalement et après 45 minutes la conversion atteint 100%.

Un bon contrôle des masses molaires est obtenu comme l'attestent la faible valeur de la dispersité en fin de polymérisation ($\bar{D} = 1,22$) et l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion (Figure IV.12.b). De plus, les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques et le macroRAFT est rapidement consommé et dans sa totalité (Figure IV.13.a). Le latex est stable. Des petites nanoparticules de 48 nm de diamètre, isométriques, sont observées en MET (Figure IV.13.b) ce qui est parfaitement cohérent avec un mécanisme d'auto-assemblage de copolymères à blocs.

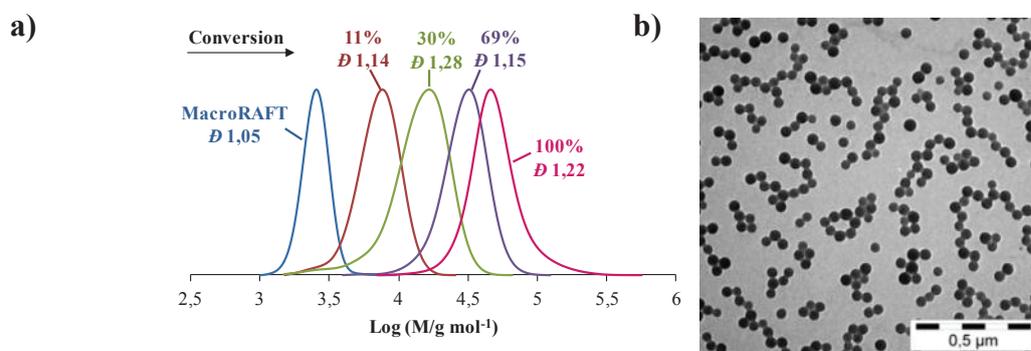


Figure IV.13 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PNAM, pour un rapport [macroRAFT]/[styrène] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC127). (a) Tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF) en fonction de la conversion. (b) Cliché MET du latex final.

En conclusion, ce système répond à tous les critères d'un système PISA. La formation des copolymères à blocs amphiphiles est bien contrôlée ainsi que la formation des particules.

- **Synthèse de particules de PS à l'aide de macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₇MA)**

La polymérisation du styrène en présence du macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₇MA) de composition molaire théorique 96/4 a été menée dans les mêmes conditions que précédemment (Tableau IV.6). La masse molaire expérimentale du macroRAFT n'ayant pas pu être obtenue, sa concentration a été déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT CTPPA en émettant l'hypothèse que la concentration en macroRAFT était égale à la concentration en agent RAFT utilisée initialement.

Tableau IV.6 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) de composition 96/4

| Exp ^a | M_n ManA _x MA (%pureté) | $M_{n,theo}$ MacroRAFT (g mol ⁻¹) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d |
|------------------|---|---|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 12-IC222 | 3800/62 | 7700 | 99 | 3 | 49360 | 43600 | 1,56 | 27/1,12 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

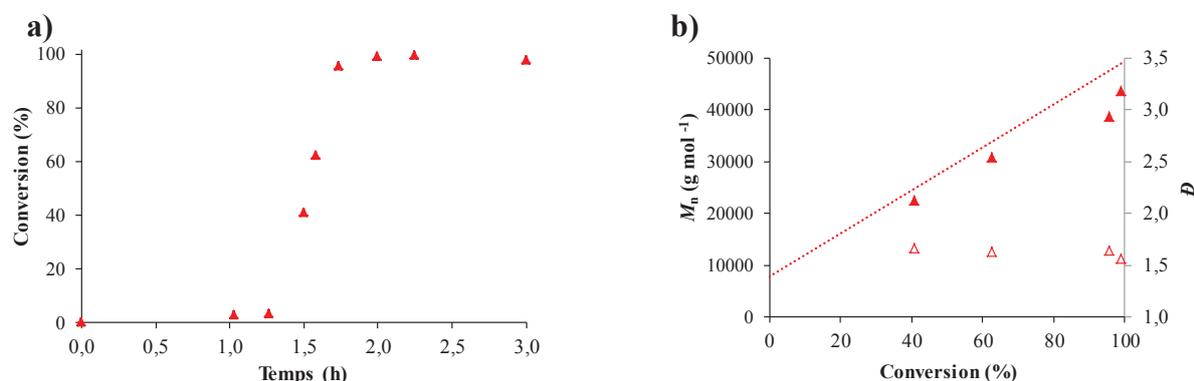


Figure IV.14 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) de composition molaire théorique de 96/4, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400 à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC222). (a) Evolution de la conversion en fonction du temps. (b) Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités \mathcal{D} (symboles vides). La courbe théorique est représentée en pointillés. M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le DMF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La polymérisation est rapide, une conversion totale est atteinte en moins de 2h après une période d'inhibition de 1h20 (Figure IV.14.a). Le profil cinétique est similaire à celui de la polymérisation du styrène menée en présence du macroRAFT PNAM (Figure IV.12.a). La période d'inhibition est toutefois plus longue. Il faut rappeler que cette période correspond au temps nécessaire à la formation de chaînes de copolymères avec un bloc PS suffisamment long pour permettre l'auto-assemblage. Le macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) étant à priori plus hydrophile que le macroRAFT PNAM (présence de charges), cette période est donc plus longue.

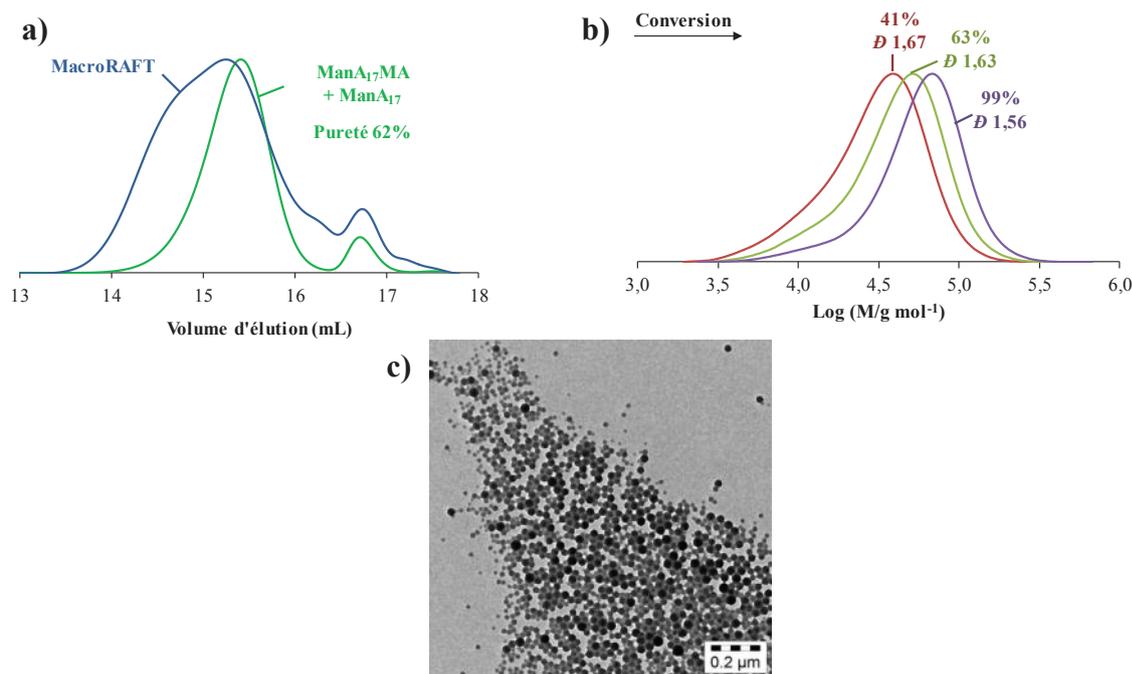


Figure IV.15 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) de composition molaire théorique de 96/4, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC222). (a) Superposition des chromatogrammes (CES aqueuse) du macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) et du ManA₁₇MA de départ. (b) Tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES DMF, (LiBr+TFA)) en fonction de la conversion. (c) Cliché MET du latex final.

Les analyses CES des copolymères à blocs ont été menées dans le DMF en présence de LiBr et de l'acide trifluoroacétique (TFA). L'ajout de TFA est nécessaire pour solubiliser les copolymères à blocs. Dans ces conditions le macroRAFT est faiblement soluble mais le copolymère à blocs est bien élué (Figure IV.15.b). Le tracé des chromatogrammes en fonction de la conversion n'inclut donc pas le t_0 qui correspond au chromatogramme du macroRAFT (le chromatogramme du macroRAFT réalisé en CES aqueuse est donné Figure IV.15.a.). Les masses molaires sont contrôlées bien que les distributions en masse soient un peu larges, et les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques (Figure IV.14.b). Le macroRAFT a été consommé dans sa grande majorité. L'épaule aux faibles masses correspond probablement au mannuronane non fonctionnalisé. Le latex obtenu est stable. Des nanoparticules de petites tailles mais polydisperses ($D_n = 27$ nm, $D_w/D_n = 1,12$) ont été observées en MET (Figure IV.15.c). La formation de ces petites particules confirme le caractère contrôlé de la polymérisation.

En conclusion, l'utilisation de macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) de composition molaire théorique 96/4 conduit à la formation de nanoparticules stables et sphériques de PS de faibles diamètres constituées de copolymères à blocs bien définis.

IV.4.2.2 Influence de la masse molaire du méthacrylate de mannuronane

Disposant de méthacrylates de mannuronane de degrés de polymérisation 17 et 11, une étude de l'influence de la masse molaire de l'oligomanuronane incorporé dans le macroRAFT hydrophile sur le contrôle des masses molaires et la stabilité colloïdale a été menée. Dans l'étude précédente un macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) de composition molaire théorique 96/4 a été employé. Une expérience similaire été réalisée avec un macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) de même composition molaire théorique (96/4) mais issu d'un oligomannuronane de degré de polymérisation 11 (ManA₁₁MA de masse molaire 2350 g mol⁻¹ et de pureté massique 61%). La synthèse de ce macroRAFT a été décrite plus haut (§IV.4.1.2). Le chromatogramme obtenu par analyse CES aqueuse est donné en annexe (A.1). Les conditions de polymérisation sont identiques à celles de l'expérience de référence 12-IC222 (Tableau IV.7)

Tableau IV.7 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA_xMA) de composition 96/4 obtenus à partir de mannuronanes de masses molaires différentes.

| Exp. ^a | ManA _x MA | | | $M_{n,theo}$ MacroRAFT (g mol ⁻¹) | Conv (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d |
|-------------------|----------------------|---------------------------------|---------------|---|-------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| | x | M_n (g mol ⁻¹) | pureté (%) | | | | | | | |
| 12-IC204 | 11 | 2350 | 61 | 6160 | 100 | 3 | 47820 | 49730 | 1,48 | 28/1,15 |
| 12-IC222 | 17 | 3800 | 62 | 7700 | 99 | 3 | 49360 | 43600 | 1,56 | 27/1,12 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Fraction de particules sphériques obtenues. Pour la fraction de particules sphériques, D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

La polymérisation est rapide, des conversions totales sont atteintes en moins 2h comme dans le cas du macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) (Figure IV.16). Cependant la période d'inhibition est légèrement plus longue. Peu de différences sont perçues au niveau du contrôle des masses molaires (Figure IV.15.b et Figure IV.17.a). On observe toujours un déplacement du pic avec la conversion. La distribution est toutefois un peu plus étroite et la masse molaire moyenne en nombre finale est légèrement plus faible. Ceci peut être relié à une consommation du macroRAFT probablement plus importante. Par contre, les clichés MET des latex finaux montrent des objets de morphologies différentes (Figure IV.17.b et Figure IV.15.c). Nous avons vu précédemment que des nanoparticules

sphériques avaient été formées lors de la polymérisation du styrène en présence du macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₇MA). Avec un macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₁MA), des nanoparticules sphériques de même diamètre ont été obtenues, mais des vésicules ont également été formées.

Lorsque la polymérisation en émulsion du styrène est conduite en présence d'un mannuronane fonctionnalisé (ManA₁₁MA), la conversion est limitée et le latex obtenu est instable. Néanmoins des particules sphériques de diamètres compris entre 85 nm et 330 nm sont observées en MET. Si un macroRAFT PNAM (4000 g mol⁻¹) est ajouté à la formulation précédente, des particules sphériques isodisperses de 180 nm de diamètre sont également obtenues. Ces résultats confirment que l'oligomannuronane doit être intégré dans le bloc hydrophile pour influencer la morphologie.

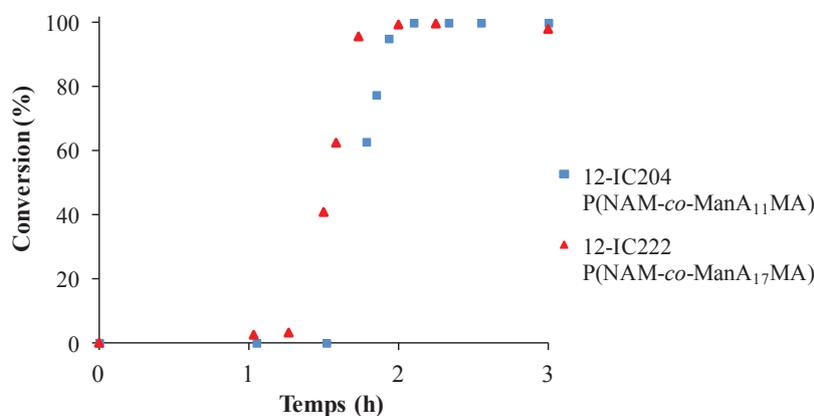


Figure IV.16: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en présence des macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) (12-IC204) et P(NAM-*co*-ManA₁₇MA) (12-IC222) de composition 96/4, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

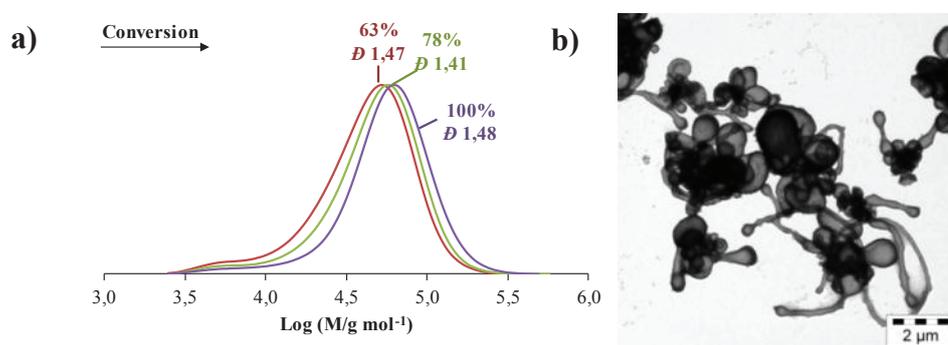


Figure IV.17 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-*co*-Man₁₁MA) de composition 96/4, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC204). (a) Tracé des chromatogrammes d'exclusion stérique (DMF (TFA+LiBr)) en fonction de la conversion. (b) Cliché MET du latex final.

La formation d'objets non sphériques, tels que des fibres et des vésicules, par le procédé PISA a déjà été observée par Charleux et al. Ces morphologies ont été obtenues à partir de deux types de macroRAFT : le poly(acide acrylique-*co*-acrylate de poly(éthylène glycol) méthyl éther) P(AA-*co*-APOE)^{33, 34} et le poly(acide méthacrylique-*co*-méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyl éther) P(MAA-*co*-MAPOE).³⁵⁻³⁷ A chaque fois, le styrène a été utilisé comme monomère hydrophobe, excepté dans la dernière publication de Zhang et al. où le MMA a été employé.³⁷ Il a été montré que différents paramètres pouvaient influencer sur la morphologie, notamment la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes, et la composition et la structure du macroRAFT. Les tendances observées sont similaires à celles décrites dans la littérature pour l'assemblage dans des solvants sélectifs de copolymères à blocs préformés : le changement de morphologie est lié à la fois à des paramètres intrinsèques (la nature chimique, l'architecture, la masse molaire globale, la composition (rapport entre les blocs hydrophile et hydrophobe)...), et extrinsèques aux copolymères (la concentration du copolymère, la nature du solvant, la température, la présence d'additifs (ions, homopolymères...)).³⁸ D'après Eisenberg et al., la morphologie des objets finaux est le résultat de trois forces : le degré d'étirement du bloc constituant le cœur de l'objet, la tension de surface entre le cœur et le solvant, et les interactions répulsives entre les chaînes formant la couronne.^{38, 39} Dans un procédé PISA, les objets sont créés *in situ* durant la polymérisation ce qui complique davantage le mécanisme. Notre système est très complexe du fait de l'utilisation d'un macroRAFT greffé et chargé. Des paramètres intrinsèques comme l'architecture et la masse molaire du bloc hydrophile ainsi que des paramètres extrinsèques comme le pH interviennent. Il est difficile d'isoler l'effet d'un seul paramètre. Nous n'allons pas chercher ici à expliquer davantage la formation de ces objets non sphériques. L'objectif de ce chapitre était de former des particules décorées par des alginate et constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis. Le chapitre V tentera d'apporter des explications en utilisant un système simplifié avec des macroRAFTs greffés à base PNAM uniquement.

IV.4.2.3 Influence de la composition chimique du macroRAFT

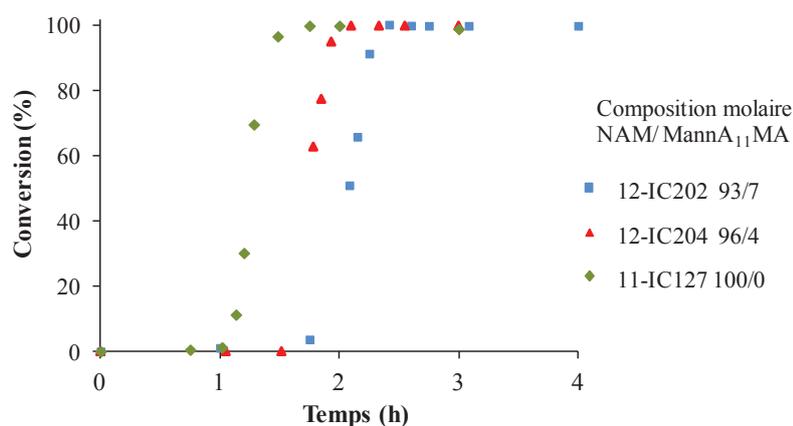
Nous venons de voir que la longueur des chaînes d'oligomannuronane avait un impact non négligeable sur la morphologie des objets formés. La question se pose alors de savoir si la composition chimique du macroRAFT influe de la même façon sur la morphologie. Trois expériences réalisées avec trois macroRAFTs de compositions molaires théoriques différentes NAM/ManA₁₁MA (93/7 (12-IC202), 96/4 (12-IC204), 100/0 (11-IC127)) ont été comparées dans cette partie (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) de compositions molaires différentes.

| Exp. ^a | MacroRAFT | | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d |
|-------------------|---------------------------------|--|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| | M_n (g mol ⁻¹) | NAM/ ManA ₁₁ MA (% mol) | | | | | | |
| 12-IC202 | 8450 | 93/7 | 100 | 3 | 50110 | 50060 | 1,51 | 31/1,13 |
| 12-IC204 | 6160 | 96/4 | 100 | 3 | 47820 | 49730 | 1,48 | 28/1,15 |
| 11-IC127 | 4000 | 100/0 | 100 | 2 | 45660 | 44830 | 1,22 | 48/1,03 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est égale à la concentration initiale en agent RAFT. Le ManA₁₁MA de $M_n = 2350$ g mol⁻¹ est pur à 61%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS excepté dans l'expérience 11-IC127 où elles ont été obtenues par CES THF. ^d Pour la fraction de particules sphériques, D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

Les profils cinétiques sont différents suivant la composition du macroRAFT (Figure IV.18). Plus le pourcentage en ManA₁₁MA dans le macroRAFT est faible, plus la polymérisation est rapide. Le temps d'inhibition varie de 1h pour un macroRAFT pur PNAM, à 1h40 pour un macroRAFT de composition 93/7. En d'autres termes, plus le macroRAFT est riche en mannuronane, plus la nucléation est lente. Comme nous l'avons déjà mentionné, ceci peut être relié à l'hydrophilie du macroRAFT qui augmente avec la teneur en mannuronane. La masse molaire du bloc PS à atteindre pour que les copolymères amphiphiles commencent à s'auto-assembler est plus élevée. Dans chaque cas, une conversion de 100% est atteinte.


 Figure IV.18 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) pour différentes compositions molaires de macroRAFT, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Le contrôle de la polymérisation est identique pour les expériences menées avec les macroRAFTs P(NAM-co-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique 93/7 et 96/4 (Figure IV.19, Figure IV.20). Les distributions des masses molaires sont larges ($\bar{D} = 1,5$) mais l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est linéaire et les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques (Figure IV.19). De plus, le macroRAFT est quasiment consommé dans son intégralité. Bien que la présence d'oligomannuronane dans le bloc hydrophile entraîne un élargissement de la distribution des masses molaires par comparaison à l'expérience menée avec un macroRAFT PNAM (IV.4.2.1), la polymérisation est toujours contrôlée.

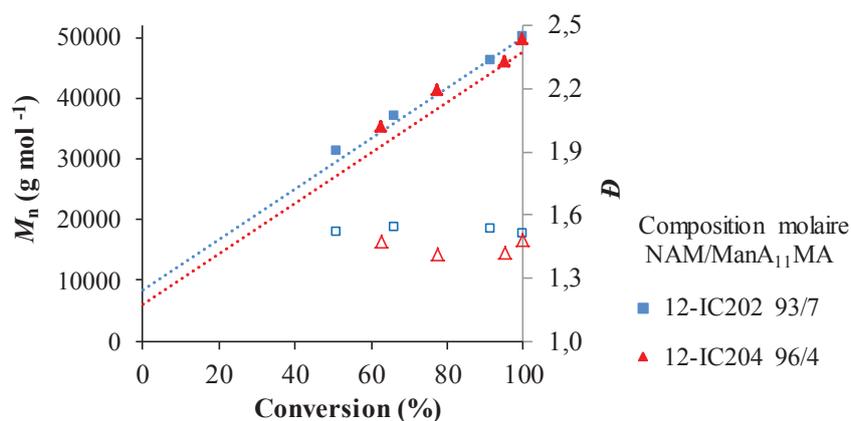


Figure IV.19 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités M_w/M_n (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₁MA) pour différentes compositions molaires de macroRAFT, à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

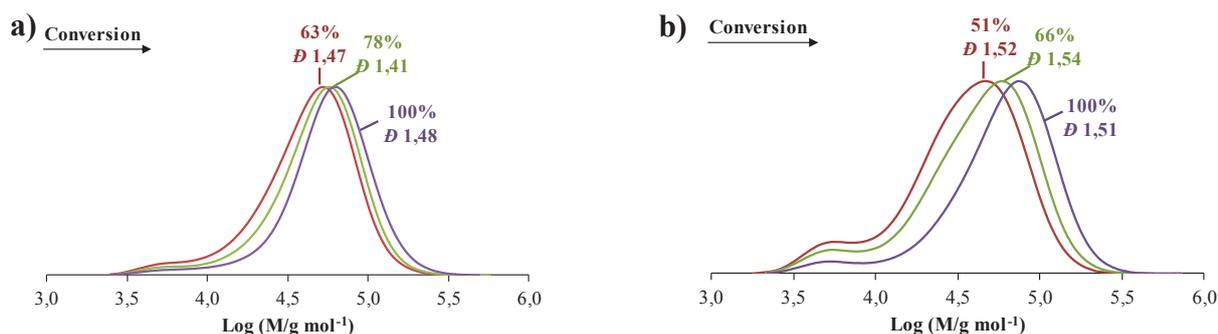


Figure IV.20 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF, (LiBr+TFA)) obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-co-ManA₁₁MA) de compositions molaires différentes. (a) 96/4 (12-IC204) (b) 93/7 (12-IC202).

Une bonne stabilité colloïdale est obtenue dans les deux cas. Des morphologies non sphériques, majoritairement des vésicules, sont observées ainsi que des particules sphériques d'environ 30 nm de

diamètre (Figure IV.21). La proportion de particules sphériques augmente considérablement lorsque la teneur en mannuronane dans le bloc hydrophile est diminuée. Pour un macroRAFT PNAM, nous avons vu précédemment que le latex était composé uniquement de particules sphériques. Le mannuronane, même présent en petite quantité dans le copolymère, impacte fortement les morphologies.

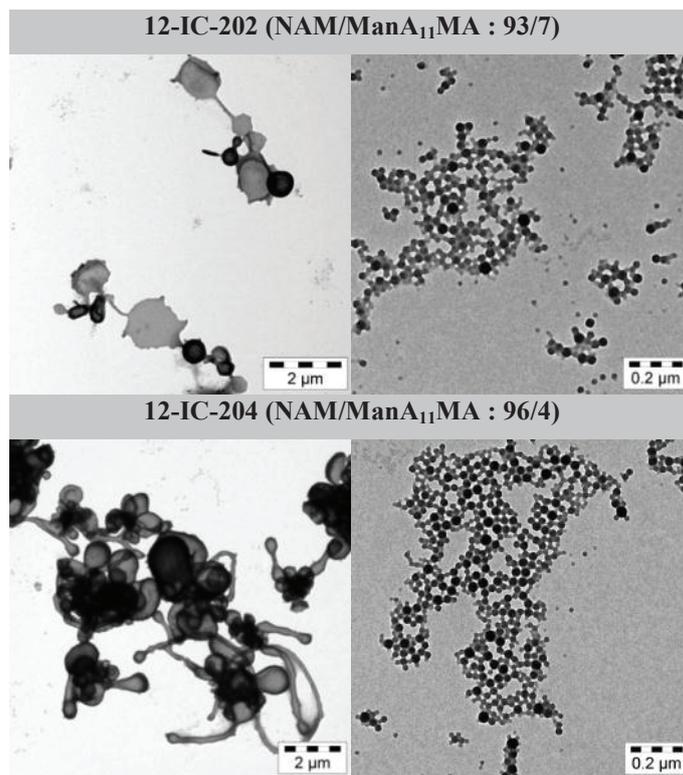


Figure IV.21: Clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-co-ManA₁₁MA) de compositions molaires théoriques différentes, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

IV.4.2.4 Influence de la longueur du bloc hydrophile et de la position des chaînes de mannuronane

Dans cette partie, nous avons voulu jouer sur la longueur du bloc hydrophile ou plus exactement du squelette. Le suivi de la copolymérisation de la NAM avec les Man_xMA permet de confirmer que le mannuronane est incorporé en début de chaîne. L'idée était d'éloigner les chaînes pendantes de la surface de la particule en augmentant la taille du squelette afin de diminuer l'impact de ces chaînes pendantes sur la morphologie et de favoriser la formation de particules sphériques. Nous venons de voir en effet que des vésicules étaient obtenues avec un macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique 93/7 (12-IC204). Une polymérisation en émulsion a été conduite dans

les mêmes conditions mais avec un macroRAFT théoriquement deux fois « plus long » que celui employé dans l'expérience précédente (Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) de longueurs de chaîne différentes.

| Exp. ^a | MacroRAFT | | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d |
|-------------------|---------------------------------|--|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| | M_n (g mol ⁻¹) | NAM/ ManA ₁₁ MA (% mol) | | | | | | |
| 12-IC204 | 6160 | 96/4 | 100 | 3 | 47820 | 49730 | 1,48 | 28/1,15 |
| 12-IC211 | 9910 | 98/2 | 100 | 3 | 48950 | 51570 | 1,34 | 30/1,10 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est égale à la concentration initiale en agent RAFT. Le ManA₁₁MA de $M_n = 2350$ g mol⁻¹ est pur à 61%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Pour la fraction de particules sphériques, D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

Une première différence est observée au niveau de la cinétique de polymérisation (Figure IV.22). La période d'inhibition est plus courte et, de manière cohérente, tend à se rapprocher de celle observée avec un macroRAFT PNAM (Figure IV.12). Le contrôle des masses molaires est amélioré comme le prouve la diminution des dispersités de 1,48 à 1,34 (Tableau IV.9 et Figure IV.23.a). Davantage de nanoparticules ont été observées en MET (Figure IV.23.b). Alors qu'un grand nombre de vésicules était obtenu avec le macroRAFT de $M_{n,theo} = 6160$ (Figure IV.21), ici peu de vésicules ont été formées. Le résultat obtenu est celui escompté : la formation de particules sphériques a été favorisée en éloignant les chaînes latérales de la surface de la particule.

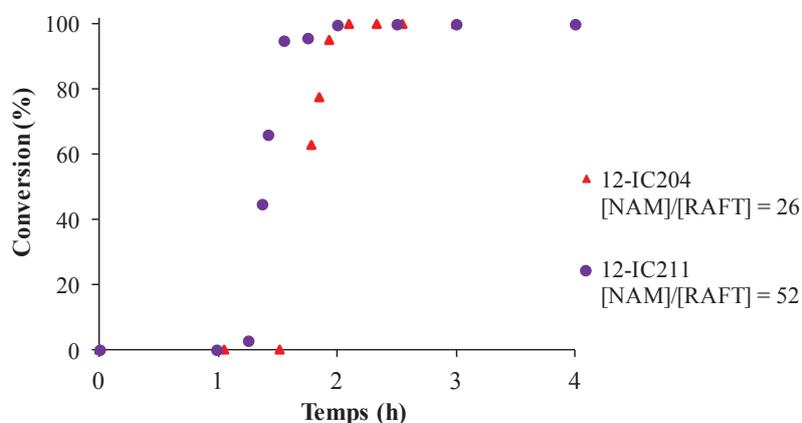


Figure IV.22 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT P(NAM-*co*-Man₁₁MA) pour différentes longueurs de chaînes, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

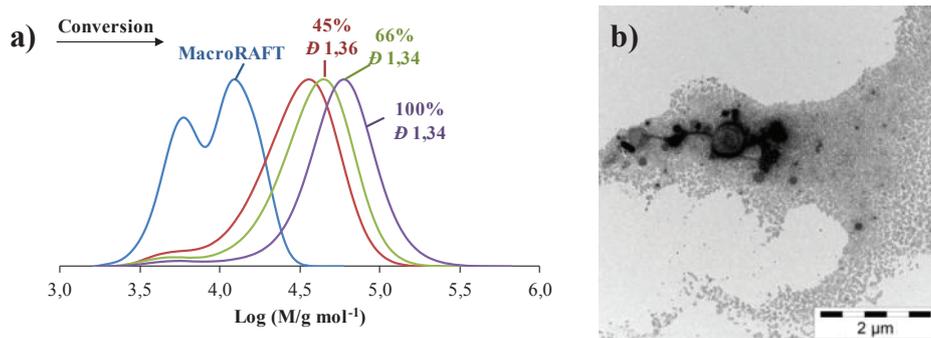


Figure IV.23 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique de 98/2, à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC211). (a) Tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES DMF, (LiBr+TFA) en fonction de la conversion. (b) Cliché MET du latex final.

A ce stade de la discussion, il est difficile de conclure sur l'origine de ces changements de morphologies. En effet la position de la chaîne peut avoir un impact sur la morphologie mais nous avons également modifié la masse molaire globale du bloc hydrophile ainsi que sa composition molaire. L'étude suivante nous permettra de mieux appréhender l'impact de la position des chaînes pendantes sur la formation d'objets non sphériques.

IV.4.2.5 Influence de la structure du macroRAFT

Nous avons vu que la copolymérisation du NAM avec des méthacrylates de mannuronane menaient à des macroRAFTs de structures différentes de ceux obtenus à partir d'acrylamides de mannuronane (Figure IV.11, p155). Avec des macromonomères de type acrylamide, des copolymères statistiques ont été formés tandis que l'utilisation de macromonomères de type méthacrylate a conduit à la synthèse de copolymères à gradient de composition.

L'expérience suivante a pour but de comparer un copolymère P(NAM-co-Man₁₁Am) de composition molaire théorique 95/5 avec un copolymère P(NAM-co-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique très proche de 96/4 (Tableau IV.10). Les polymérisations ont été conduites exactement dans les mêmes conditions.

Tableau IV.10 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA₁₁) issus des macromonomères acrylamide et méthacrylate et possédant des structures différentes.

| Exp. ^a | ManA | | MacroRAFT | | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c |
|-------------------|-----------------------|---|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|
| | ManAm/ ManAMA | M_n (g mol ⁻¹)/ %pureté | M_n (g mol ⁻¹) | NAM/ ManA (% mol) | | | | | |
| 12-IC204 | ManA ₁₁ MA | 2350/61 | 6160 | 96/4 | 100 | 3 | 47820 | 49730 | 1,48 |
| 12-IC77 | ManA ₁₁ Am | 2250/69 | 8540 | 95/5 | 100 | 4 | 48900 | 48360 | 1,93 |

^aToutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] a été déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La substitution du P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) par du P(NAM-*co*-ManA₁₁Am) affecte de manière significative la cinétique de polymérisation (Figure IV.24). La polymérisation est plus lente pour le dérivé acrylamide, même si une conversion complète est néanmoins atteinte après 4h de réaction.

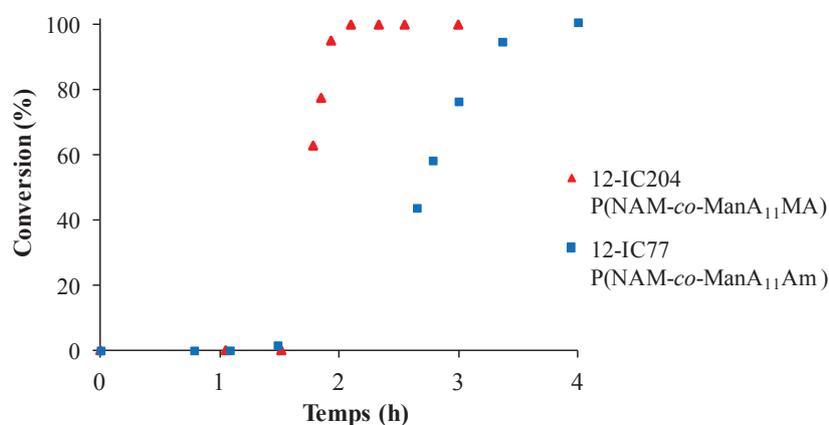


Figure IV.24 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène à 80 °C et amorcée par l'ACPA en présence de deux macroRAFTs de structure différente : P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique 96/4 et P(NAM-*co*-ManA₁₁Am) de composition molaire théorique 95/5, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400.

Une différence est également visible au niveau de la morphologie des objets obtenus (Figure IV.25). Comme nous l'avons vu précédemment, des vésicules et des particules ont été formées en présence P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) (12-IC204). Lors de l'utilisation du P(NAM-*co*-ManA₁₁Am), des fibres sont présentes ainsi que des petites vésicules et des particules en plus faibles proportions.

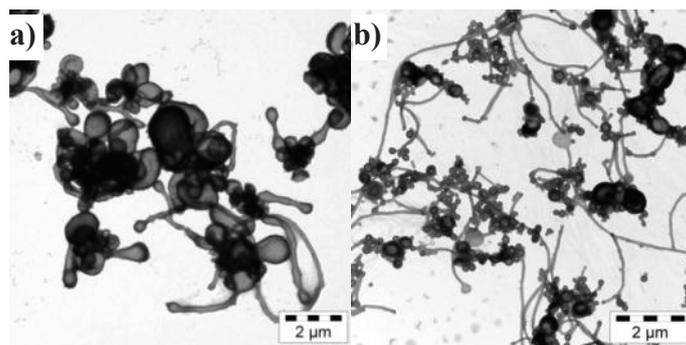


Figure IV.25 : Clichés MET de latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène à 80 °C et amorcée par l'ACPA, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, en présence de deux macroRAFTs de structures différentes : (a) P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique 96/4 (12-IC204) et (b) P(NAM-*co*-ManA₁₁Am) de composition molaire théorique 95/5 (12-IC77).

La structure du macroRAFT influe sans aucun doute sur la morphologie. La tendance qui semble émerger est que plus les chaînes pendantes de mannuronane sont éloignées de la surface de la particule (P(NAM-*co*-ManA₁₁MA)), plus la formation de nanoparticules sphériques est favorisée. Cependant, la grande hétérogénéité de morphologies observée rend difficile des interprétations plus poussées.

IV.4.2.6 Influence du degré de polymérisation du bloc hydrophobe

D'après les théories pionnières concernant l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles, la longueur du bloc hydrophobe a une influence non négligeable sur la morphologie des objets finaux.³⁸ En polymérisation RAFT en émulsion, Zhang et al. ont réalisé une étude détaillée sur la formation de particules non sphériques de PS en présence de P(MAA-*co*-PEOMA) de composition molaire 50/50 et 67/33.³⁶ Ils ont montré que la morphologie des particules dépend fortement du degré de polymérisation du bloc PS. Lorsque le DP_n augmente, les morphologies évoluent de sphères à fibres puis vésicules. Cette tendance est également observée lorsque la masse molaire du macroRAFT diminue.

L'étude de l'influence de la longueur du bloc hydrophobe a été entreprise avec des macroRAFT P(NAM-*co*-ManA₅Am) issus d'acrylamides d'oligomannuronane de $DP = 5$ ($M_n = 1061 \text{ g mol}^{-1}$ et de pureté massique de 63%). La polymérisation a été menée à différentes concentrations en macroRAFT afin d'obtenir différents degrés de polymérisation pour le bloc polystyrène ($DP_{n,theo} = 150$ et 400) (Tableau IV.11).

Tableau IV.11 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-ManA₅Am) de composition molaire 93/7 ($M_{n,theo} = 6070 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c |
|-------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|
| 12-IC134 | 150 | 100 | 2,5 | 21690 | 25390 | 1,26 |
| 12-IC136 | 400 | 80 | 5 | 39400 | 37400 | 1,49 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ eau de styrène. $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3$, $T = 80 \text{ °C}$ où $[\text{macroRAFT}]_0$ est déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. Le ManA₅Am de $M_n = 1061 \text{ g mol}^{-1}$ est pur à 63%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenus par CES dans le DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La cinétique de polymérisation est différente selon la concentration en macroRAFTs c'est à dire selon le degré de polymérisation visé (Figure IV.26). Le rapport $[\text{macroRAFT}]/[\text{ACPA}]$ étant gardé constant, la concentration en amorceur est différente. La vitesse de polymérisation diminue lorsque le rapport $[\text{styrène}]/[\text{macroRAFT}]$ augmente. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature.⁴⁰ La période d'inhibition varie entre 2h et 2h30. La polymérisation est extrêmement rapide dans l'expérience 12-IC134 ($DP_{n,theo} = 150$), une conversion totale étant atteinte en moins de 40 minutes à partir du moment où les particules sont formées. Au contraire pour l'expérience 12-IC136 ($DP_{n,theo} = 400$), la polymérisation est plus lente et la conversion stagne à 80%. En outre, on observe un changement de pente lorsque la conversion atteint environ 30%, phénomène sur lequel nous reviendrons plus tard.

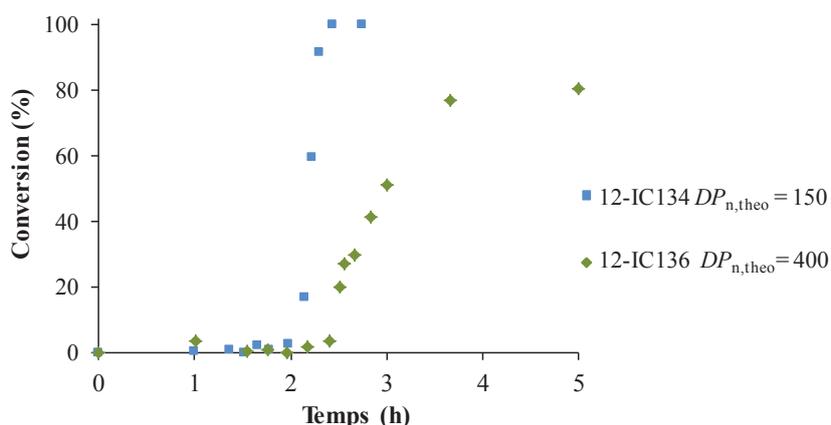


Figure IV.26: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-Man₅Am) de composition molaire théorique 93/7, pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents $DP_{n,theo}$) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

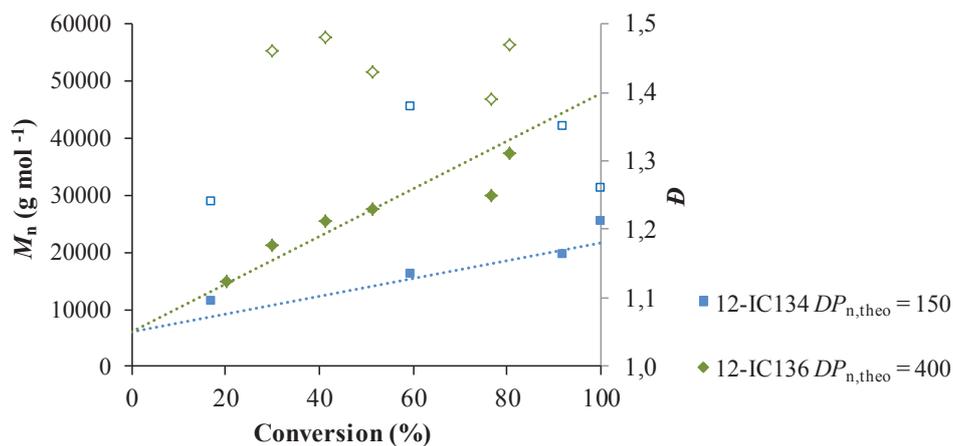


Figure IV.27 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités D (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-*co*-Man₅Am) de composition molaire théorique 93/7 pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ (différents $DP_{n,theo}$), à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. M_n et D ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

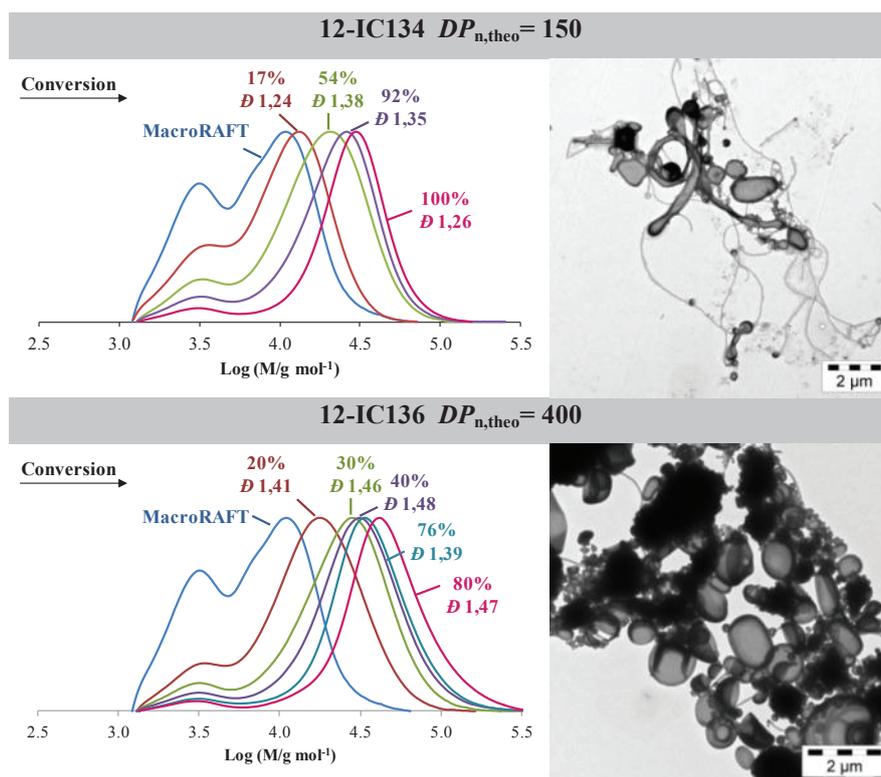


Figure IV.28 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF (LiBr+TFA)) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-*co*-Man₅Am) de composition molaire théorique 93/7, pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ (différents $DP_{n,theo}$) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Des différences sont également observées au niveau du contrôle des masses molaires (Figure IV.27 et Figure IV.28). Les masses molaires sont mieux contrôlées lorsqu'un faible degré de polymérisation en styrène est visé ($DP_{n,theo} = 150$). Les dispersités sont inférieures à 1,3 en fin de polymérisation. L'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est linéaire jusqu'à 90%. En fin de polymérisation, la masse molaire augmente brutalement et la dispersité diminue. Cependant le macroRAFT est consommé dans sa quasi-totalité en fin de polymérisation. Lorsque le rapport [styrène]/[macroRAFT] est augmenté à 400, l'évolution des masses molaires reste linéaire mais la dispersités augmente ($D=1,49$).

Les latex obtenus sont stables. En MET des morphologies non sphériques sont observées dans les deux cas (Figure IV.28). Pour le $DP_{n,theo} = 150$, différentes morphologies sont présentes : des particules, des fibres, des vésicules de petites tailles et des grandes vésicules allongées (Figure IV.29). Pour le $DP_{n,theo} = 400$, des vésicules sont essentiellement observées avec quelques rares fibres. En outre, les vésicules commencent à s'agglomérer bien que le latex reste stable.

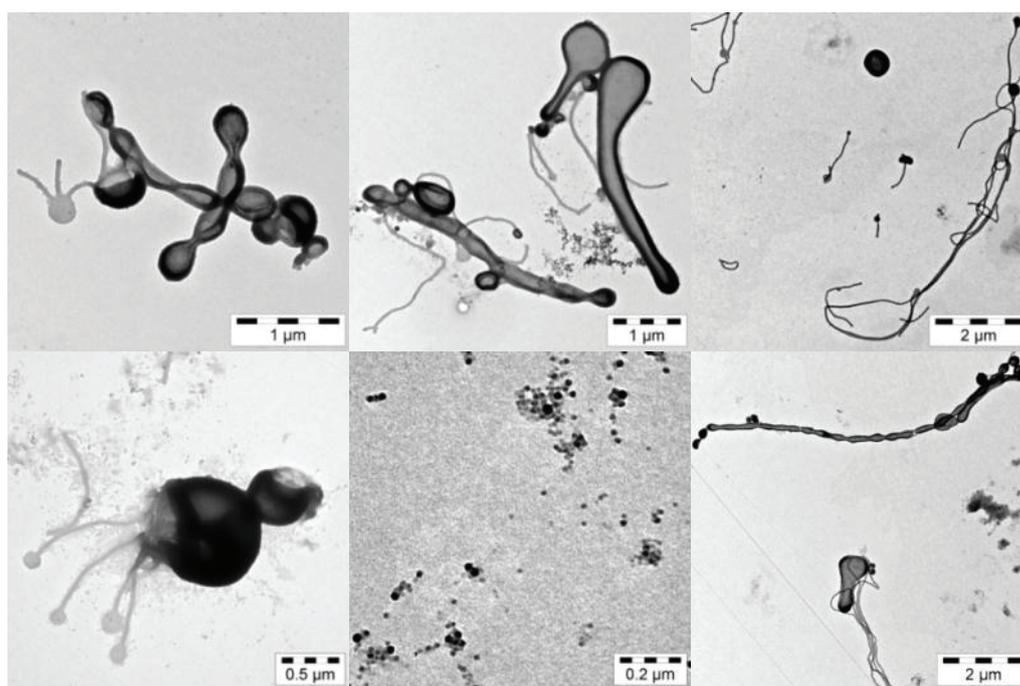


Figure IV.29 : Clichés MET du latex final 12-IC134 ([styrène]/[macroRAFT] ou $DP_{n,theo} = 150$) obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-Man₅Am) de composition molaire théorique 93/7 à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Echantillons des différentes morphologies observées.

Comme il a été mentionné précédemment, les morphologies évoluent de sphères à fibres puis vésicules lorsque le bloc hydrophobe est augmenté. Au niveau cinétique, le changement de morphologie peut se traduire par un changement de pente sur les courbes de conversion en fonction du temps, surtout pour des hauts degrés de polymérisation en styrène.³⁶ Pour le rapport [styrène]/[macroRAFT] de 400 une rupture de pente est effectivement visible (Figure IV.26). En polymérisation en émulsion, la pente est directement liée au nombre de particules par unité de volume (N_p) et au nombre de radicaux par particule. Une diminution de la pente peut traduire ainsi une diminution de N_p par des mécanismes de coalescence. Des clichés MET ont été pris à conversion plus faible, plus exactement à 20%, juste avant la rupture de pente, afin de vérifier ce changement de morphologie (Figure IV.30). On observe certes de petites vésicules mais surtout des petites particules en forme d'olives. D'ailleurs la coalescence de ces particules donne effectivement naissance à des fibres qui sont les précurseurs des vésicules observées à conversion complète. Ceci correspond parfaitement aux tendances décrites par Zhang et al.³⁶

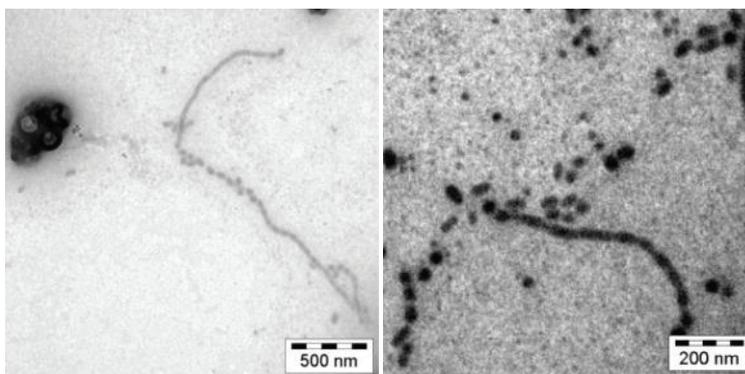


Figure IV.30 : Clichés MET du latex 12-IC-136 ([styrène]₀/[macroRAFT]₀ ou $DP_{n,theo} = 400$) à 20% de conversion.

IV.4.2.7 Conclusion

Des copolymères de P(NAM-co-ManA) ont pu être préparés par polymérisation RAFT dans l'eau à partir d'acrylamides et de méthacrylates de mannuronane. Bien qu'il n'y ait pas de doute sur l'incorporation complète des macromonomères de mannuronane dans les chaînes de PNAM, le contrôle de la polymérisation n'a pas pu être vérifié puisque leur masse molaire et leur dispersité n'ont pas pu être déterminées.

Les suivis cinétiques de copolymérisation ont permis de montrer que les mannuronanes de type acrylamide conduisent à des copolymères statistiques tandis les mannuronanes de type méthacrylate conduisent vraisemblablement à la formation de copolymères à gradient de composition. Des

morphologies très diverses ont pu être obtenues par polymérisation du styrène en présence de ces macroRAFT P(NAM-*co*-ManA). Les caractéristiques des latex obtenus et les masses molaires des copolymères amphiphiles formés ont permis de vérifier a posteriori le contrôle de la copolymérisation de la NAM et des macromonomères. Alors que l'utilisation d'un macroRAFT hydrophile uniquement composé de NAM conduit invariablement à des nanoparticules sphériques lors de la polymérisation du styrène en émulsion, un très faible pourcentage d'oligomannuronanes dans le bloc hydrophile suffit à obtenir des vésicules et des fibres. Le nombre de motifs mais également la position dans la chaîne hydrophile permet d'influencer la morphologie. Cependant, la variabilité des oligomannuronanes et leur disponibilité ne nous ont pas permis d'identifier des paramètres qui pourraient permettre l'obtention d'un seul type de morphologie non sphérique.

IV.5 Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de guluronane

Une étude similaire à celle menée avec des oligomannuronanes a été entreprise avec des oligoguluronanes. Bien que la nature chimique de ces deux types d'oligosaccharides soit très proche, les oligoguluronanes possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de celles des mannuronanes. Ils sont notamment plus rigides en raison de leur conformation (Figure IV.3). Dans un premier temps la synthèse de macroRAFT de poly(*N*-acryloylmorpholine-*co*-guluronane) P(NAM-*co*-GulA) a été étudiée. Puis des polymérisations en émulsion du styrène ont été réalisées conformément au procédé one-pot.

IV.5.1 Synthèse de copolymères P(NAM-*co*-GulA)

La synthèse de différents copolymères P(NAM-*co*-GulA) par polymérisation RAFT dans l'eau a été entreprise. L'application du procédé one-pot à ce système requiert un bon contrôle des masses molaires et une conversion complète des monomères NAM et GulA. Comme pour le mannuronane, deux types de macromonomères de guluronane ont été utilisés pour former ces macroRAFTs : des acrylamides et des méthacrylates.

Les synthèses de macroRAFTs P(NAM-*co*-GulA_xAm) et P(NAM-*co*-GulA_xMA) ont été conduites dans des conditions similaires à celles de la synthèse de copolymères à base de NAM et de

macromonomère de mannuronane. La copolymérisation a ainsi été effectuée dans l'eau à 80 °C en présence du couple agent RAFT/amorceur CTPPA/ACPA (Tableau IV.12). Les composition molaires visées en comonomères sont de 93/7 pour le P(NAM-*co*-GulA_xAm) et de 94/6 pour P(NAM-*co*-GulA_xMA). Les polymérisations ont été suivies par RMN ¹H et par CES aqueuse.

Tableau IV.12 : Conditions expérimentales pour la copolymérisation du GulA_xAm/GulA_xMA avec du NAM dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. ^a | GulA _x Am/ GulA _x MA | M _n GulA (g mol ⁻¹)/ % pureté | NAM (mol L _{eau} ⁻¹) | GulA (mol L _{eau} ⁻¹) | NAM/ GulA (% mol) | [NAM+GulA] /[CTPPA] |
|-------------------|---|--|--|---|-------------------------|------------------------|
| 12-IC110 | GulA ₁₁ Am | 1940/45 | 0,83 | 6,4×10 ⁻² | 93/7 | 28 |
| 12-IC215 | GulA ₁₁ MA | 2210/93 | 0,84 | 3,4×10 ⁻² | 96/4 | 26 |
| 12-IC227 | GulA ₂₀ MA | 4210/62 | 0,67 | 2,7×10 ⁻² | 96/4 | 26 |

^aToutes les expériences ont été menées avec [CTPPA]/[ACPA] = 10.

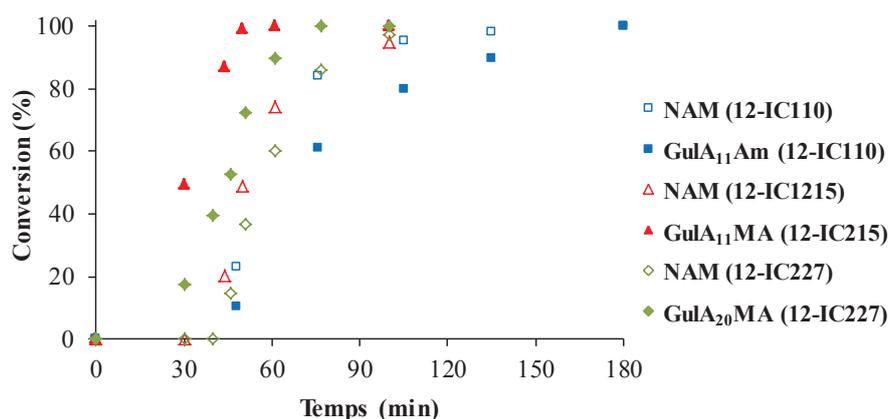


Figure IV.31: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la copolymérisation par RAFT de différents macromonomère de guluronane (GulA₁₁Am, GulA₁₁MA, GulA₂₀MA) avec du NAM dans l'eau à 80 °C. (cf Tableau IV.13 pour les conditions expérimentales)

Comme il a été observé lors de l'étude sur la synthèse de copolymère P(NAM-*co*-ManA), les cinétiques de copolymérisations sont différentes selon la nature du macromonomère utilisée (Figure IV.31). La polymérisation est plus rapide lorsqu'un méthacrylate de guluronane est copolymérisé avec la NAM. Après une période d'inhibition de moins de 30 min, une conversion complète est atteinte en moins de 1h30. Les vitesses de polymérisation du GulA₁₁MA et du GulA₂₀MA sont bien supérieures à celles du NAM, ce qui est cohérent avec les données de la littérature concernant les rapports de réactivité entre méthacrylate et acrylamide.³² Le copolymère formé est donc à gradient de

composition, il est plus riche en GulA_xMA en début de chaîne. La polymérisation est plus lente avec le méthacrylate de guluronane de plus haute masse molaire ($\text{GulA}_{20}\text{MA}$). Il est à noter que le pH a dû être augmenté de 5,5 à 6 et que la solution a dû être davantage diluée afin de solubiliser le $\text{GulA}_{20}\text{MA}$. En outre, le $\text{GulA}_{20}\text{MA}$ présente une pureté masquée de 62% alors qu'elle est de 93% dans le cas du $\text{GulA}_{11}\text{MA}$. La copolymérisation du $\text{GulA}_{11}\text{Am}$ et du NAM atteint quant à elle une conversion complète après 3h de réaction. $\text{GulA}_{11}\text{Am}$ se convertit moins vite que la NAM. La structure du copolymère résultant est donc différente de celles obtenues avec des méthacrylates de guluronane. Le copolymère est vraisemblablement plus riche en guluronane en fin de chaînes.

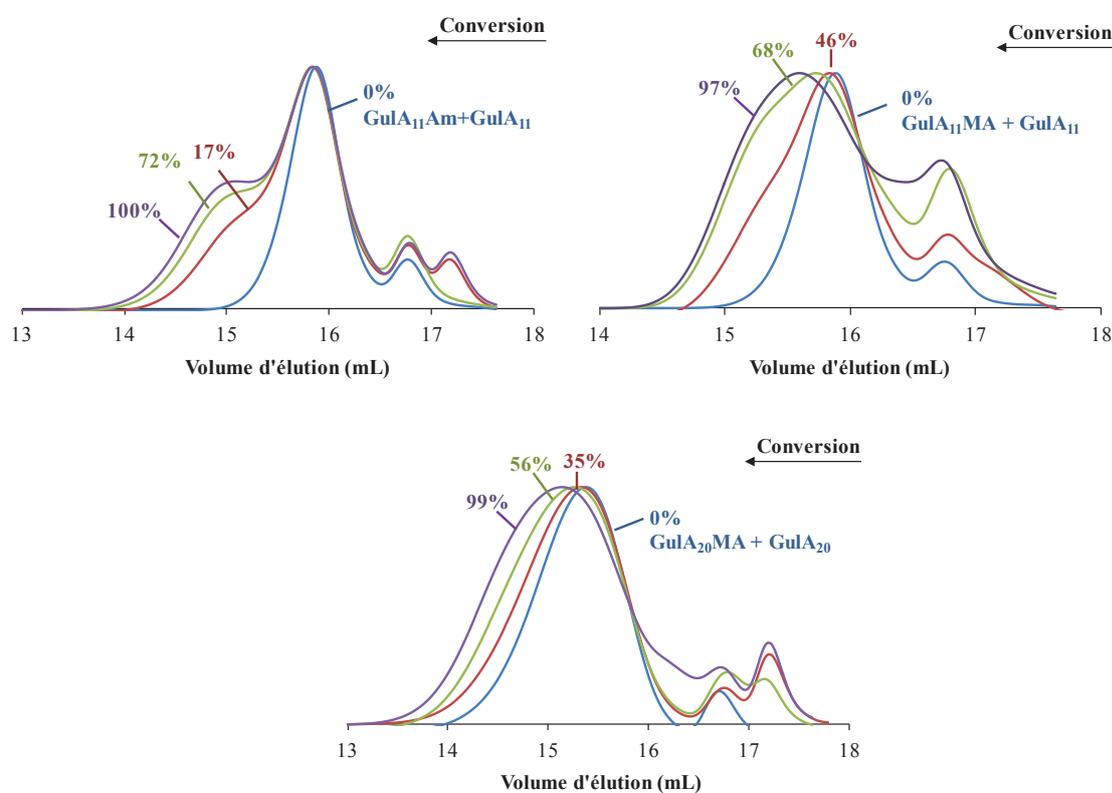


Figure IV.32 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion (CES aqueuse) pour la copolymérisation par RAFT de différents macromonomères de guluronane ($\text{GulA}_{11}\text{Am}$, $\text{GulA}_{11}\text{MA}$, $\text{GulA}_{20}\text{MA}$) avec du NAM dans l'eau à 80 °C. (cf Tableau IV.13 pour les conditions expérimentales).

Comme précédemment, l'analyse par CES aqueuse de ces copolymères ne permet pas d'évaluer le contrôle de la polymérisation du fait de la présence de guluronane non fonctionnel et de la faible résolution des pics (Figure IV.32). Cependant, dans chacune des expériences, un déplacement du pic vers les hautes masses molaires avec la conversion est observé. Le taux de fonctionnalisation du $\text{GulA}_{11}\text{MA}$ est bien plus élevé (93%) que dans le cas des deux macromonomères $\text{GulA}_{11}\text{Am}$ et $\text{GulA}_{20}\text{MA}$ (45% et 62% respectivement). La superposition des chromatogrammes en fonction de la

conversion montre que le pic se déplace bien avec la conversion mais il s'élargit. Le pic inhérent aux conditions d'analyse à 16,8 mL est particulièrement présent et rend difficile la détermination de M_n .

En conclusion, des copolymères de P(NAM-*co*-GulA) ont pu être préparés par polymérisation RAFT dans l'eau. Les polymérisations sont rapides et les conversions sont complètes. Par ailleurs, des macroRAFTs de structures différentes ont été synthétisés grâce à l'utilisation de macromonomère de natures différentes. Le contrôle de la polymérisation ne peut pas être affirmé avec certitude. Néanmoins l'hypothèse a été faite, comme dans le cas des macromonomères de mannuronane, que la polymérisation était contrôlée. La polymérisation en émulsion nous permettra de vérifier cette hypothèse.

IV.5.2 Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-GulA)

La synthèse de nano-objets de PS stabilisés par des copolymères P(NAM-*co*-GulA) a été entreprise par polymérisation RAFT en émulsion selon un procédé one-pot. Une étude identique à celle réalisée avec des copolymères à base de mannuronane (§IV.4) a été effectuée dans cette partie. D'après les résultats obtenus précédemment, des copolymères P(NAM-*co*-GulA_xAm) et de P(NAM-*co*-GulA_xMA) issus d'oligoguluronanes de différentes masses molaires ont été préparés dans l'eau par polymérisation RAFT (§ IV.5.1). Ces macroRAFTs ont ensuite été utilisés tels quels, sans aucune étape de purification, pour la polymérisation en émulsion du styrène. Les polymérisations ont été conduites à des taux de solide compris entre 23% et 29% pour une concentration fixe en styrène. L'influence de divers paramètres tels que la longueur du bloc PS, la structure et la composition du macroRAFT, sur la polymérisation en émulsion a été explorée.

IV.5.2.1 Influence de la masse molaire du méthacrylate de guluronane

Nous avons vu précédemment que la masse molaire du méthacrylate de mannuronane avait un impact considérable sur la morphologie des nano-objets formés (IV.4.2.2). Des nanoparticules sphériques étaient obtenues en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA₁₇MA), alors que des vésicules étaient formées en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA₁₀MA). Nous avons voulu vérifier cette tendance avec deux macroRAFT P(NAM-*co*-GulA_xMA) de même composition molaire théorique

(96/4) issus d'oliguluronanes de $DP = 11$ et 20 . Les polymérisations en émulsion ont été menées dans les mêmes conditions que celles utilisées dans l'étude mannuronane (Tableau IV.13).

Tableau IV.13 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-co-GulA_xMA) de composition molaire théorique 96/4 issus de guluronanes de masses molaires différentes.

| Exp. ^a | ManA _x MA | | $M_{n,theo}$ MacroRAFT (g mol ⁻¹) | Conv (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d | |
|-------------------|----------------------|---------------------------------|---|-------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|----------------------------|---------------|
| | x | M_n (g mol ⁻¹) | | | | | | | | pureté (%) |
| 12-IC192 | 11 | 2350 | 61 | 5970 | 100 | 3 | 47630 | 44600 | 1,66 | 27/1,21 |
| 12-IC230 | 20 | 4212 | 63 | 7800 | 100 | 3 | 49460 | 45660 | 1,50 | 31/1,07 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}_{\text{eau}}$ de styrène. $[\text{styrène}]/[\text{macroRAFT}] = 400$, $[\text{macroRAFT}]/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ où $[\text{macroRAFT}]$ est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Pour la fraction de particules sphériques. D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

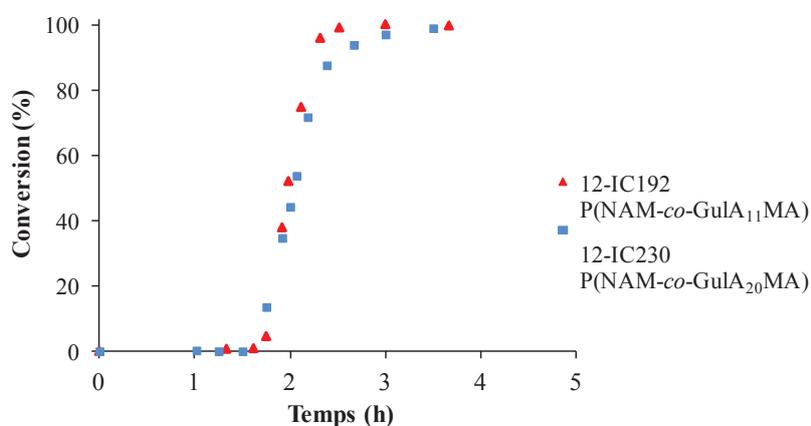


Figure IV.33: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en présence des macroRAFTs P(NAM-co-GulA₁₁MA) et P(NAM-co-GulA₂₀MA) de composition 94/6, pour un rapport $[\text{styrène}]/[\text{macroRAFT}] = 400$, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

Les cinétiques de polymérisation sont identiques excepté à haute conversion (Figure IV.33). Les polymérisations sont rapides, mais néanmoins plus lentes que celles conduites en présence de macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₀MA) (IV.4.2.2). Une période d'inhibition de 1h30 est observée. Une conversion complète est atteinte après 2h30 de réaction avec du P(NAM-co-GulA₁₀MA) et après 3h30 de réaction avec un du P(NAM-co-GulA₂₀MA). Les masses molaires ont été déterminées par CES DMF (LiBr+TFA). Sur le tracé des chromatogrammes en fonction de la conversion, le

chromatogramme du macroRAFT n'est pas représenté du fait de sa faible solubilité dans le DMF (LiBr+TFA) (Figure IV.34). D'après ces analyses, on observe dans les deux cas un déplacement du pic vers les hautes masses molaires. Par ailleurs il semblerait que le macroRAFT soit consommé dans sa quasi-totalité. Toutefois les distributions sont relativement larges et la dispersité diminue de 1,66 à 1,56 lorsque la taille de l'oligogulonane est augmentée.

Une différence notable est observée au niveau des morphologies des objets formés (Figure IV.34). Des nanoparticules sphériques de faible diamètre ($D_n = 31$ nm) ont été observées en MET pour l'expérience menée avec du P(NAM-*co*-GulA₂₀MA) (12-IC230). Avec un macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) (12-IC192), des vésicules ont été formées ainsi que des particules sphériques. Ces résultats sont totalement cohérents avec ceux obtenus dans l'étude mannuronane. La diminution de la taille des chaînes pendantes entraîne un changement de morphologie. Pour de très longues chaînes pendantes, des particules sphériques sont uniquement produites. La variété des morphologies observée reste cependant grande comme dans toutes les expériences réalisées jusqu'ici.

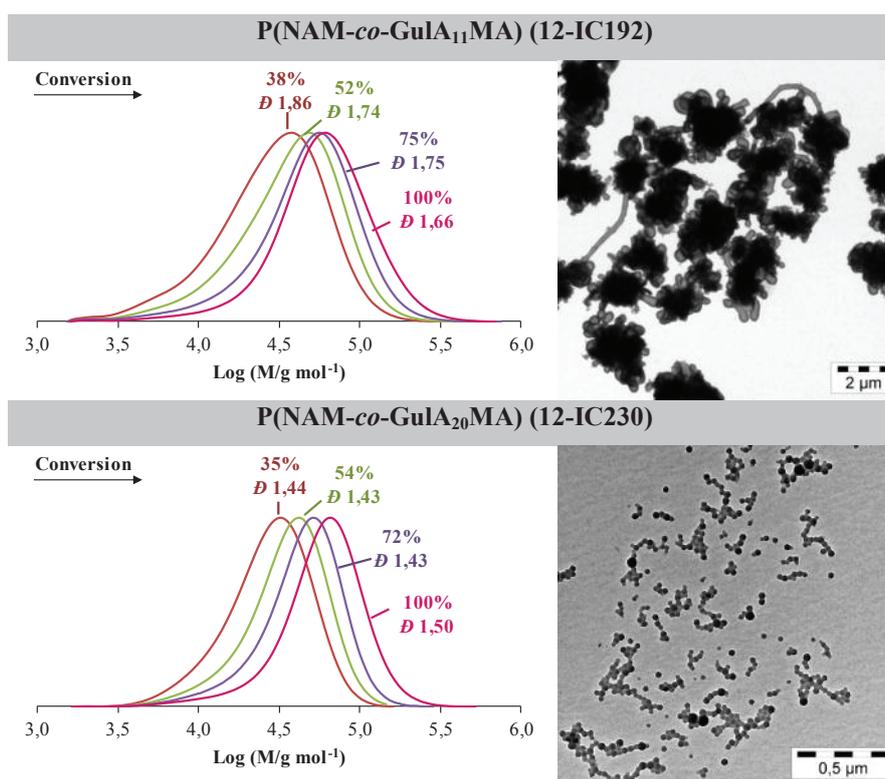


Figure IV.34 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF (LiBr+TFA)) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-*co*-GulA_xMA) de composition molaire théorique 96/4 issus de guluronanes de masses molaires différentes, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

IV.5.2.2 Influence de la composition chimique du macroRAFT

Une étude sur l'impact de la composition théorique du macroRAFT a également été entreprise. Le rapport NAM/GulA₁₁MA a été varié de 93/7 à 100/0. Dans l'ensemble des cas, la polymérisation du styrène s'est déroulée dans les mêmes conditions (Tableau IV.14).

Tableau IV.14 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁MA) de compositions molaires différentes.

| Exp. ^a | MacroRAFT | | Conv. ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | $D_n(nm)/D_w/D_n^d$ |
|-------------------|---------------------------------|--|---------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|---------------------|
| | M_n (g mol ⁻¹) | NAM/ GulA ₁₁ MA (% mol) | | | | | | |
| 12-IC186 | 8250 | 93/7 | 100 | 3 | 44400 | 49910 | 2,01 | 28/1,21 |
| 12-IC192 | 5970 | 96/4 | 100 | 3 | 47630 | 44600 | 1,66 | 27/1,21 |
| 11-IC127 | 4000 | 100/0 | 100 | 2 | 45660 | 44830 | 1,22 | 48/1,03 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est égale à la concentration initiale en agent RAFT. Le GulA₁₁MA de $M_n = 2210$ g mol⁻¹ est pur à 93%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS excepté dans l'expérience 11-IC127 où elles ont été obtenues par CES THF. ^d Pour la fraction de particules sphériques, D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

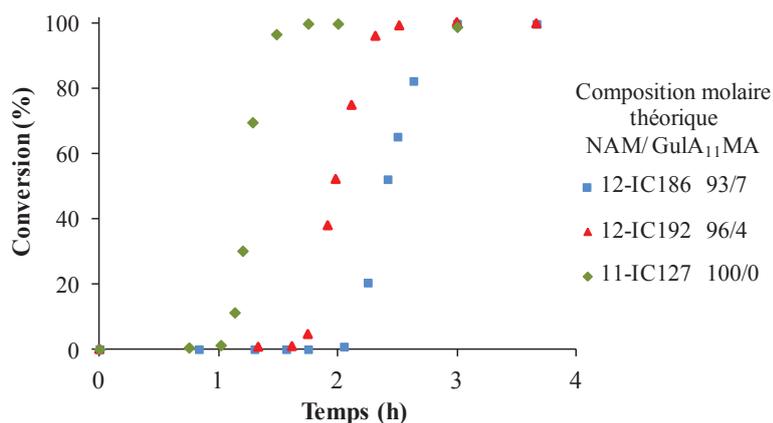


Figure IV.35 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en présence du macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁MA) pour différentes compositions molaires de macroRAFT, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Les cinétiques de polymérisations sont différentes (Figure IV.35). Plus le pourcentage en oligogulonane dans le macroRAFT est faible, plus la polymérisation est rapide. La période d'inhibition varie ainsi de 1 à 2 heures. Le contrôle des masses molaires s'améliore lorsqu'on diminue le pourcentage en guluronane (Figure IV.36). Le macroRAFT est davantage consommé. Les dispersités diminuent de 2,01 à 1,66. Comme mentionné précédemment, un bon contrôle des masses molaires est obtenu avec un macroRAFT PNAM (§IV.4.2.1.)

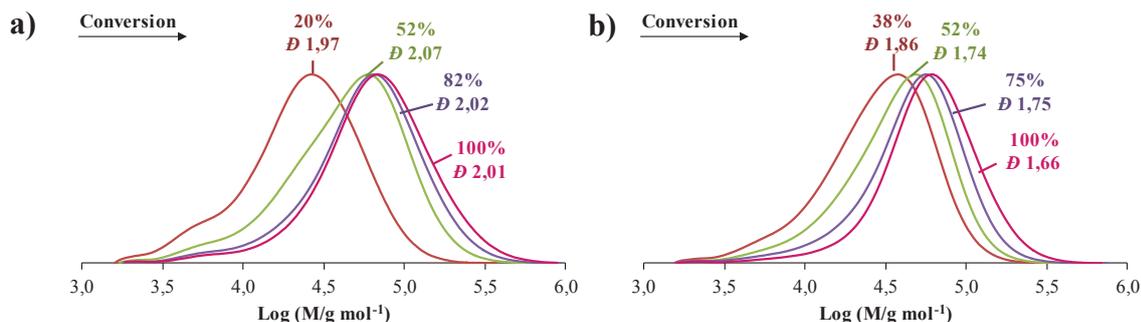


Figure IV.36 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF, (LiBr et TFA)) obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁MA) de compositions molaires différentes NAM/GulA₁₁MA (a) 93/7 (12-IC186) (b) 96/4 (12-IC192).

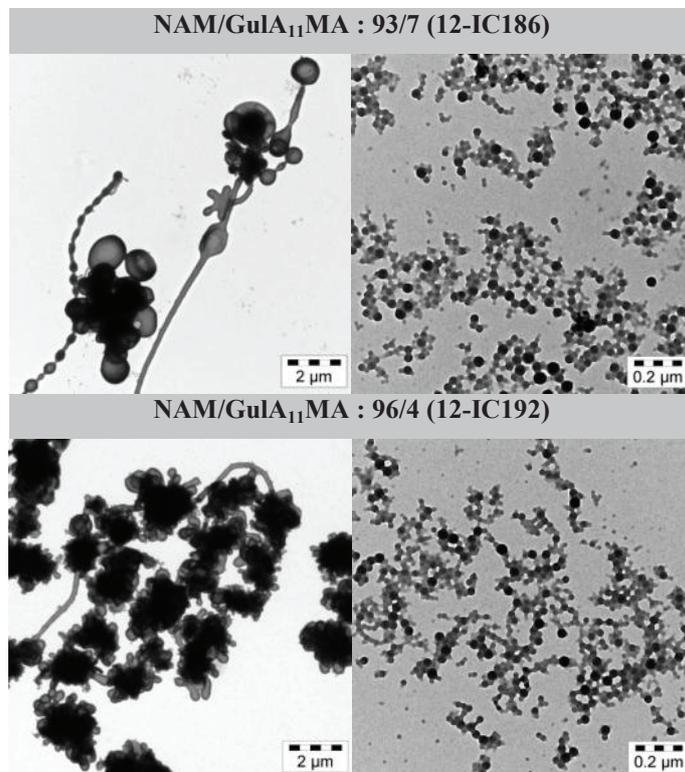


Figure IV.37 : Clichés MET des latex obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-co-GulA₁₁MA) de compositions molaires différentes, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Les latex obtenus dans l'ensemble des cas sont stables. Plus on diminue le pourcentage en oligogulonane, plus on favorise la formation de fibres puis de particules (Figure IV.37). Des particules sont néanmoins observées dans chacun des latex. Une tendance similaire a été observée avec le mannuronane (IV.4.2.3).

IV.5.2.3 Influence de la longueur du bloc hydrophile et de la position des chaînes de guluronane dans le copolymère

Les copolymères P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) sont à gradient de composition. Les motifs de guluronane se trouvent en extrémité de chaîne à l'opposé du bloc hydrophobe. Bien qu'elles soient éloignées de la surface, les chaînes pendantes de guluronane ont un impact non négligeable sur la formation des objets. En effet, nous venons de voir que des vésicules étaient obtenues avec un macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) de composition molaire théorique 93/7. Dans l'expérience suivante, nous avons cherché à favoriser la formation de particules en éloignant davantage les chaînes de guluronane de la surface de la particule. Pour cela, un macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) théoriquement deux fois « plus long » que celui employé dans l'expérience 12-IC192 a été préparé. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de l'expérience 12-IC192 (Tableau IV.15).

Tableau IV.15 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) de longueurs de chaîne différentes.

| Exp ^a | MacroRAFT | | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | D_n (nm)/ D_w/D_n^d |
|------------------|--|--|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | NAM/ GulA ₁₁ MA (% mol) | | | | | | |
| 12-IC192 | 5970 | 96/4 | 100 | 3 | 47630 | 44600 | 1,66 | 27/1,21 |
| 12-IC218 | 10120 | 98/2 | 100 | 2 | 51180 | 51500 | 1,53 | 29/1,17 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. Le GulA₁₁MA de $M_n = 2210$ g mol⁻¹ est pur à 93%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Pour la fraction de particules sphériques. D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

L'augmentation de la longueur du bloc hydrophile provoque une forte diminution de la période d'inhibition (Figure IV.38). Ceci n'est pas forcément uniquement lié à la position des chaînes de

guluronane. Une tendance similaire a été observée avec un macroRAFT pur PNAM. Elle serait plutôt due à l'hydrophilie globale du macroRAFT.

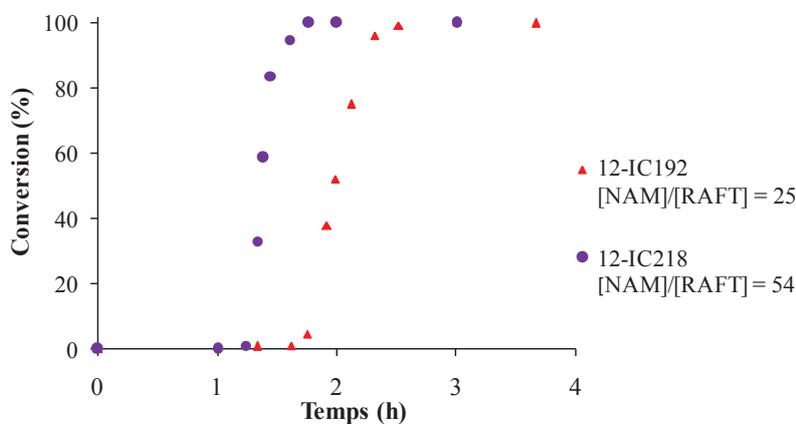


Figure IV.38 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁MA) pour différentes longueurs de chaînes, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Le contrôle des masses molaires est amélioré, la dispersité diminue de 1,65 à 1,53 (Figure IV.40). Des vésicules et des nanoparticules sphériques ont été obtenues avec le plus court macroRAFT (12-IC192). A présent, des vésicules sont encore observées mais en moins grande quantité ainsi qu'un grand nombre de nanoparticules sphériques et quelques fibres (Figure IV.40).

La même étude a été menée avec des macroRAFTs P(NAM-co-ManA₁₁MA) (§IV.4.2.4) et l'augmentation de la longueur du squelette hydrophile avait permis de former exclusivement des nanoparticules sphériques. La formation d'objets non sphériques dans le cas présent est probablement due à la rigidité du guluronane.

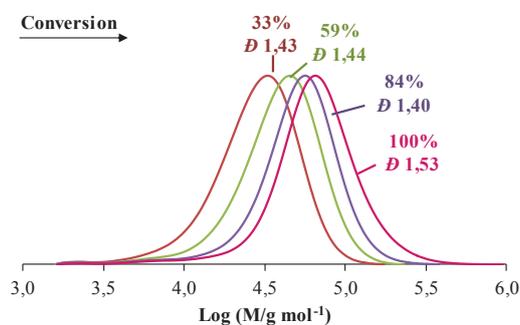


Figure 39 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique de 98/2, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC218). Tracés des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES DMF, (LiBr,TFA)) en fonction de la conversion.

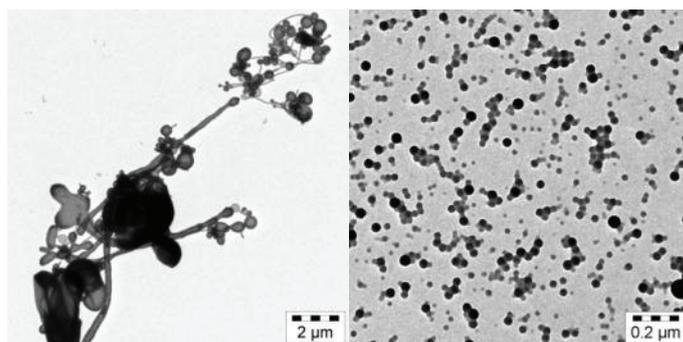


Figure IV.40 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-ManA₁₁MA) de composition molaire théorique de 98/2, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA (12-IC218). Clichés MET du latex final.

IV.5.2.4 Influence de la structure du macroRAFT

L'étude de la synthèse de copolymères à base de NAM et de macromonomère de guluronane a montré que des macroRAFTs de structures différentes étaient formés à partir des acrylamides de guluronane et des méthacrylates de guluronane. Lorsque la NAM est copolymérisée avec le GulA_xAm, le copolymère formé est vraisemblablement plus pauvre en guluronane en début de chaîne. Avec du GulA_xMA, la situation est inversée, les copolymères sont plus riches en guluronane en début de chaînes. Une expérience a donc été conduite avec un macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁Am) pour voir l'influence de la structure et comparer les résultats à ceux obtenus avec le P(NAM-co-GulA₁₁MA) de même composition molaire théorique (Tableau IV.16).

Tableau IV.16 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁) de composition molaire théorique 93/7 issus de deux macromonomères d'oligoguluronanes de natures différentes

| Exp. ^a | GulA | | M_n MacroRAFT (g mol ⁻¹) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c |
|-------------------|-----------------------|---|--|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|
| | GulAm/ GulAMA | M_n (g mol ⁻¹)/ %pureté | | | | | | |
| 12-IC131 | GulA ₁₁ Am | 1936/45 | 7820 | 100 | 5 | 49910 | 34620 | 1,52 |
| 12-IC186 | GulA ₁₁ MA | 2220/93 | 8250 | 100 | 3 | 44400 | 44400 | 2,01 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] a été déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr+TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Une première différence est notée au niveau de la cinétique de polymérisation (Figure IV.41). Les périodes d'inhibition sont relativement similaires dans les deux cas mais la polymérisation conduite en présence du P(NAM-*co*-GulA₁₁Am) est plus lente. Un point final a été pris après une nuit et la conversion était de 100%. Au contraire, l'utilisation d'un P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) permet d'atteindre une conversion totale après 3 h de réaction.

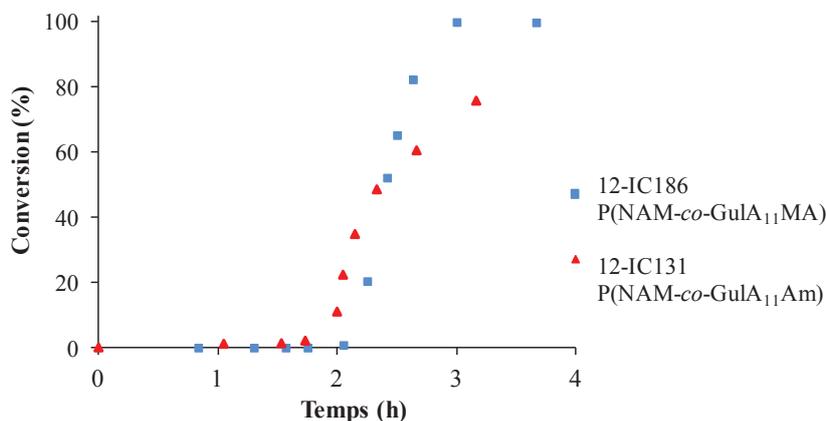


Figure IV.41 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA₁₁MA) et P(NAM-*co*-ManA₁₁Am) de composition molaire théorique 93/7 issus de macromonomères différents.

La qualité du contrôle des masses molaires est différente dans ces deux expériences (Figure IV.42). Comme on l'a vu précédemment (IV.5.2.2), la polymérisation du styrène en présence du macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) n'est pas bien contrôlée. L'utilisation d'un macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁Am) améliore la situation, la dispersité diminue de 2,01 à 1,52. Le macroRAFT est consommé dans sa quasi-totalité. Le résidu de faibles masses correspond aux guluronanes non fonctionnalisés. Le latex 12-IC186 (P(NAM-*co*-GulA₁₁MA) est un mélange de fibres, vésicules et de nanoparticules tandis que le latex 12-IC131 (P(NAM-*co*-GulA₁₁Am) est constitué essentiellement de vésicules (Figure IV.42). L'éloignement de la surface de la particule de chaînes greffées d'oligoguluronane semble encore une fois favoriser la formation de fibres et de particules. Cependant, le manque de contrôle observé lorsque le macroRAFT à base de GulA₁₁MA est utilisé ne permet pas de commenter ces polymérisations sur le même plan.

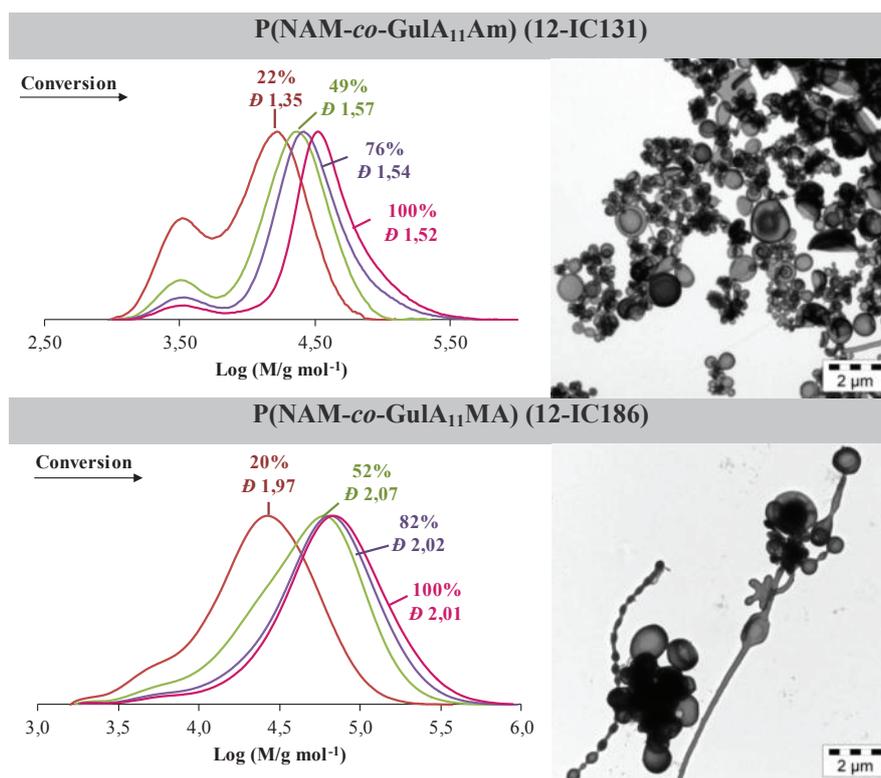


Figure IV.42: Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF, (LiBr et TFA)) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-co-GulA₁₁Am) et P(NAM-co-GulA₁₁MA) de composition théorique 93/7 pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

IV.5.2.5 Influence du degré de polymérisation du bloc hydrophobe

Jusqu' à présent nous nous sommes intéressés au bloc hydrophile. Or le bloc hydrophobe a également une forte influence sur les morphologies. Nous avons d'ailleurs constaté avec le système mannuronane, que l'augmentation du degré de polymérisation du bloc PS menait à un changement de morphologie. Nous avons voulu vérifier cette tendance avec des macroRAFTs à base d'acrylamide de guluronane P(NAM-co-GulA_xAm). Par comparaison aux P(NAM-co-GulA_xMA), ces macroRAFTs permettent un meilleur contrôle des masses molaires. Une série d'expérience a été conduite à partir de P(NAM-co-GulA₁₁Am) de composition molaire 93/7. La polymérisation du styrène en émulsion a été réalisée à différentes concentrations en macroRAFTs, la concentration en styrène étant gardée constante (Tableau IV.17). En d'autres termes, le rapport [styrène]/[macroRAFT] qui correspond au $DP_{n,theo}$, a été varié de 200 à 800. On rappellera que la concentration en macroRAFT a été déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT.

Tableau IV.17 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-Gul₁₁Am) de composition molaire théorique 93/7 ($M_{n,theo} = 7820 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapport [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \bar{D}^c |
|-------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-------------|
| 12-IC119 | 200 | 100 | 2,5 | 28650 | 28030 | 1,24 |
| 12-IC132 | 300 | 100 | 3 | 39690 | 32900 | 1,40 |
| 12-IC131 | 400 | 100 | 5 | 49480 | 34620 | 1,52 |
| 12-IC118 | 800 | 56 | 4 | 54480 | 38330 | 3,06 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. [macroRAFT]/[ACPA]=5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] a été déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. Le Gul₁₁Am de $M_n = 1940 \text{ g mol}^{-1}$ est pur à 45%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenus par CES dans le DMF (LiBr, TFA) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La cinétique de polymérisation est différente selon la concentration en macroRAFTs c'est à dire selon le degré de polymérisation visé (Figure IV.43). Plus le $DP_{n,theo}$ visé est élevé, plus la polymérisation est lente. Une période d'inhibition de seulement 1h est observée pour l'expérience avec le $DP_{n,theo}$ le plus faible ($DP_{n,theo} = 200$) alors qu'elle est de 2h dans tous les autres cas. La conversion est totale excepté pour $DP_{n,theo} = 800$. La polymérisation s'arrête à 56% de conversion en raison de l'instabilité du système. Les profils cinétiques des expériences intermédiaires ($DP_{n,theo} = 300$ et 400) sont quasi identiques. Malheureusement pour l'expérience 12-IC119 ($DP_{n,theo} = 200$) peu de prélèvements ont pu être faits. Les courbes des trois autres expériences présentent des changements de pentes. Comme nous l'avons vu précédemment, ceci peut être notamment attribué à un changement de morphologie qui réduit le nombre de particules présentes dans le milieu.

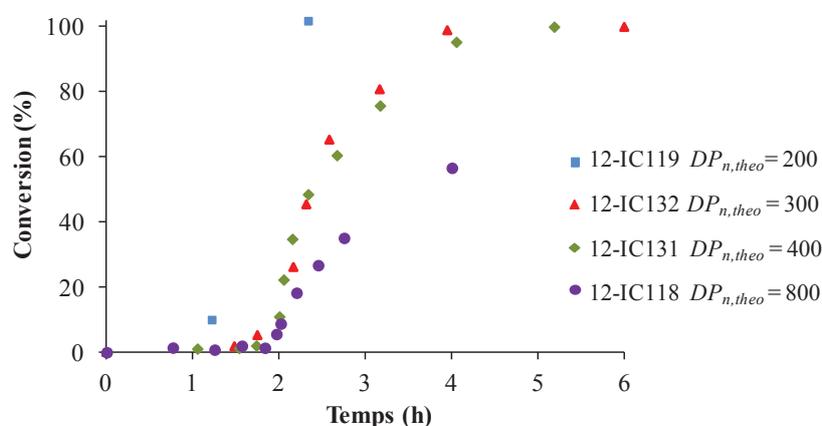


Figure IV.43: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-Gul₁₁Am) de composition molaire théorique 93/7, pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

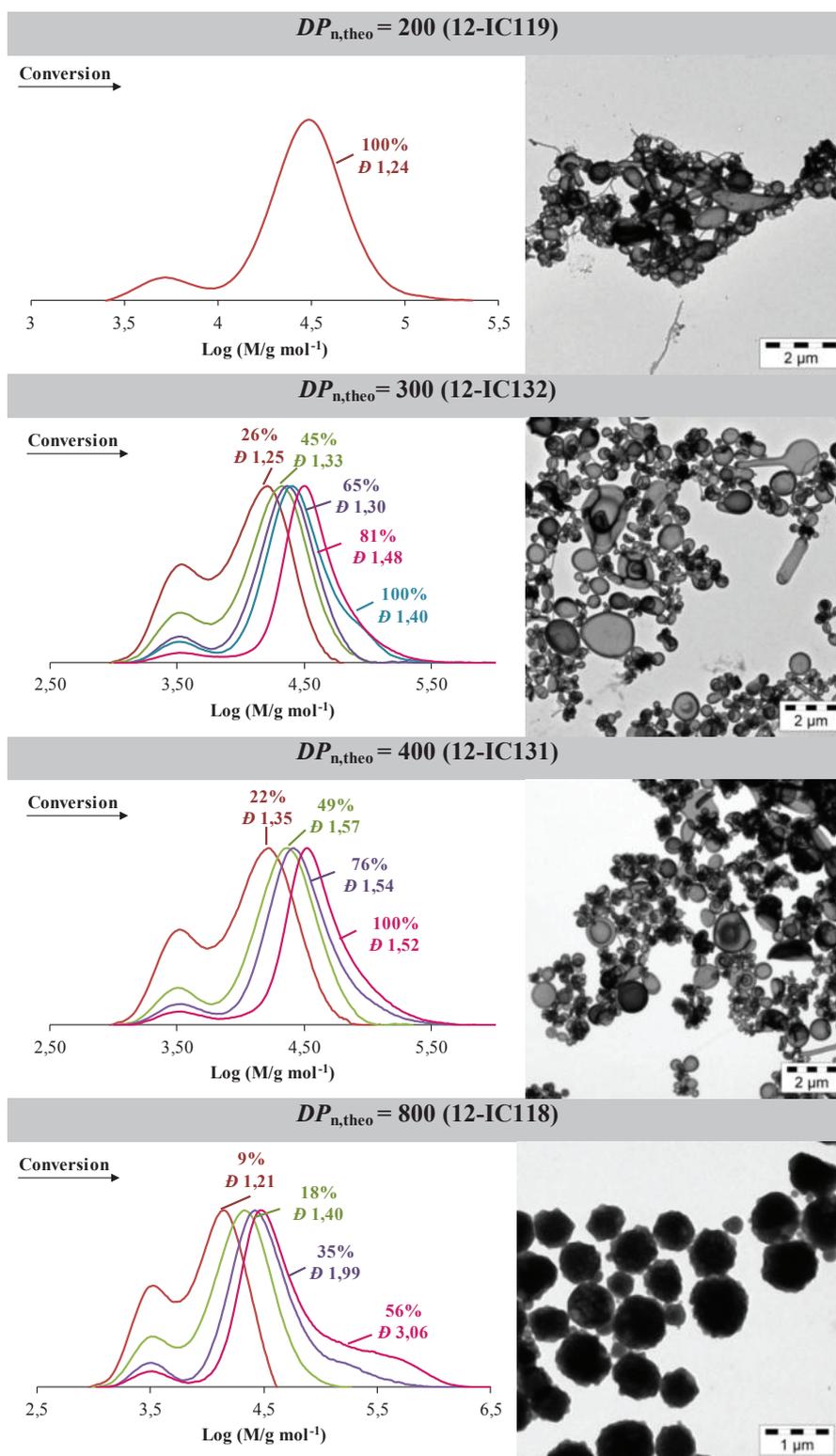


Figure IV.44 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF, (LiBr et TFA)) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-Gul₁₁Am) de composition molaire théorique 93/7, pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$), à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Une différence est également perçue au niveau du contrôle des masses molaires (Figure IV.44). Plus le $DP_{n,theo}$ augmente, moins la polymérisation est contrôlée. Pour l'expérience de plus faible $DP_{n,theo}$ (200, 12-IC119) les masses molaires sont contrôlées comme le prouvent la faible dispersité ($D = 1,24$) et la bonne adéquation entre la masse molaire expérimentale et la masse molaire théorique. En outre, le macroRAFT est consommé en quasi-totalité. Pour les $DP_{n,theo} = 300$ et 400 , un bon contrôle des masses molaires est également observé. Mais au-delà d'une certaine conversion (65% pour $DP_{n,theo} = 300$ et > 49% pour $DP_{n,theo} = 400$), une seconde population de chaînes de fortes masses molaires est formée. Il est intéressant de noter que cette population apparaît dans les deux cas lorsque le bloc hydrophobe atteint un DP d'environ 200. La situation s'aggrave dans le cas du $DP_{n,theo} = 800$ puisque cette 2nde population se forme plus tôt (>18% c.à.d $DP > 160$). La dispersité augmente jusqu'à 3 en fin de polymérisation.

En MET différentes morphologies ont été observées (Figure IV.44). Un mélange de fibres, de vésicules et de particules sphériques est obtenu pour le $DP_{n,theo}$ le plus faible (200, 12-IC119) alors qu'une majorité de vésicules est formée pour les $DP_{n,theo}$ de 300 et 400. Des agglomérats de vésicules sont visibles sur le cliché TEM du latex 12-IC118 ($DP_{n,theo} = 800$). Plus le $DP_{n,theo}$ augmente, plus la formation de vésicules est favorisée au détriment des fibres. Lorsque le bloc hydrophobe devient trop long, les vésicules s'agrègent et provoquent la déstabilisation du latex.

La polymérisation de styrène en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-GulA₁₁Am) permet la formation de morphologies non sphériques, majoritairement des vésicules. Néanmoins le contrôle des masses molaires est très vite perdu. Le latex devient instable lorsque le DP_n visé du bloc hydrophobe est supérieur à 400. Une série similaire d'expériences a été réalisée avec un macroRAFT P(NAM-co-GulA₅Am) (Annexe B). Les mêmes observations et les mêmes conclusions peuvent être tirées. Cependant la déstabilisation est plus précoce dans le cas du P(NAM-co-GulA₅Am). Ce copolymère hydrophile est un moins bon stabilisant en raison de la taille plus courte des motifs guluronane.

IV.5.2.6 Conclusion

Des copolymères de P(NAM-co-GulA) ont été formés par polymérisation RAFT dans l'eau. Les conversions sont quantitatives. Les oligoguluronanes ont été incorporés efficacement dans des chaînes de PNAM. Comme dans le cas des P(NAM-co-ManA), les masses molaires n'ont pas pu être déterminées. L'hypothèse a été faite que la polymérisation était contrôlée. L'utilisation de macromonomères d'acrylamide et de méthacrylate a permis la synthèse de macroRAFTs de structures différentes. Lors de leur utilisation en polymérisation en émulsion, ces macroRAFTs ont conduit à des

morphologies différentes mettant ainsi en évidence l'influence de la position des chaînes greffées dans la chaîne principale sur la morphologie. D'autres paramètres impactent également la morphologie : le nombre de chaînes greffées, les masses molaires des oligoguluronanes, la longueur du bloc hydrophobe. Les tendances sont similaires à celles observées dans l'étude menée avec des oligomannuronanes. La formation de particules sphériques est favorisée pour de faibles pourcentages en oligoguluronanes et de longues chaînes pendantes en extrémité du bloc hydrophile (à l'opposé du bloc hydrophobe). Cependant il semble que la formation de vésicules soit davantage favorisée avec des macroRAFTs à base de guluronanes. Cela peut être imputé à la rigidité de la chaîne guluronane.

IV.6 Conclusion

En conclusion, le procédé one-pot développé avec le poly(acide acrylique) et le poly(acide méthacrylique) a pu être appliqué à un système plus complexe à base de polyélectrolytes naturels, les alginates. Ces polysaccharides sont aisément dépolymérisables et des oligoalginates de nature et de masses molaires bien définies peuvent être isolés.

Cette étude a été réalisée avec des oligomannuronanes et des oligoguluronanes fonctionnalisés par une fonction vinyle (de type méthacrylate ou acrylamide). Ces macromonomères d'oligoalginate ont été copolymérisés dans l'eau par RAFT avec de la NAM. Le procédé one-pot requiert une conversion totale en monomère(s) hydrophile(s) lors de la synthèse du macroRAFT, ce qui a été obtenu dans tous les cas. L'analyse des masses molaires a été rendu difficile par la présence d'oligoalginates non fonctionnels. L'hypothèse a donc été émise que la polymérisation était contrôlée. En profitant des réactivités différentes des comonomères engagés, une gamme de copolymères a pu être produite à partir de macromonomères d'alginate de natures, de fonctionnalités et de masses molaires différentes.

Ces copolymères ont été utilisés avec succès dans la polymérisation en émulsion du styrène. Dans la plupart des cas, la croissance contrôlée du bloc PS a prouvé a posteriori que la synthèse des macroRAFTs était effectivement contrôlée. Alors que des particules sphériques ont été formées avec des macroRAFTs PNAM, des objets non sphériques, majoritairement des vésicules, ont été obtenus avec des macroRAFTs à base d'oligoalginates. L'introduction d'un très faible pourcentage de mannuronane ou de guluronane dans les chaînes de PNAM impacte de façon considérable la morphologie. Étonnamment, il a été difficile d'obtenir exclusivement des particules sphériques. La masse molaire du bloc hydrophobe, le nombre de chaînes pendantes d'oligoalginate, leur position dans la chaîne principale et leur masse molaire sont autant de paramètres à régler pour contrôler, dans une

certaine mesure, la morphologie (Tableau IV.18). Les particules sphériques ont ainsi été formées à partir de copolymères contenant seulement 4% d'oligoalginates de masses molaires élevées.

Tableau IV.18 : Résumé des morphologies obtenues selon le paramètre étudié

| | Particules sphériques | Morphologies non sphériques |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Nombre de motifs alginates | $\leq 4\%$ | $> 4\%$ |
| Position des motifs alginate | A l'opposé du bloc hydrophobe | Au sein du bloc hydrophile |
| Taille des oligoalginates | $DP = 20$ | $DP = 5$ et 11 |
| Taille du bloc hydrophobe | Court | Long |

Une comparaison avec des macroRAFTs à base de dextrane a montré que de telles morphologies pouvaient être obtenues dans des conditions similaires avec des polysaccharides neutres (Annexe C). En outre, il a été démontré que ce polysaccharide devait se trouver dans la chaîne de macroRAFT pour pouvoir influencer la morphologie.

La formation de ces morphologies n'est pas encore bien comprise. La nature des chaînes greffées joue, sans conteste, un rôle essentiel. Il est cependant difficile de décorrélérer l'effet de la nature des chaînes pendantes du bloc hydrophile de l'effet de l'architecture de ce bloc. Le chapitre suivant tentera d'apporter des éléments de réponse en simplifiant le système étudié : un macroRAFT greffé à base exclusivement de PNAM sera utilisé en polymérisation en émulsion du styrène.

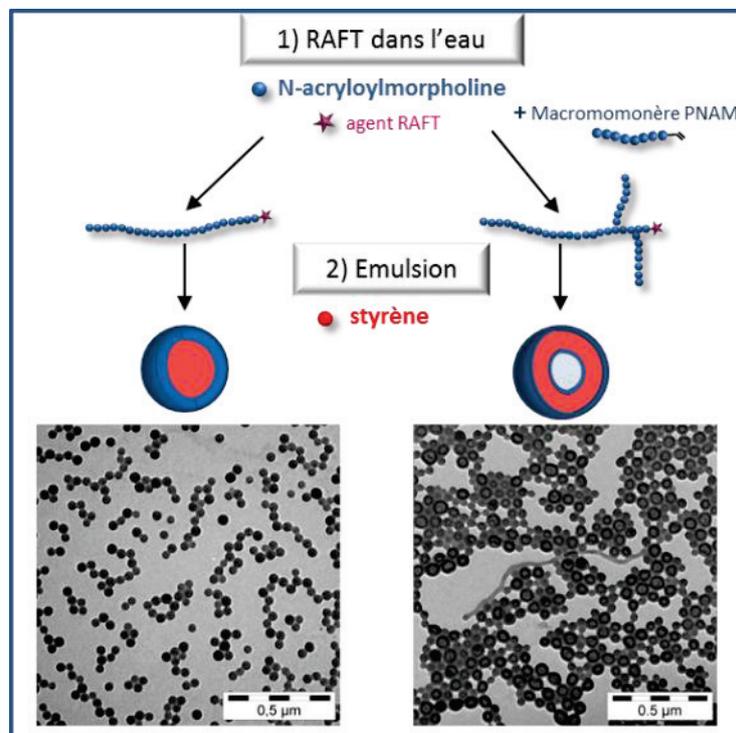
Références bibliographiques

1. Lemarchand, C.; Gref, R.; Couvreur, P. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2004**, *58*, 327-341.
2. Acosta-Torres, L. S.; Barceló-Santana, F. H.; Álvarez-Gayosso, C. A.; Reyes-Gasga, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 3953-3960.
3. Liu, D. Z.; Chen, W. P.; Lee, C. P.; Wu, S. L.; Wang, Y. C.; Chung, T. W. *J. Microencapsulation* **2004**, *21*, 643-652.
4. Stanford, E. C. C. British patent 142, 1881.
5. Michaud, P.; Da Costa, A.; Courtois, B.; Courtois, J. *Crit. Rev. Biotech.* **2003**, *23*, 233-266.
6. Bixler, H.; Porse, H. *J. Appl. Physiol.* **2011**, *23*, 321-335.
7. McHugh, D. J., *A guide to the seaweed industry*. FAO Fisheries Technical paper 441; Food and Agriculture Organisation of the United Nations ed.; 2003.
8. Draget, K. I.; Moe, S. T.; Skjak-Braek, G.; Smidsrod, O., Alginates. In *Food polysaccharides and their applications (2nd ed.)*, Stephen, A. M.; Phillips, G. O.; Williams, P. A., Eds. CRC Press, Boca Raton: 2006; pp 289-334.
9. Augst, A. D.; Kong, H. J.; Mooney, D. J. *Macromol. Biosci.* **2006**, *6*, 623-633.
10. Tonnesen, H. H. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2002**, *28*, 621-630.
11. Aarstad, O. A.; Tandervik, A.; Havard, S.; Skjåk-Bræk, G. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 106-116.
12. Draget, K. I.; Smidsrød, O.; Skjåk-Bræk, G., Alginates from Algae. In *Biopolymers Online*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2005.
13. Draget, K. I.; Skjak Broek, G.; Smidsrod, O. *Carbohydr. Polym.* **1994**, *25*, 31-38.
14. Haug, A.; Larsen, B.; Smidsrod, O. *Acta Chem. Scand* **1967**, *17*.
15. Smidsrod, O.; Glover, R. M.; Whittington, S. G. *Carbohydr. Res.* **1973**, *27*, 107-118.
16. Morris, E. R.; Rees, D. A.; Thom, D.; Boyd, J. *Carbohydr. Res.* **1978**, *66*, 145-154.
17. Donati, I.; Holtan, S. v.; Mårch, Y. A.; Borgogna, M.; Dentini, M. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1031-1040.
18. Siew, C. K.; Williams, P. A.; Young, N. W. G. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 963-969.
19. Braccini, I.; Pérez, S. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1089-1096.
20. Liu, Y.; Chen, S.; Zhong, L.; Wu, G. *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78*, 251-255.
21. Ma, H.-l.; Qi, X.-r.; Maitani, Y.; Nagai, T. *Int. J. Pharm.* **2007**, *333*, 177-186.
22. <http://www.elicityl-oligotech.com/>.
23. Haug, A.; Larsen, B.; Smidsroed, O. *Acta Chem. Scand* **1966**, *20*, 183-190.
24. Simensen, M. K.; Draget, K.; Smidsrod, O.; Hjelland, F. WO 9851710, 2003.
25. Brault, D.; Heyraud, A.; Lognone, V.; Roussel, M. WO 099870, 2003.
26. Smidsrod, O.; Larsen, B.; Haug, A. *Carbohydr. Res.* **1967**, *5*, 371-372.
27. Smidsrod, O.; Larsen, B.; Painter, T. J.; Haug, A. *Acta Chem. Scand* **1969**, *23*, 1573-1580.
28. Holtan, S.; Zhang, Q.; Strand, W. L.; Skjak-Braek, G. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2108-2121.
29. Ghadban, A.; Albertin, L.; Rinaudo, M.; Heyraud, A. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3108-3119.
30. Ghadban, A.; Reynaud, E.; Rinaudo, M.; Albertin, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4578-4583.
31. Albertin, L.; Wolnik, A.; Ghadban, A.; Dubreuil, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1768-1782.
32. Polymer Handbook, John Wiley and Sons, Inc. In 1999; p II.184.
33. Boissé, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M.-H.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1950-1952.
34. Boissé, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3346-3354.
35. Zhang, X.; Boissé, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4149-4158.

36. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4075-4084.
37. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P.-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, *54*, 2011-2019.
38. Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969-5985.
39. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 677-699.
40. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584-7593.

Chapitre V

Synthèse de nano-objets stabilisés par de la poly(N-acryloylmorpholine) linéaire ou greffée



Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| V.1 | Introduction | 198 |
| V.2 | Formation d'objets non sphériques par le procédé PISA..... | 199 |
| V.2.1 | Généralités sur l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles | 199 |
| V.2.2 | Formation de nano-objets non sphériques par polymérisation RAFT en dispersion... | 202 |
| V.2.3 | Formation de nano-objets non sphériques par polymérisation RAFT en émulsion ... | 205 |
| V.3 | Synthèse de macroagent RAFT PNAM..... | 207 |
| V.3.1 | Synthèse de PNAM linéaire | 207 |
| V.3.2 | Synthèse de copolymères statistiques P(NAM- <i>co</i> -PNAMMA) | 209 |
| V.3.2.1 | Introduction des chaînes latérales en début de chaîne principale | 209 |
| V.3.2.2 | Introduction des chaînes latérales en fin de chaîne principale | 211 |
| V.3.3 | Conclusion..... | 213 |
| V.4 | Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs PNAM linéaires..... | 213 |
| V.4.1 | Influence de la longueur du bloc PS..... | 214 |
| V.4.2 | Influence de la longueur du bloc hydrophile | 219 |
| V.5 | Synthèse de nano-objets de PS à l'aide de macroRAFTs greffés P(NAM-<i>co</i>-PNAMMA) | 222 |
| V.5.1 | Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -PNAMMA) avec des chaînes latérales en début de chaîne principale | 223 |
| V.5.1.1 | Influence de la longueur du bloc hydrophobe | 223 |
| V.5.1.2 | Influence du nombre de chaînes greffées | 226 |
| V.5.2 | Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -PNAMMA) avec des chaînes latérales en fin de chaîne principale..... | 228 |
| V.6 | Bilan et interprétation..... | 230 |

V.1 Introduction

Nous avons démontré tout au long de cette thèse que le procédé one-pot était un moyen efficace pour former des nanoparticules sphériques constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis et qu'il était applicable à différents types de monomères hydrophiles et hydrophobes. Nous venons de voir dans le chapitre précédent que l'introduction d'un très faible pourcentage de chaînes pendantes d'oligoalginates au sein d'un bloc hydrophile de PNAM pouvait mener à des nano-objets de morphologies non sphériques tels que des vésicules et des fibres. La formation de telles morphologies par polymérisation RAFT en émulsion a déjà été observée avec des copolymères hydrophiles de P(AMA-*co*-MAPOE)^{1, 2} et P(AA-*co*-APOE).^{3, 4} Mais dans ces exemples le pourcentage molaire du macromonomère de POE dans le bloc hydrophile était de 33% ou 50%. Dans notre système, la présence de 4% en mol d'oligoalginate suffit à modifier la morphologie.

D'après les travaux réalisés sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles préformés,⁵ la morphologie dépend de plusieurs paramètres intrinsèques ou extrinsèques tels que la nature chimique du copolymère, la composition (rapport hydrophile/hydrophobe), les masses molaires de chacun des blocs, l'architecture, le solvant ou la température. Lorsqu'il s'agit du procédé PISA, la formation et l'auto-assemblage simultané des copolymères amphiphiles compliquent énormément la compréhension des mécanismes de formation des objets, si bien qu'il est difficile d'isoler l'effet d'un seul paramètre. L'utilisation de macroRAFT à base d'alginate rajoute de la complexité au système du fait de leur nature chimique. En effet les chaînes des polysaccharides peuvent adopter des conformations bien particulières en solution et sont parfois rigides. Dans le cas des alginates, les chaînes interagissent entre elles via des liaisons hydrogène et des répulsions électrostatiques. Nous avons vu en outre que la position de ces quelques chaînes au sein du macroRAFT avait une influence sur la morphologie des objets obtenus. Lorsque ces chaînes latérales étaient éloignées du bloc hydrophobe, des morphologies de type sphère étaient favorisées. Au contraire, lorsque ces chaînes étaient proches du bloc hydrophobe, des vésicules étaient formées. Cependant il est difficile de décorréler l'impact de la nature chimique du copolymère hydrophile de l'impact de sa structure.

Afin de mieux appréhender l'impact de la structure du macroRAFT sur la morphologie des nano-objets obtenus à l'issue de la polymérisation, le système a été simplifié. La stratégie adoptée consiste à utiliser des macroRAFTs présentant une composition chimique homogène, c.à.d. des chaînes latérales de même nature chimique que la chaîne principale. Disposant de macromonomères de NAM de type méthacrylate (PNAMMA) au laboratoire,⁶ nous avons envisagé leur copolymérisation avec de la NAM pour préparer des polymères greffés non chargés uniquement à base de NAM (Figure V.1).

Dans un premier temps, nous ferons un état de l'état de l'art sur l'élaboration de nano-objets non sphériques par le procédé PISA. Puis nous décrirons la synthèse des macroRAFTs à base de PNAM, homopolymères linéaires ou copolymères greffés avec des chaînes latérales positionnées au début (à l'opposé de l'extrémité réactive) ou à la fin (proche de l'extrémité réactive) de la chaîne principale avant de discuter de leurs effets sur la polymérisation du styrène en émulsion. Le nombre de chaînes greffées mais également leur position au sein du macroRAFT hydrophile ont été étudiés.

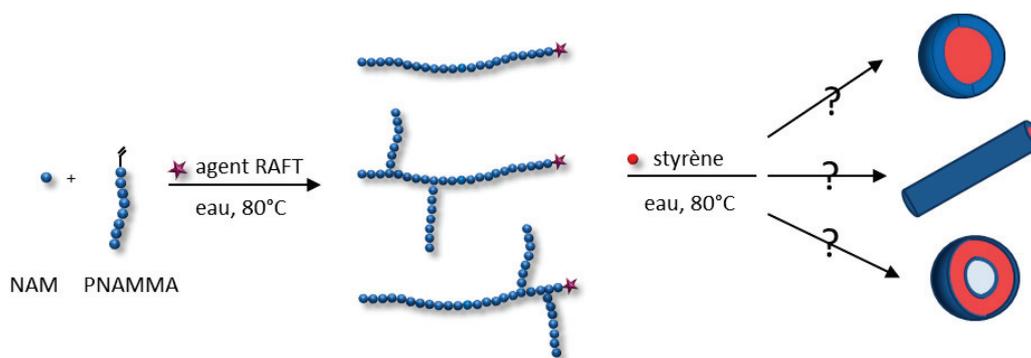


Figure V.1 : Synthèse de nano-objets par polymérisation RAFT en émulsion « one-pot » en présence de macroRAFTs branchés à base de PNAM

V.2 Formation d'objets non sphériques par le procédé PISA

La formation de nano-objets par assemblage de copolymères à blocs amphiphiles préformés est réalisée généralement à faible concentration et requiert de multiples étapes.⁵ Beaucoup d'efforts ont été déployés ces dernières années afin de simplifier les procédés existants. De récents travaux ont montré que le procédé PISA permettait certes de former des particules sphériques mais également des objets non sphériques, tels que des vésicules et des fibres.^{7,8}

V.2.1 Généralités sur l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles

L'assemblage de copolymères à blocs, plus particulièrement de copolymères à blocs amphiphiles, a fait l'objet de nombreuses études.^{5, 9-11} La méthode conventionnelle consiste à solubiliser ces copolymères dans un solvant commun des deux blocs puis à y ajouter un non-solvant de l'un des deux blocs pour mener à la formation d'agrégats. Des morphologies très diverses, telles que des micelles

sphériques (crew-cut ou star-like), des micelles allongées (fibres ou filaments), des vésicules et des lamelles, ont été obtenues.

Le principe d'assemblage est relativement similaire à celui de petites molécules amphiphiles de tensioactifs où la morphologie des agrégats peut être déterminée par le paramètre d'empilement p (Équation 1).¹² Si la valeur de p est inférieure à $1/3$, des micelles sphériques seront préférentiellement formées. Pour des valeurs comprises entre $1/3$ et $1/2$, des micelles allongées seront obtenues. Si la valeur de p est supérieure à $1/2$ des vésicules ou des lamelles seront observées. La Figure V.2 montre les différentes morphologies obtenues par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles en fonction du paramètre p .

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

Où v est le volume de la chaîne hydrophobe
 a_0 est l'aire optimale de la tête hydrophile
 l_c est la longueur critique de la chaîne hydrophobe

Équation 1 : Calcul du paramètre d'empilement p

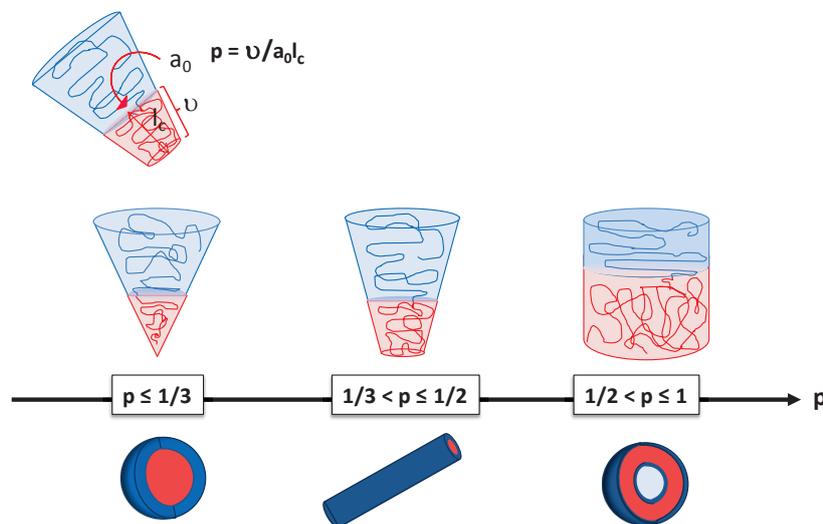


Figure V.2 : Illustration des morphologies obtenues via l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles selon la valeur du paramètre d'empilement p .

Les structures formées par l'auto-assemblage de copolymères à blocs peuvent également être reliées à la fraction hydrophile massique f au sein du copolymère. Une excellente corrélation a été trouvée entre ce paramètre et le paramètre d'empilement.¹³ D'après Discher et al. si f est supérieure à 50% des sphères seront principalement formées.¹⁴ Si f est comprise entre 25% et 50% des morphologies

cylindriques seront obtenues. Enfin pour f inférieure à 25% des structures inversées comme des vésicules seront formées.

La formation des diverses morphologies est le résultat de trois forces : le degré d'étirement du bloc constituant le cœur de l'objet, la tension de surface entre le cœur et le solvant, et les interactions répulsives entre les chaînes formant la couronne.^{5,15} Pour contrôler ces morphologies, il est possible de jouer sur plusieurs paramètres affectant l'un de ces facteurs. Ces paramètres peuvent être intrinsèques aux copolymères : la nature chimique, l'architecture, la masse molaire globale, la composition (rapport entre les blocs hydrophile et hydrophobe), la distribution des masses molaires. Des paramètres extrinsèques peuvent également impacter les morphologies : la concentration du copolymère, la nature du solvant, la température, la présence d'additifs (ions, homopolymères...). Enfin le procédé utilisé a une influence non négligeable.

Le procédé d'auto-assemblage de copolymères à blocs en solution est très complexe, et dépend de facteurs aussi bien thermodynamiques que cinétiques. L'assemblage est dit sous contrôle thermodynamique lorsque les chaînes de polymères sont mobiles et que les agrégats ne sont pas figés. Les chaînes de polymères peuvent se réorganiser. Au contraire, lorsque la structure est gelée en raison d'un échange trop lent des chaînes de polymères, la formation de l'objet est contrôlée cinétiquement.

Eisenberg et al. ont largement contribué à l'étude et à la compréhension des mécanismes de formation d'objets non sphériques.^{5, 14-18} Ils ont réussi à obtenir une large gamme de morphologies à partir de copolymères $PS_m-b-PAA_n$ de différents degrés de polymérisation et sous différentes conditions. Cependant cette approche est réalisée à faible taux de solide et nécessite plusieurs étapes de préparation, notamment une étape de dialyse afin d'éliminer le solvant organique.

Des morphologies similaires ont été obtenues par auto-assemblage in situ de copolymères à blocs amphiphiles résultant de la polymérisation d'un monomère hydrophobe en présence d'un polymère hydrophile vivant en milieu dispersé.¹⁹ Cette technique permet de produire des nano-objets à plus forte concentration (taux de solide généralement très faible dans la méthode des co-solvants) et de réduire le nombre d'étapes de synthèse. Dans la majorité de ces travaux, le procédé utilisé est la polymérisation RAFT en milieu dispersé. Dans les deux prochains paragraphes, une étude bibliographique sera menée sur la formation de nano-objets par polymérisation RAFT en dispersion et en émulsion.

V.2.2 Formation de nano-objets non sphériques par polymérisation RAFT en dispersion

La dispersion est un procédé de polymérisation en milieu dispersé dans lequel tous les composants (amorceur, stabilisant macromoléculaire et monomère) sont solubles initialement dans la phase continue. Le polymère est quant à lui insoluble, il précipite et forme des particules stabilisées stériquement.

Le procédé RAFT a été appliqué avec succès en polymérisation en dispersion.^{8, 19} Des nanoparticules sphériques composées de copolymères à blocs amphiphiles de masse molaire contrôlée ont été obtenues selon un mécanisme d'auto-assemblage. Dans la plupart des cas, un solvant organique est utilisé en raison du nombre limité de monomère compatible avec les conditions d'une polymérisation en dispersion aqueuse.

Pan et al. sont les premiers à décrire la synthèse d'objet non sphériques en 2009 via ce procédé. La polymérisation du styrène en présence de macroRAFT poly(4-vinyle pyridine) (P4VP) dans le méthanol a mené à la formation d'objets de morphologies très diverses²⁰⁻²⁴ : sphères, fibres, vésicules de différentes formes (sphériques, allongées, larges), nanotubes, yolk-shell... Les paramètres clés qui ont été mis en évidence à travers ces travaux sont la concentration initiale en monomère et le rapport molaire monomère/macroRAFT qui définit la longueur du bloc hydrophobe. Le suivi des polymérisations par MET et par diffusion dynamique et statique de la lumière ont montré que des particules sphériques étaient formées initialement, puis par réarrangement les morphologies évoluaient vers des fibres et des vésicules. Wan et al. explique ce changement de morphologie par le fait que le milieu s'appauvrit en monomère, qui est un bon solvant pour le PS contrairement au méthanol, ce qui entraîne une modification du degré d'étirement des chaînes de PS dans le cœur (plastification), de la tension de surface entre le cœur de PS et le solvant, et des interactions répulsives entre les chaînes formant la couronne.²¹ Des morphologies semblables ont été observées avec des macroRAFTs à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE)²⁵, de poly(acide acrylique) (PAA)²⁶ et de poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle) (PDMAEMA)²⁷. Cependant dans cette série de travaux menée par le groupe de Pan, les conversions sont généralement limitées entre 40 et 70%. Plus récemment, Zhang et al. ont obtenu des nanofibres à partir de copolymères amphiphiles plus exotiques porteurs d'un groupement mésogène, le cholesteryl.²⁸ Dan et al. ont étudié l'influence de la masse molaire du macroRAFT PS sur la formation de nano-objet dans le toluène et ont montré que la diminution de la masse molaire du bloc stabilisant favorisait la formation de vésicules.²⁹ Armes et al. ont davantage travaillé sur la nature et la composition du bloc hydrophile.^{30, 31} Ils ont montré que la polymérisation du méthacrylate de benzyle (BzMA) en milieu alcoolique menait à des nano-objets non sphériques en présence de différents types de macroRAFTs. Récemment, le même monomère a été polymérisé en présence d'un macroRAFT

poly(méthacrylate de lauryle) (PLMA) dans l'heptane et des bâtonnets ainsi que des vésicules ont été obtenus pour des macroRAFTs de faible masse molaire.³² Xiao et al. ont quant eux discuté de l'impact de la structure du macroRAFT.³³ Des copolymères branchés de poly(poly(oxyde d'éthylène) méthyl éther vinylphényl-*co*-styrène) (P(mPEGV-*co*-St)) de même masse molaire mais de compositions et de structures différentes ont été utilisés comme macroRAFT pour la polymérisation du styrène dans un mélange eau/alcool. Selon le degré de branchement, différents types de nano-objets ont été obtenus. L'effet de la composition du solvant sur la morphologie des nano-objets a été démontré par Zhang et al.³⁴ L'augmentation de la proportion d'eau dans des mélanges éthanol/eau ou dioxane/eau favorise la formation de particules sphériques.

Parallèlement, le groupe d'Armes a travaillé sur le contrôle de la synthèse de morphologies non sphériques avec le même procédé mais en milieux aqueux. Toutes les études ont été menées avec le méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HPMA), l'utilisation de l'eau comme phase continue limitant le choix du monomère hydrophobe. La polymérisation de ce monomère a d'abord été entreprise avec un macroRAFT poly(glycérol monométhacrylate) (PGMA).³⁵⁻³⁸ En jouant sur le degré de polymérisation du bloc PHPMA, sur le degré de polymérisation du bloc PGMA et sur le taux de solide, différentes tailles de particules et morphologies ont été obtenues. Des diagrammes de phase détaillés ont été établis avec des zones à morphologie unique. En outre, la formation de ces nano-objets au cours de la polymérisation a été suivie par MET afin de mieux comprendre le mécanisme de transitions de sphères à bâtonnets à vésicules. De nouvelles structures intermédiaires (bâtonnets branchés, pieuvres, méduses) ont ainsi été identifiées. Cette évolution de la morphologie a été attribuée à la solvatation des chaînes formant le cœur par le monomère mais également par l'eau car le PHPMA est faiblement hydrophobe. Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et peuvent se réarranger. En outre les polymérisations sont menées en dessous de la température de transition vitreuse du polymère. L'extension de chaîne de ce même copolymère avec un monomère hydrophobe tel que le MMA et le BzMA a mené à de nouvelles morphologies.³⁹ Ils ont également montré qu'il était possible de réticuler des vésicules.^{39, 40} Des macroRAFTs chargés, cationiques⁴¹, anioniques⁴² et zwitterioniques⁴³ ont aussi été utilisés. Ces études ont montré que la densité de charges était un paramètre clé pour contrôler la morphologie. En effet l'auto-assemblage est perturbé par les interactions répulsives entre les chaînes chargées. Pour réduire le nombre de charges à la surface du macroRAFT, trois stratégies ont été envisagées : l'utilisation d'un sel, la copolymérisation avec un monomère neutre et l'utilisation simultanée d'un macroRAFT neutre.

Une autre technique de CRP, la NMP, a permis de former des objets non sphériques en polymérisation en dispersion. En 2009, la synthèse de vésicules par polymérisation de la 4-vinylpyridine (4VP) amorcée la macroalkoxyamine poly(acrylate de sodium) (PNaA-SG1) a été décrite par Delaittre et al.⁴⁴

Tableau V.1 : Récapitulatif des différents copolymères à blocs amphiphiles utilisés en polymérisation RAFT en dispersion pour la synthèse de nano-objets non sphériques.

| Référence | MacroRAFT | 2 nd bloc | Solvant | Morphologies ^a |
|---|--|--|----------------------------|---------------------------|
| Wan et al. ²⁰⁻²⁴ | P4VP | PS | méthanol | s, f et v |
| Huang et al. ²⁵ | POE | PS | méthanol | s, f et v |
| He et al. ²⁶ | PAA | PS | méthanol | s, f et v |
| Cai et al. ²⁷ | PDMAEMA | PS | méthanol | s, f et v |
| Zhang et al. ²⁸ | P(AA- <i>co</i> -APOE) P(AMA- <i>co</i> -MAPOE) | P(Chol-TEGMA) | éthanol/eau 95/5 | s et f |
| Dan et al. ²⁹ | PS | P4VP | toluène | s et v |
| Zhem et al. ³¹ | PHPMA PHEMA | PBzMA | éthanol Isopropanol | s, b et v |
| Semsarilar et al. ³⁰ | PDMAEMA PMAA PGMA PMPC | PBzMA | éthanol méthanol | s, b et v |
| Fielding et al. ³² | PLMA | PBzMA | heptane | s, b et v |
| Zhang et al. ³⁴ | P(AMA- <i>co</i> -MAPOE) | PBzMA | éthanol/eau dioxane/eau | s, f et v |
| Xiao et al. ³³ | P(mPEGV- <i>co</i> -St) | PS | éthanol/eau 85/15 | s, b et v |
| Li et al. ³⁶ Blanazs et al. ^{35, 38} Ratcliffe et al. ³⁷ | PGMA | PHPMA | eau | s, b et v |
| Chambon et al. ⁴⁰ | PGMA | PHPMA P(HPMA- <i>co</i> - GlyMA) | eau | v réticulés |
| Chambon et al. ³⁹ | PGMA- <i>b</i> -PHPMA | PMMA PBzMA PEDGMA PHPMA | eau | v réticulés Framboises |
| Sugihara et al. ⁴³ | PMPC | PHPMA | eau | s, b et v |
| Semsarilar et al. ⁴² | PKSPMA P(KSPMA- <i>co</i> -HEMA) PKSPMA + PGMA | PHPMA | eau | s, b et v |
| Semsarilar et al. ⁴¹ | PQDMA P(QDMA- <i>co</i> -GMA) PQDMA + PGMA | PHPMA | eau | s, b et v |

^a s : sphères, f : fibres, b : bâtonnets, v : vésicules. PHEMA : poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) ; PDMA : poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle) ; PGMA : poly(glycérol monométhacrylate) ; PQDMA : poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyl) quaternisé ; PMPC : poly(2-(méthacryloyloxy)éthyle phosphorylcholine) ; PKSPMA : poly(3-sulfopropyle méthacrylate de potassium).

En conclusion, la combinaison de techniques de CRP, en particulier la RAFT, et de la polymérisation en dispersion permet la formation de nano-objets non sphériques à haute concentration. Diverses morphologies peuvent être atteintes : fibres, vésicules, bâtonnets... Il est possible de contrôler la morphologie en jouant sur des paramètres intrinsèques aux systèmes tels que les longueurs du bloc hydrophobe et du bloc hydrophile (rapport volumique hydrophile/hydrophobe) et sur des paramètres extrinsèques tels que le taux de solide et la nature du solvant. Ces paramètres sont finalement très similaires à ceux observés dans le cas de l'auto-assemblage de copolymères à blocs préformés. Néanmoins les objets sont créés ici *in situ* durant la polymérisation ce qui rend le mécanisme encore plus complexe. Ce procédé est très versatile et applicable sur une large gamme de monomères hydrophiles dans diverses conditions expérimentales (Tableau V.1).

V.2.3 Formation de nano-objets non sphériques par polymérisation RAFT en émulsion

Des nano-objets non sphériques ont également été obtenus par polymérisation RAFT en émulsion dans l'eau, mais le nombre d'articles est plus limité. Par comparaison au procédé de dispersion, le monomère est ici insoluble dans la phase continue.

En 2010, Boissé et al. décrivent pour la première fois la synthèse de vésicules et de fibres via ce procédé.³ Des copolymères hydrophiles de P(AA-*co*-PEOA) synthétisé par RAFT en solvant organique ont été utilisés comme macroRAFT pour la polymérisation en émulsion du styrène. Différents paramètres ont été étudiés tels que la composition du copolymère hydrophile, le pH, la concentration en sel. Il a été montré que l'utilisation d'homopolymères de PAA et de PPEOA conduisait uniquement à des sphères et que la formation de fibres était favorisée à pH acide (3 ou 6) mais également à pH = 8 en présence d'une forte concentration de sel nécessaire pour écranter les charges. Ces diverses morphologies sont dues à des interactions entre les groupements acide carboxylique et les unités d'oxyde d'éthylène qui modifient le pouvoir stabilisant du bloc hydrophile. La formation de ces objets en fonction de la conversion a été également suivie par MET. Une évolution de la morphologie de sphères à vésicules avec l'accroissement du bloc PS a ainsi été observée. Dans une seconde étude, l'influence de la nature du sel et de la vitesse d'agitation sur la morphologie a été démontrée.⁴

Comme les conversions étaient limitées avec ce système, un nouveau macroRAFT, le P(AMA-*co*-PEOMA), a été utilisé pour la polymérisation du styrène.⁴⁵ Des conversions plus élevées et un meilleur contrôle des masses molaires ont été obtenus à pH = 5. En jouant sur la concentration en styrène ou en

macroRAFT, c.à.d. en jouant sur la longueur visée du bloc hydrophobe, différentes morphologies ont pu être produites. Les transitions de sphères à vésicules ont été une fois de plus observées. Ils ont également démontré l'influence de la structure (différentes longueurs de POE greffés) et de la masse molaire du macroRAFT. Une amélioration du procédé a ensuite été entreprise. Le procédé one-pot a été appliqué avec succès à ce système. Le macroRAFT a été préparé dans l'eau par polymérisation RAFT puis directement utilisé en polymérisation en émulsion sans aucune étape de purification. Un bon contrôle des morphologies a été atteint permettant l'élaboration de diagrammes de phases. Le pH et les masses molaires des blocs hydrophile et hydrophobe se sont révélés être les paramètres clés du contrôle. Des particules sphériques ont été formées à pH = 3 alors que des vésicules et des fibres ont été obtenues à pH = 5. Ceci s'explique par l'ionisation partielle du macroRAFT à pH = 5 ce qui augmente son hydrophilie et provoque une ségrégation plus importante entre les blocs hydrophile et hydrophobe. En outre un bon contrôle des masses molaires a été observé. Jusqu'à présent le styrène a été utilisé comme monomère hydrophobe, mais l'emploi du méthacrylate de méthyle permet aussi d'accéder à ces objets.² En outre Zhang et al. ont montré qu'il était possible de réticuler les fibres.⁴⁶

Récemment, Xu et al. ont montré que la structure (séquence de monomères) de macroRAFTs branchés avait un impact important sur la cinétique de polymérisation et le contrôle des masses molaires.⁴⁷ Trois types de macroRAFTs amphiphiles non ioniques ont été utilisés dans cette étude : un homopolymère de poly(poly(oxyde d'éthylène) méthyl éther vinylbenzyle) (P(mPEGV)), un copolymère triblocs de P(mPEGV)-*b*-PS-*b*-P(mPEGV), un copolymère statistique P(mPEGV-*co*-St). Un bon contrôle de la polymérisation et une cinétique de polymérisation rapide ont été observés en présence d'un macroRAFT P(mPEGV-*co*-St) La morphologie n'a été étudiée que dans le cas des copolymères à blocs statistiques. Des petites vésicules et des bâtonnets ont été obtenus par variation de la longueur du bloc hydrophobe. Les auteurs assurent que la composition chimique n'a quasiment pas d'influence sur la morphologie, uniquement sur la taille des colloïdes.

L'utilisation de la NMP en émulsion a également mené à la formation de nano-objets non sphériques. A partir d'une macroalkoxylamine à base d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium, des vésicules et des fibres ont été produites à pH = 7.⁴⁸ L'influence du bloc hydrophobe sur la morphologie a été établie. Cependant les conversions sont limitées. Des copolymères à base MAPOE et de styrène ont également été employés et ont conduit à des morphologies non sphériques.⁴⁹

La polymérisation RAFT en émulsion est donc un moyen efficace pour former des nano-objets de morphologies diverses à haut taux de solide et à haute conversion, avec un bon contrôle des masses molaires. Les paramètres clés sont similaires à ceux trouvés en dispersion. Les masses molaires des blocs hydrophiles et hydrophobes permettent de contrôler les morphologies. Dans le cas d'un copolymère chargé, le pH peut avoir une influence non négligeable. Au contraire, le taux de solide n'a que peu d'impact sur la morphologie. Au regard de la littérature, il semble cependant moins aisé

d'obtenir des nano-objets non sphériques en émulsion par comparaison à la dispersion, et l'utilisation de macroRAFTs greffés favoriserait la formation de ces objets.

Il nous a paru intéressant d'envisager des structures qui nous permettent de décorréler au mieux l'influence des différents paramètres. Ainsi, disposant de macromonomères de PNAM de type méthacrylate (PNAMMA) synthétisés au laboratoire pour une autre étude⁶, nous avons envisagé leurs copolymérisations avec la NAM pour accéder à des polymères greffés non chargés et uniquement à base de NAM. De plus, la nature méthacrylique des macromonomères nous permet d'envisager l'introduction de ces chaînes PNAM latérales à différents endroits de la chaîne de PNAM principale (début, fin, c.à.d. éloigné ou à proximité du futur bloc hydrophobe) en profitant de la différence de réactivité connue entre les méthacrylates et les acrylamides.⁵⁰ L'utilisation de ces structures hydrophiles ainsi que de PNAM linéaire comme macroRAFT en polymérisation en émulsion et l'analyse des morphologies obtenues font l'objet du présent chapitre.

V.3 Synthèse de macroagent RAFT PNAM

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'impact de l'encombrement stérique du macroRAFT hydrophile sur la morphologie des objets formés par polymérisation en émulsion du styrène. Dans cette optique, des macroRAFTS de PNAM de structures différentes ont été synthétisés : des polymères linéaires et des copolymère statistiques de P(NAM-*co*-PNAMMA) dans lesquels les chaînes latérales sont introduites aux extrémités α ou ω du squelette.

V.3.1 Synthèse de PNAM linéaire

La polymérisation de la NAM par RAFT a été bien décrite dans la littérature.⁵¹⁻⁶⁰ Dans la majorité des cas, la polymérisation est conduite dans le dioxane en présence de différents types d'agents RAFT . Bien que ce monomère soit hydrosoluble, un seul exemple traite de la synthèse du PNAM en solution aqueuse.⁵¹ La polymérisation a été menée dans un mélange D₂O/DMSO-*d*₆ (4% v/v) avec l'agent RAFT *S,S'*-bis(2-acide propanoïque) trithiocarbonate et l'amorceur ACPA. Un bon contrôle des masses molaires a été observé avec des dispersités inférieures à 1,2.

Dans notre étude, la polymérisation de la NAM a été conduite dans l'eau à 80 °C en présence du CTPPA et de l'ACPA. La concentration en monomère a été fixée à 1 mol L⁻¹ et un rapport [NAM]/[CTPPA] égale à 26 a été choisi afin de former un macroRAFT de masse molaire moyenne en nombre théorique de 4000 g mol⁻¹ (Tableau V.2). L'agent RAFT et l'amorceur n'étant pas soluble dans l'eau, ils ont été pré-dissous dans le monomère avant d'ajouter l'eau. La solution résultante est biphasique. Cependant elle devient rapidement limpide lorsque la polymérisation démarre.

Tableau V.2 : Conditions expérimentales et résultats de la polymérisation RAFT de la NAM dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp | [NAM] (mol L _{eau} ⁻¹) | [NAM]/ [CTPPA] | [CTPPA]/ [ACPA] | Conv % | M _n ^a (g mol ⁻¹) | D ^a |
|---------|--|-------------------|--------------------|-----------|---|----------------|
| 11-IC89 | 1,0 | 26 | 10 | 100 | 2390 | 1,05 |

^aM_n et D ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

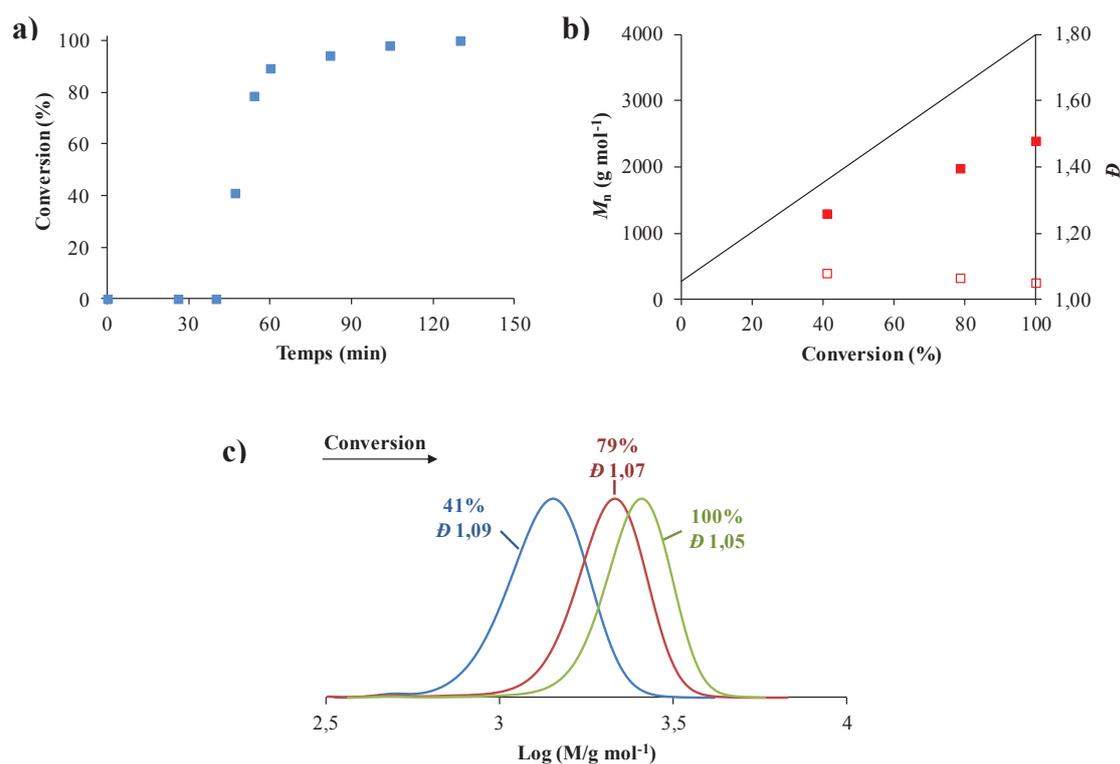


Figure V.3 : Synthèse de PNAM de masse molaire moyenne en nombre théorique de 4000 g mol⁻¹ par polymérisation RAFT dans l'eau en présence de CTPPA et de l'ACPA (11-IC89). [NAM] = 1 mol L⁻¹. [NAM]/[CTPPA] = 26, [CTPPA]/[ACPA] = 10 à T = 80 °C. (a) Evolution de la conversion en fonction du temps. (b) Evolution des M_n et des D en fonction de la conversion. M_n et D ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. (c) Superposition des chromatogrammes obtenus par CES THF.

La polymérisation est rapide et une conversion complète est atteinte en moins de 2h après une période d'inhibition de 45 min (Figure V.3.a). Les polymères obtenus à différentes conversions ont été analysés par CES dans le THF. La présence d'un groupe acide carboxylique à l'extrémité du polymère provenant de l'agent RAFT de départ a nécessité une étape préalable de méthylation avant d'analyser les polymères par CES THF et ce pour limiter les interactions avec la colonne. Les distributions des masses molaires sont étroites et l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion est linéaire, mais ne correspond pas à la droite théorique (Figure V.3.b et Figure V.3.c). Les masses molaires expérimentales sont bien plus faibles que les valeurs théoriques. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation d'une calibration conventionnelle PS inadaptée à la caractérisation du PNAM.⁵⁵

L'efficacité du couple CTPPA/ACPA dans le contrôle de la polymérisation dans l'eau de monomère hydrophile est une fois de plus démontrée ici. Des PNAM bien définis ont été obtenus.

V.3.2 Synthèse de copolymères statistiques P(NAM-*co*-PNAMMA)

La synthèse de deux types de copolymères statistiques P(NAM-*co*-PNAMMA) a été envisagée à partir à partir de NAM et de méthacrylate de PNAM (PNAMMA) en profitant de la différence de réactivité connue des méthacrylates et acrylamides.⁵⁰ Les chaînes PNAM latérales ont été introduites soit en début soit en fin de chaîne principale.

V.3.2.1 Introduction des chaînes latérales en début de chaîne principale

La synthèse de copolymères greffés a été réalisée dans des conditions similaires à celles énoncées précédemment (Figure V.4). Un macromonomère de méthacrylate de PNAM fonctionnalisé à 84% et de masse molaire moyenne en nombre de 3500 g mol⁻¹ (synthèse décrite dans la partie expérimentale) a été copolymérisé avec la NAM dans des proportions molaires NAM/PNAMMA de 95/5. Le rapport [NAM]/[RAFT] a été maintenu à 26 (Tableau V.3).

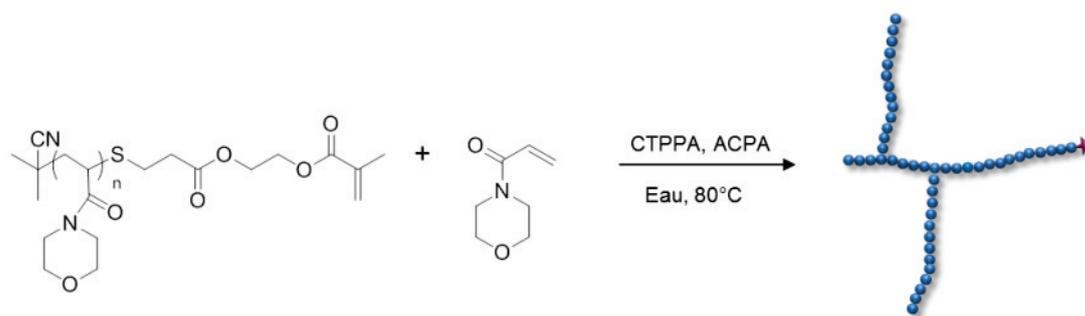


Figure V.4 : Synthèse d'un copolymère statistique P(NAM-*co*-PNAMMA) avec des chaînes latérales en début de chaîne principale par polymérisation RAFT dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

Tableau V.3 : Conditions expérimentales et résultats de la copolymérisation de la NAM avec du PNAMMA ($M_n = 3500 \text{ g mol}^{-1}$, 84% de fonctionnalisation) à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. | NAM ($\text{mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) | PNAMMA ($\text{mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) | NAM/ PNAMMA (% mol) | [NAM]/ [RAFT] | [CTPPA]/ [ACPA] | Conv (%) | M_n^a (g mol^{-1}) | D^a |
|---------|---|--|---------------------------|------------------|--------------------|-------------|------------------------------------|-------|
| 12-IC95 | 1,0 | $7,5 \times 10^{-2}$ | 95/5 | 26 | 10 | 99 | 4780 | 1,26 |

^a M_n et D ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

La polymérisation est rapide. Après une période d'inhibition d'environ 35 min, des conversions totales en NAM et en PNAMMA sont atteintes en moins de 2h. La NAM est convertie quasiment à la même vitesse que dans le cas de l'homopolymérisation (Figure V.5.a. et Figure V.3.a). Le macromonomère de PNAMMA réagit plus rapidement que la NAM. Après 50 min de réaction, le macromonomère a été entièrement converti alors que la conversion de la NAM n'atteint que 57%. Cette différence de réactivité mène à une dérive de composition qui résulte en la formation d'un copolymère possédant des chaînes greffées principalement en début de chaîne (éloignée de l'extrémité trithio et donc du futur bloc hydrophobe). Les analyses CES montrent que la polymérisation est contrôlée. L'évolution des masses molaire en nombre en fonction de la conversion massique globale est linéaire (Figure V.5.b). La distribution en masse molaire est étroite en fin de polymérisation. (Figure V.5.c). L'élargissement aux faibles masses correspond à la fraction de macromonomère non fonctionnalisé.

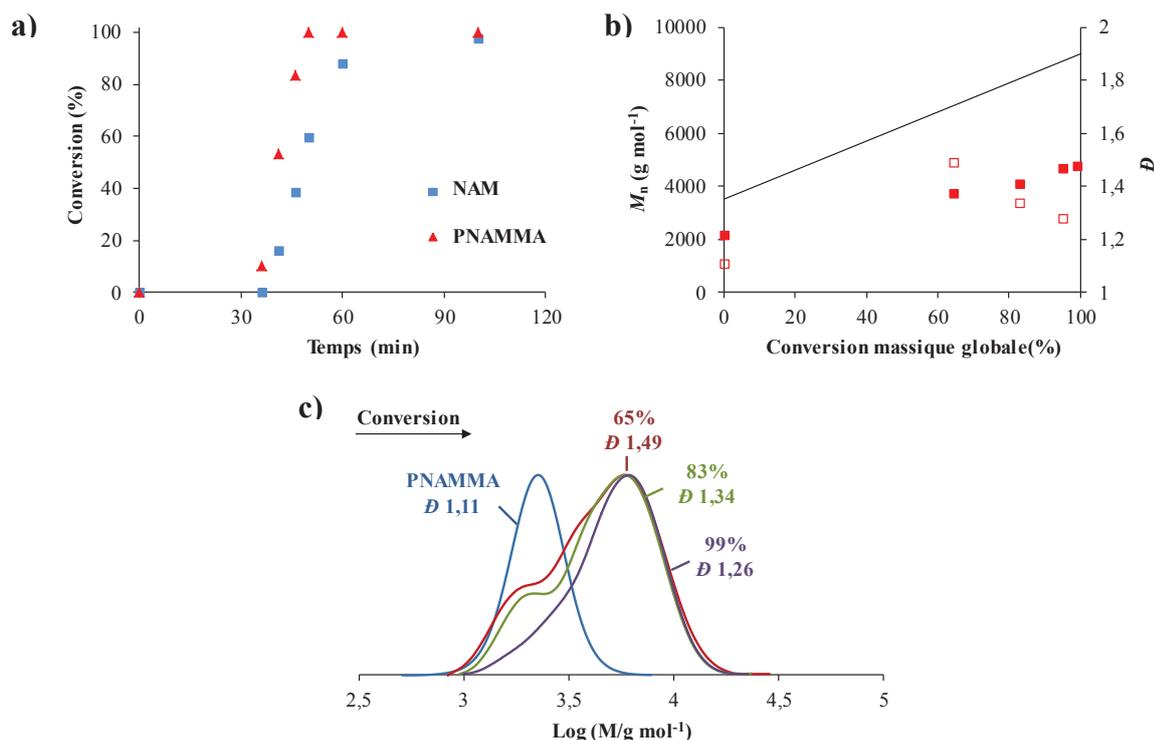


Figure V.5 : Synthèse de P(NAM-*co*-PNAMMA) de composition molaire théorique 95/5 et de masse molaire moyenne en nombre théorique de 9000 g mol⁻¹ par polymérisation RAFT dans l'eau en présence de CTPPA et de l'ACPA (12-IC95). La masse molaire moyenne en nombre du PNAMMA est de 3500 g mol⁻¹. [NAM] = 1 mol L⁻¹. [NAM]/[CTPPA] = 26, [PNAMMA]/[CTPPA] = 1,4, [CTPPA]/[ACPA] = 10 à T = 80 °C. (a) Evolution de la conversion en fonction du temps. (b) Evolution des M_n et des \bar{D} en fonction de la conversion. M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. (c) Superposition des chromatogrammes obtenus par CES THF.

V.3.2.2 Introduction des chaînes latérales en fin de chaîne principale

La synthèse d'un 3^{ème} type de macroRAFT à base de PNAM, de même composition molaire (95/5) que le précédent mais avec cette fois-ci des chaînes greffées en fin de chaîne, a été envisagée. Deux étapes ont été nécessaires pour former ce copolymère (Figure V.6). Un PNAM de $DP_{n,theo} = 21$ a d'abord été synthétisé dans les conditions décrites pour l'homopolymérisation du PNAM. Une fois la réaction terminée, un macromonomère PNAM de masse molaire 1400 g mol⁻¹ de pureté 75% a été introduit dans le réacteur ainsi qu'une faible quantité de NAM, puis la polymérisation a été relancée. La disponibilité des macromonomères de PNAM ne nous a pas permis de synthétiser cette structure avec le même macromonomère que celui utilisé précédemment mais l'architecture ciblée reste celle d'intérêt pour notre étude (PNAM latéraux en fin de chaîne principale, à proximité de la fonction trithiocarbonate et donc du futur bloc hydrophobe).

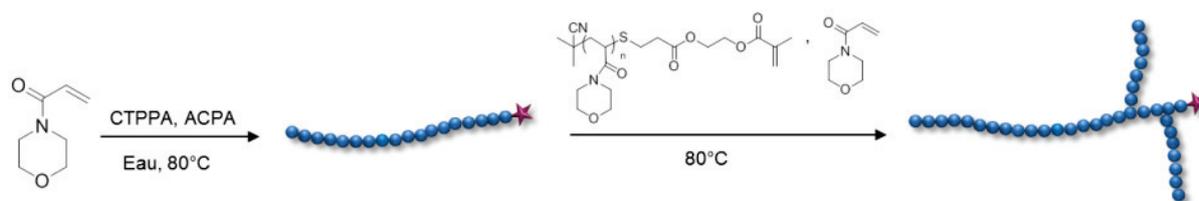


Figure V.6 : Synthèse d'un copolymère statistique P(NAM-*co*-PNAMMA) avec des chaînes latérales en fin de chaîne principale par polymérisation RAFT dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

Tableau V.4 : Conditions expérimentales pour la 2nde étape et résultats de la copolymérisation de la NAM avec du PNAMMA ($M_n = 1400 \text{ g mol}^{-1}$, 75% de fonctionnalisation) à 80 °C en présence de macroRAFT PNAM-CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. | PNAM-CTPPA ^a ($\text{mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) | PNAMMA ($\text{mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) | NAM ($\text{mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) | NAM/ PNAMMA (% mol) | Conv (%) | M_n^b (g mol^{-1}) | \mathcal{D}^b |
|----------|---|--|---|---------------------------|-------------|------------------------------------|-----------------|
| 12-IC183 | 0,64 | $7,5 \times 10^{-2}$ | 0,15 | 95/5 | 99 | 2500 | 1,49 |

^a le macroRAFT PNAM-CTPPA a été obtenu par polymérisation RAFT dans l'eau du NAM à 80 °C avec $[\text{NAM}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NAM}]/[\text{CTPPA}] = 21$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$. ^b M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Contrairement aux études précédentes, cette synthèse n'a pas fait l'objet d'un suivi cinétique. Seul le copolymère final a été analysé par RMN ^1H et par CES THF. L'analyse RMN montre que le macromonomère a été entièrement converti ainsi que la NAM. Le copolymère formé présente une distribution en masse molaire plus large que dans le cas précédent (Figure V.7). Sur le chromatogramme, un épaulement est visible aux faibles masses. D'après la superposition avec le chromatogramme du macromonomère de départ, il s'agirait du macromonomère non fonctionnel.

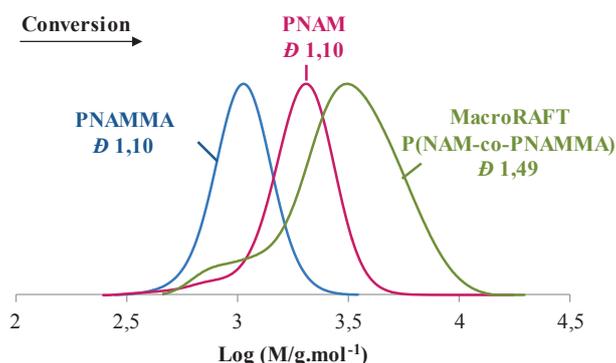


Figure V.7 : Synthèse de P(NAM-*co*-PNAMMA) de composition molaire théorique 95/5 et de masse molaire moyenne en nombre théorique de 6420 g mol^{-1} par polymérisation RAFT dans l'eau en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA (12-IC183). La masse molaire du PNAMMA, de pureté massique 75%, est de 1400 g mol^{-1} . 1^{ère} étape : $[\text{NAM}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NAM}]/[\text{CTPPA}] = 21$, $[\text{CTPPA}]/[\text{ACPA}] = 10$ à $T = 80 \text{ °C}$. 2^{ème} étape : $[\text{PNAM-CTPPA}] = 0,65 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NAM}] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PNAMMA}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PNAMMA}]/[\text{CTPPA}] = 1,5$. Superposition des chromatogrammes obtenus par CES THF.

V.3.3 Conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis de préparer trois macroRAFTs à base de NAM : un PNAM linéaire et deux copolymères statistiques P(NAM-*co*-PNAMMA), dont l'un possède des chaînes latérales en début de chaîne principale et l'autre en fin (Figure V.8). Ces deux derniers ont été obtenus par (co)polymérisation RAFT dans l'eau du NAM avec du macromonomère de méthacrylate de PNAM en présence de l'agent RAFT trithiocarbonate CTPPA. La nature méthacrylique des macromonomères nous a permis d'envisager l'introduction de ces chaînes PNAM latérales à différents endroits de la chaîne de PNAM principale. Des macroRAFTs bien définis ont été produits à haute conversion ce qui répond bien aux exigences du procédé one-pot.

Ces trois macroRAFTs hydrophiles ont été ensuite employés dans la polymérisation en émulsion du styrène afin d'étudier l'impact de leur structure sur la morphologie des nano-objets. D'après Eisenberg et al.⁵, les morphologies formées dépendent des volumes hydrodynamiques des blocs hydrophiles et hydrophobes des copolymères amphiphiles et de l'aire interfaciale entre ces deux blocs. En ajoutant des greffons de PNAM sur la chaîne de PNAM, nous avons cherché à modifier le volume du bloc hydrophile. De plus, en plaçant les greffons au plus proche du bloc hydrophobe, l'interface a été également modifiée.



Figure V.8 : Structures des différents macroRAFTs PNAM synthétisés par polymérisation RAFT dans l'eau

V.4 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs PNAM linéaires

La synthèse de nano-objets stabilisés par du PNAM a été réalisée selon le procédé PISA one-pot. Les macroRAFTs PNAM linéaires ont été préparés dans l'eau comme décrit précédemment (§V.3.1) puis utilisé en polymérisation en émulsion du styrène. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées dans le chapitre IV. Toutes les polymérisations ont été conduites à 80 °C avec une même concentration en styrène de 2,4 mol L⁻¹ (taux de solide compris entre 20 et 24%). D'après la

littérature⁸, les facteurs clés pour contrôler la morphologie des objets en polymérisation RAFT en émulsion sont la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes. Nous avons donc étudié dans cette partie l'influence de la longueur du bloc PS et de la masse molaire du PNAM-CTPPA sur le contrôle de la polymérisation et la morphologie des nano-objets finaux.

V.4.1 Influence de la longueur du bloc PS

Six expériences ont été menées avec une même concentration en styrène mais avec des concentrations en macroRAFT PNAM-CTPPA ($M_{n,theo} = 4000 \text{ g mol}^{-1}$) différentes afin de viser différents degrés de polymérisation ($DP_{n,theo}$) pour le bloc PS compris entre 150 et 1600 (Tableau V.5). Comme on a pu le voir précédemment, la masse molaire réelle du macroRAFT n'a pas pu être déterminée. En tenant compte de la bonne maîtrise du procédé RAFT utilisé dans l'eau, la concentration en macroRAFT a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT utilisé dans la 1^{ère} étape. Il est à noter que le rapport [PNAM-CTPPA]/[ACPA] étant gardé constant, la concentration en amorceur varie.

Tableau V.5 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire ($M_{n,theo} = 4000 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | $M_{n,exp \text{ macroRAFT}}$ (g mol^{-1}) ^c / \bar{D} | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol^{-1}) | M_n^c (g mol^{-1}) | \bar{D}^c | D_n^d (nm) | D_w/D_n^d |
|-------------------|--|---------------|--------------------------|--------------|---|------------------------------------|-------------|-----------------|-------------|
| 12-IC206 | 2410/1,10 | 150 | 100 | 2 | 19620 | 20700 | 1,22 | 41 | 1,05 |
| 11-IC130 | 2460/1,05 | 200 | 100 | 2 | 24830 | 28940 | 1,15 | 45 | 1,02 |
| 11-IC127 | 2460/1,05 | 400 | 100 | 2 | 45660 | 44830 | 1,22 | 48 | 1,03 |
| 11-IC129 | 2460/1,05 | 800 | 99 | 2 | 87320 | 83655 | 1,29 | 57 | 1,03 |
| 11-IC139 | 2470/1,06 | 1200 | 100 | 2 | 128980 | 127680 | 1,34 | 59 | 1,08 |
| 11-IC137 | 2470/1,06 | 1600 | 95 | 2 | 170640 | 159070 | 1,43 | 58 | 1,09 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}_{\text{eau}}$ de styrène. $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$, $T = 80 \text{ °C}$, où $[\text{macroRAFT}]_0$ est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Diamètre de particules et dispersité obtenus par MET

Quel que soit le DP_n visé, la polymérisation est rapide. Après 1h d'inhibition, la conversion atteint une valeur proche de 100% en moins de 1h (Figure V.9). Un bon contrôle des masses molaires est observé même lorsque le $DP_{n,theo}$ est égale à 1600. La consommation du macroRAFT est rapide et totale

(Figure V.11). La dispersité est faible, les pics s'élargissant cependant avec l'augmentation du DP_n . De plus, les masses molaires évoluent linéairement avec la conversion (Figure V.10). Les latex obtenus sont stables. Des nanoparticules de petites tailles ($D_n < 60$ nm) sont formées dans chaque cas, ce qui est parfaitement compatible avec un mécanisme d'auto-assemblage (Figure V.11). Le diamètre des particules augmente avec l'accroissement du bloc PS, mais la distribution en taille devient large pour des $DP_{n,theo} > 800$ (Tableau V.5).

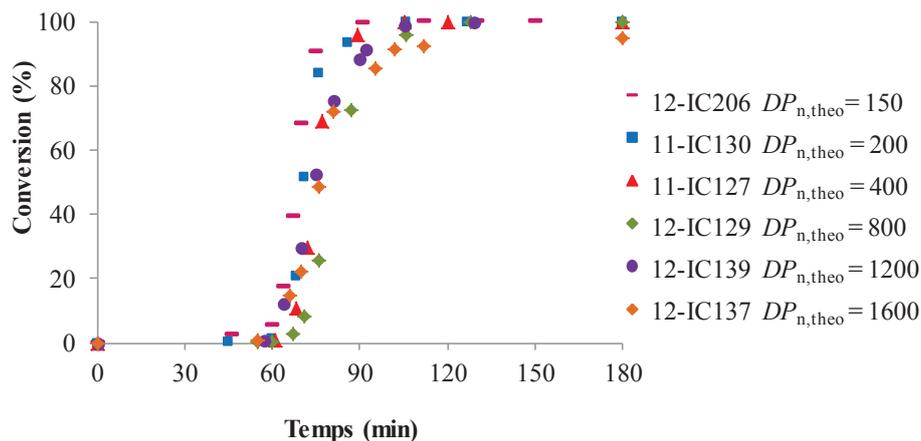


Figure V.9: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire de masse molaire moyenne en nombre théorique de 4000 g mol^{-1} , pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents $DP_{n,theo}$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

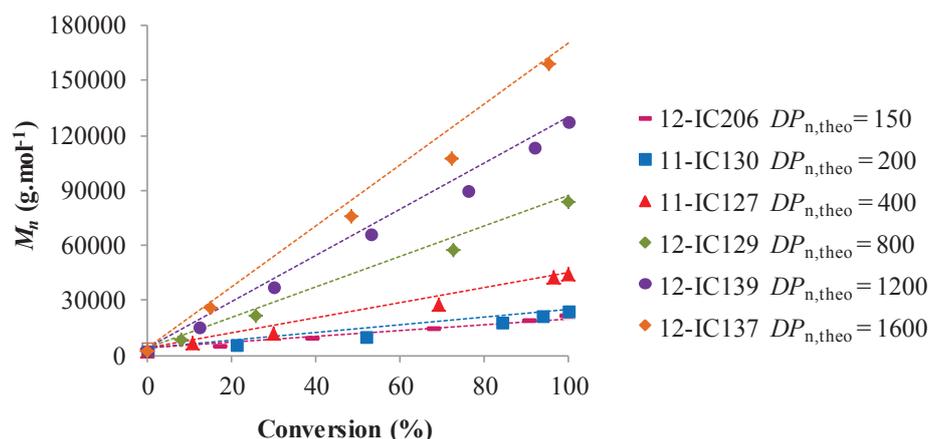


Figure V.10 : Evolution des masses molaires M_n en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents $DP_{n,theo}$), à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. Les M_n ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

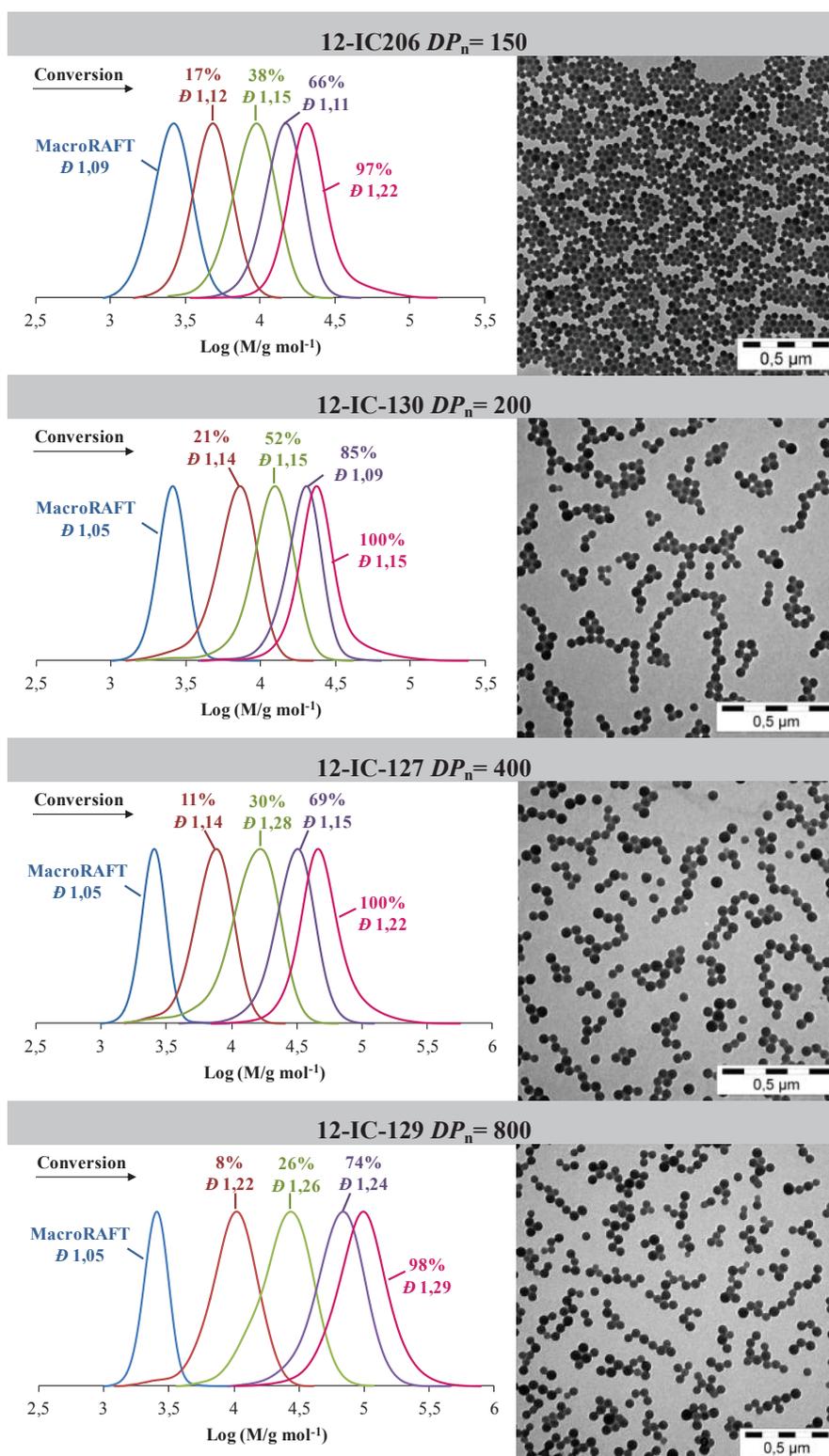


Figure V.11 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents DP_n), à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

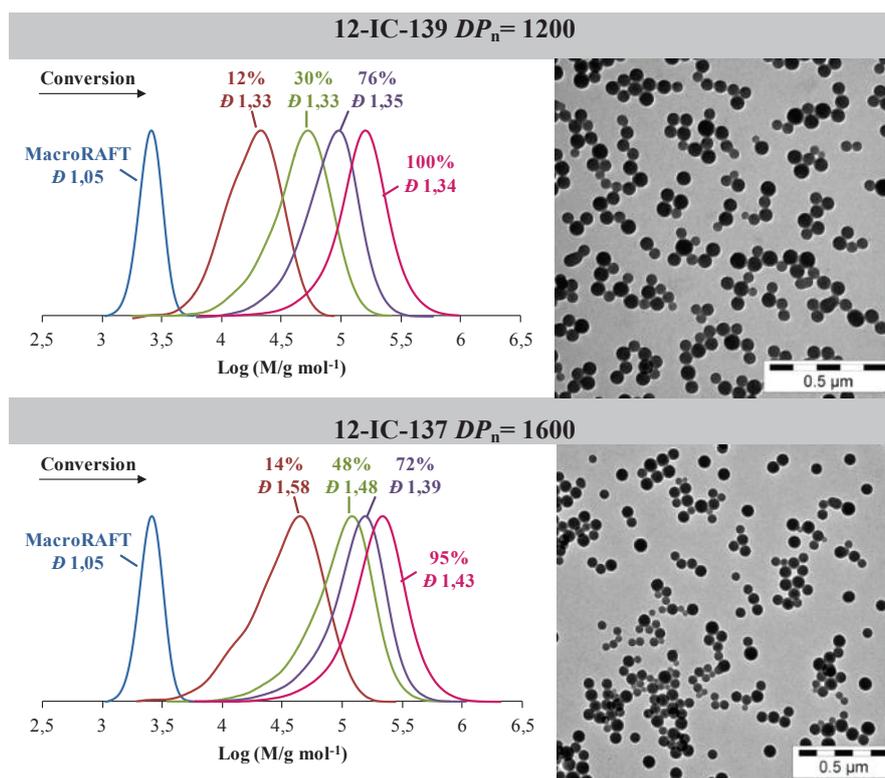


Figure V.11 (suite) : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents DP_n), à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Une étude plus approfondie de la cinétique de polymérisation a été réalisée afin de mieux comprendre l'impact de la concentration en macroRAFT sur le mécanisme d'auto-assemblage. Le calcul des pentes de la partie linéaire des courbes de cinétique montre que la vitesse de polymérisation diminue quand des DP_n élevés sont visés, c.à.d. pour de plus faibles concentrations en macroRAFT. Ceci est cohérent avec une diminution du nombre de particules N_p (Tableau V.6). En effet, la vitesse de polymérisation est directement reliée au nombre de particules, mais également au nombre moyen de radicaux par particule \bar{n} qui contrebalance ici l'effet du N_p sur la vitesse de polymérisation. Il est intéressant de noter qu'à partir du $DP_{n,theo} = 800$ la vitesse n'évolue plus. Cependant il est difficile de commenter ce phénomène en raison de la large distribution des tailles de particules qui ne permettent pas d'accéder à des valeurs justes de nombre de particules et du nombre de radicaux par particule. Pour les $DP_n = 150$ et 200, le nombre d'agrégation est similaire signifiant que le procédé d'auto-assemblage est identique dans les deux cas. Puis, étonnement, le nombre d'agrégation diminue lorsque la concentration en macroRAFT diminue (ou $DP_{n,theo}$ augmente). La tendance inverse avait été observée avec le PAMA-CTPPA, l'augmentation du nombre d'agrégation ayant été attribué à une coalescence limitée du système. Lorsque la concentration en macroRAFT devient trop faible ($DP_{n,theo} > 800$), un autre régime

de nucléation qui n'est plus dicté par le nombre de macroRAFTs se met en place ; ceci expliquerait la dispersité en taille de particules.

Tableau V.6 : Résultats cinétiques de la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire ($M_{n,theo} = 4000 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. | [PNAM-CTPPA] ($\text{mmol L}_{\text{eau}}^{-1}$) | $DP_{n,theo}$ | pente ^a (10^{-4} s^{-1}) | τ^b ($\text{g L}_{\text{eau}}^{-1}$) | N_p^c ($10^{18} \text{ L}_{\text{eau}}^{-1}$) | \bar{n}^d | $N_{\text{PNAM-CTPPA}}/\text{particule}^e$ | $A_{\text{PNAM-CTPPA}}^f$ (nm^2) |
|----------|--|---------------|---|---|---|-------------|--|---|
| 12-IC206 | 16,0 | 150 | 13,8 | 313 | 8,3 | 0,07 | 1166 | 5 |
| 11-IC130 | 12,0 | 200 | 13,0 | 301 | 6,0 | 0,09 | 1202 | 5 |
| 11-IC127 | 6,00 | 400 | 10,9 | 274 | 4,5 | 0,10 | 803 | 9 |
| 11-IC129 | 2,95 | 800 | 6,8 | 258 | 2,5 | 0,10 | 702 | 15 |
| 11-IC139 | 2,00 | 1200 | 6,4 | 259 | 2,3 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 11-IC137 | 1,50 | 1600 | 6,5 | 255 | 2,4 | n.d. | n.d. | n.d. |

^a La pente est donnée par $d(\text{conversion})/dt$ déterminé sur la partie linéaire de la conversion en monomère en fonction du temps. ^b Taux de solide expérimental, masse polymère par L_{eau} , $\tau = (\text{masse}_{\text{PNAM-CTPPA}} + \text{conv} \% \times \text{masse}_{\text{styrène}}) / v_{\text{eau}}$. ^c Nombre moyen de particules par L_{eau} , $N_p = (6 \times \tau) / (\pi \times D_n^3 \times d_p)$ avec d_p la densité du PS : $d_p = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ à 25°C. ^d \bar{n} est le nombre moyen de radicaux par particule, $\bar{n} = (\text{pente} \times N_A \times [M]_0) / (k_p \times N_p \times [M]_p)$ avec N_A le nombre d' Avogadro, $[M]_0$ la concentration initiale en styrène par L_{eau} , k_p est la constante de vitesse de propagation du styrène ($k_p = 660 \text{ L}_p \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 80 °C ⁶¹), $[M]_p$ est la concentration en styrène à l'intérieur des particules ($[M]_p = 5,5 \text{ mol L}_p^{-1}$ à 50 °C pour le styrène ⁶²). ^e Nombre moyen calculé de chaînes PNAM-CTPPA par particule, $N_{\text{PNAM-CTPPA}}/\text{particule} = ([\text{PNAM-CTPPA}]_0 \times N_A) / N_p$. ^f Aire moyenne calculée par chaîne PNAM-CTPPA à la surface de la particule, $A_{\text{PNAM-CTPPA}} = (\pi \times D_n^2) / (N_{\text{PNAM-CTPPA}}/\text{particule})$.

La synthèse de copolymères amphiphiles avec un long bloc PS entraîne dans une certaine mesure la formation de morphologies non sphériques. Le bloc hydrophile ne peut plus assurer la stabilité des particules qui fusionnent alors. Ainsi pour un $DP_{n,theo} = 1600$ des dimères, des trimères et des sortes de fibres sont observées en microscopie mais leur nombre reste très limité (Figure V.12).

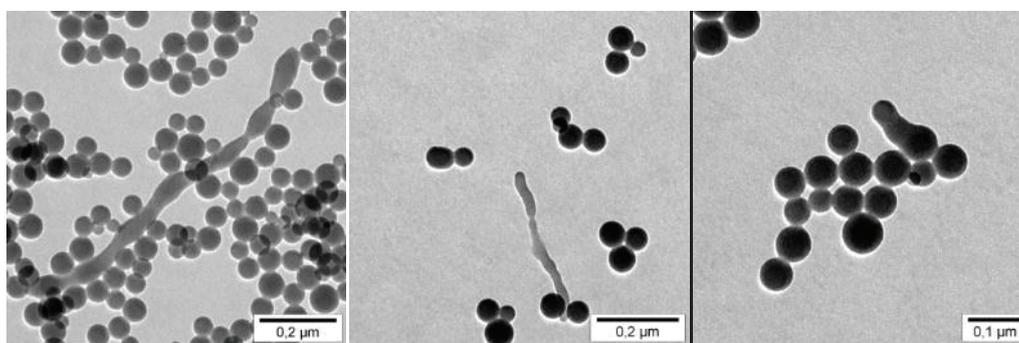


Figure V.12 : Clichés MET des morphologies non sphériques observées pour le latex final 12-IC-139 ($DP_{n,theo} = 1600$)

V.4.2 Influence de la longueur du bloc hydrophile

L'influence de la longueur du bloc hydrophile a également été étudiée. Trois macroRAFTs de PNAM de $M_{n,theo}$ 2000, 4000 et 8000 $g\ mol^{-1}$ ont été synthétisés dans l'eau puis utilisés à la même concentration pour la polymérisation en émulsion du styrène (Tableau V.7). Le rapport $[styrène]/[macroRAFT]$ a été fixé à 400.

Tableau V.7 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT PNAM-CTPPA linéaire de différentes masses molaires pour un rapport $[styrène]_0/[macroRAFT]_0 = 400$, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | PNAM-CTPPA | | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ ($g\ mol^{-1}$) | M_n^c ($g\ mol^{-1}$) | \mathcal{D}^c |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|
| | $M_{n,theo}$ ($g\ mol^{-1}$) | $M_{n,exp}^c$ ($g\ mol^{-1}$) | | | | | |
| 11-IC132 | 2000 | 1235/1,16 | 100 | 2 | 43660 | 52860 | 1,24 |
| 11-IC127 | 4000 | 2460/1,05 | 100 | 2 | 45660 | 44830 | 1,22 |
| 12-IC209 | 8000 | 5060/1,07 | 100 | 2 | 49660 | 57550 | 1,29 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹_{eau} de styrène. $[macroRAFT]_0/[ACPA] = 5$, $[NaHCO_3]/[ACPA] = 3,5$, T = 80 °C où $[macroRAFT]_0$ est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

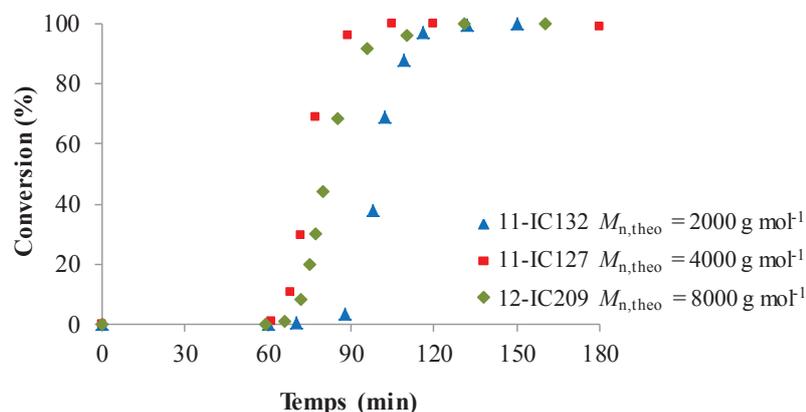


Figure V.13: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs PNAM de différentes masses molaires théoriques pour un rapport $[styrène]_0/[macroRAFT]_0$ de 400, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Les polymérisations sont très rapides (Figure V.13). En moins de 2h, la conversion atteint la valeur de 100%. Les périodes d'inhibition sont cependant différentes. Il faut rappeler que cette période correspond au temps nécessaire pour que le bloc PS atteigne une masse molaire suffisante permettant

l'auto-assemblage. Comme nous avons pu déjà le voir dans le chapitre II, la masse molaire du macroRAFT a un impact important sur la période d'inhibition. Plus la masse molaire est faible, plus le macroRAFT est hydrophile, et plus la période d'inhibition est grande. Cet effet est particulièrement marqué pour le macroRAFT de $M_{n,theo} = 2000 \text{ g mol}^{-1}$.

La croissance du bloc PS est bien contrôlée comme l'indiquent les faibles dispersités ($\mathcal{D} < 1,3$) et l'évolution linéaire des masses molaires avec la conversion (Figure V.14). On note dans l'expérience où $M_{n,theo} \text{ PNAM} = 8000 \text{ g mol}^{-1}$, un élargissement des pics en fin de polymérisation vraisemblablement lié à des réactions de terminaison irréversibles par couplage (Figure V.15). Les latex résultant sont stables et des petites nanoparticules isométriques sont une fois de plus formées (Figure V.15). Des particules de même diamètre ($D_n = 48 \text{ nm}$) sont observées pour les latex obtenus à partir des macroRAFTs de $M_{n,theo} 2000$ et 4000 g mol^{-1} . Le nombre de particules formées est par conséquent semblable. En outre les données cinétiques sont identiques : vitesse de polymérisation et nombre de radicaux par particule similaires (Tableau V.8). Le mécanisme d'auto-assemblage est donc identique. La situation est légèrement différente dans le cas d'un macroRAFT de $M_{n,theo} 8000 \text{ g mol}^{-1}$. Les particules ont un diamètre plus élevé et le nombre d'agrégation est plus élevé. Ceci est vraisemblablement dû à une coalescence limitée des particules. L'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophile n'aboutit donc pas à une meilleure stabilisation.

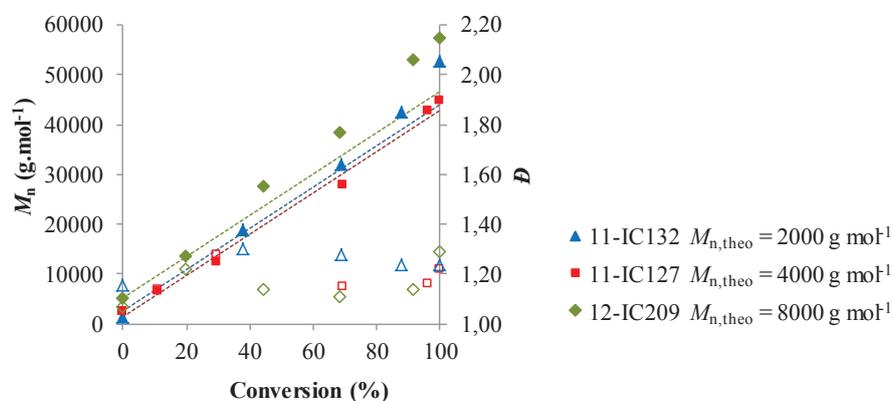


Figure V.14 : Evolution des masses molaires M_n (symboles pleins) et des dispersités \mathcal{D} (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT PNAM linéaire de différentes masses molaires, pour un rapport $[\text{styrène}]/[\text{macroRAFT}] = 400$, à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA. Les courbes théoriques sont représentées en pointillés. M_n et les \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

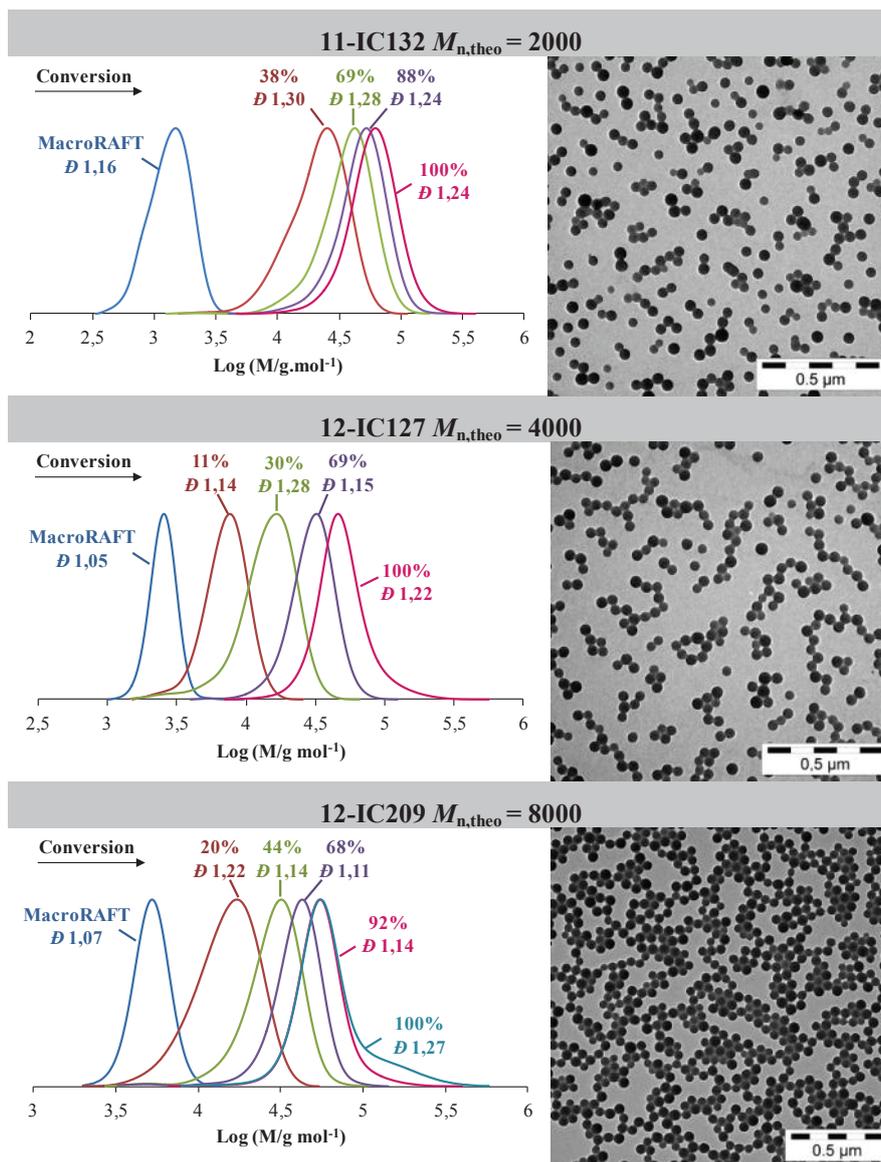


Figure V.15 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs PNAM linéaires de différentes masses molaires, pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 = 400$ à 80 °C et amorcée par l'ACPA

Tableau V.8 : Résultats cinétiques de la polymérisation du styrène en présence de macroRAFT PNAM linéaire de différentes masses molaires à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. | $M_{n,theo}$ MacroRAF (g mol ⁻¹) | D_n^a | D_w $/D_n^a$ | Pente ^b (10 ⁻⁴ s ⁻¹) | τ^c (g L _{eau} ⁻¹) | N_p^d (10 ¹⁸ L _{eau} ⁻¹) | \tilde{n}^e | $N_{PNAM-CTPPA}$ particule ^f | $A_{PNAM-CTPPA}^g$ (nm ²) |
|----------|--|---------|-------------------|---|---|---|---------------|--|--|
| 11-IC132 | 2000 | 48 | 1,05 | 9,7 | 261 | 4,3 | 0,09 | 841 | 9 |
| 11-IC127 | 4000 | 48 | 1,03 | 10,9 | 274 | 4,5 | 0,10 | 803 | 9 |
| 12-IC209 | 8000 | 56 | 1,03 | 8,1 | 305 | 3,2 | 0,10 | 1162 | 8 |

^a Diamètre de particules obtenus par MET. ^b La pente est donnée par d(conversion)/dt déterminé sur la partie linéaire de la conversion en monomère en fonction du temps. ^c Taux de solide expérimental par L_{eau}, $\tau = (\text{masse}_{PNAM-CTPPA} + \text{conv \%} \times \text{masse}_{\text{styrène}}) / v_{\text{eau}}$. ^d Nombre moyen de particules par L_{eau}, $N_p = (6 \times \tau) / (\pi \times D_n^3 \times d_p)$ avec d_p la densité du PS : $d_p = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$ à 25 °C. ^e \tilde{n} est le nombre moyen de radicaux par particule, $\tilde{n} = (\text{pente} \times N_A \times [M]_0) / (k_p \times N_p \times [M]_p)$ avec N_A le nombre d'Avogadro, $[M]_0$ la concentration initiale en styrène par L_{eau}, k_p est la constante de propagation du styrène ($k_p = 660 \text{ L}_p \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 80 °C⁶¹), $[M]_p$ est la concentration en styrène à l'intérieur des particules ($[M]_p = 5,5 \text{ mol L}_p^{-1}$ à 50 °C pour le styrène⁶²). ^f Nombre moyen calculé de chaînes PNAM-CTPPA par particule, $N_{PNAM-CTPPA}/\text{particule} = ([PAMA-CTPPA]_0 \times N_A) / N_p$. ^g Aire moyenne calculée par chaîne PNAM-CTPPA à la surface de la particule, $A_{PNAM-CTPPA} = (\pi \times D_n^2) / (N_{PNAM-CTPPA}/\text{particule})$.

V.5 Synthèse de nano-objets de PS à l'aide de macroRAFTs greffés P(NAM-*co*-PNAMMA)

Au regard de la littérature, des nano-objets non sphériques ont été obtenus en polymérisation RAFT en émulsion généralement lorsque des copolymères greffés étaient employés comme macroRAFT.^{1-4, 45, 63} Ces mêmes morphologies ont été observées lors de nos expériences avec des macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA) et P(NAM-*co*-GulA_x). Cependant il est difficile de décorrélérer l'influence de la composition chimique de l'influence de la structure. Nous avons donc envisagé la synthèse et l'utilisation en émulsion de macroRAFT de composition chimique homogène mais de structures différentes. Disposant au laboratoire d'un macromonomère de méthacrylate de PNAM,⁶ des polymères greffés non chargés à base de NAM uniquement ont été obtenus par copolymérisation de ce macromonomère avec de la NAM (V.3.2). Grâce à la différence de réactivité entre méthacrylate et acrylamide, nous avons pu contrôler la position des chaînes dans la chaîne principale. Ces chaînes ont été introduites soit en début (A l'opposé au futur bloc hydrophobe), soit en fin de chaîne principale (à côté du futur bloc hydrophobe). A partir de ces deux types de macroRAFTs plusieurs expériences de polymérisation en émulsion ont été conduites dans les mêmes conditions que celles menées avec le PNAM-CTPPA linéaire, afin de mieux comprendre l'impact de la structure du bloc hydrophile sur la formation des nano-objets.

V.5.1 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM-*co*-PNAMMA) avec des chaînes latérales en début de chaîne principale

Dans cette étude, les macroRAFTs P(NAM-*co*-PNAMMA) ont été préparés à partir d'un macromonomère de PNAMMA de masse molaire 3500 g mol^{-1} . Nous avons joué sur deux paramètres pouvant avoir une influence sur la morphologie de l'objet final : la longueur du bloc hydrophobe et la proportion de PNAMMA.

V.5.1.1 Influence de la longueur du bloc hydrophobe

Comme dans le cas du PNAM-CTPPA, l'influence de la longueur du bloc hydrophobe sur la morphologie de l'objet final a été étudiée. Trois expériences ont ainsi été menées avec un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMMA) de composition molaire théorique NAM/PNAMMA 95/5 ($M_{n,theo} = 9040 \text{ g mol}^{-1}$) à différentes concentrations afin de varier la masse molaire du bloc PS (Tableau V.9).

Tableau V.9 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMMA) de masse molaire moyenne en nombre théorique 9040 g mol^{-1} et de composition molaire théorique 95/5 pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents DP_n) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | $DP_{n,theo}$ ^b | Conv ^c (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ ^b | M_n ^d | \mathcal{D} ^d | D_n ^e | D_w/D_n ^d |
|-------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|------------------------|
| 12-IC100 | 200 | 100 | 2 | 29870 | 28360 | 1,22 | 50 | 1,08 |
| 12-IC98 | 400 | 99 | 2 | 50700 | 49500 | 1,18 | 71 | 1,02 |
| 12-IC104 | 800 | 100 | 2 | 92360 | 91550 | 1,22 | 72 | 1,39 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}_{\text{eau}}$ de styrène. $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ où $[\text{macroRAFT}]_0$ est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d D_n et D_w/D_n ont été déterminés par MET.

Les polymérisations sont aussi rapides que celles menées en présence d'un macroRAFT PNAM linéaire (Figure V.13 et Figure V.16). Le styrène est entièrement consommé après 2 h de réaction. Les périodes d'inhibition sont plus courtes que dans le cas d'un PNAM-CTPPA. Ceci s'explique par le caractère moins hydrophile (masse molaire plus élevée) du copolymère P(NAM-*co*-PNAMMA). La croissance du bloc hydrophobe est bien contrôlée dans les trois expériences. Les distributions des masses molaires sont étroites ($\mathcal{D} < 1,25$) et les valeurs expérimentales sont proches des valeurs

théoriques (Tableau V.9 et Figure V.17). Sur chaque chromatogramme, la présence d'une population de faible masse molaire correspondant à la fraction non fonctionnelle du macromonomère (84% de fonctionnalisation) est visible. Comme avec des macroRAFTs linéaires, des nanoparticules de petites tailles ont été obtenues (de 50 à 72 nm) (Figure V.17). La distribution en taille de ces particules est relativement étroite pour des DP_n visés de 200 ($D_w/D_n = 1,08$) et 400 ($D_w/D_n = 1,02$). Lorsque le DP_n du bloc PS est encore plus élevé, quelques grosses particules se forment probablement par coalescence.

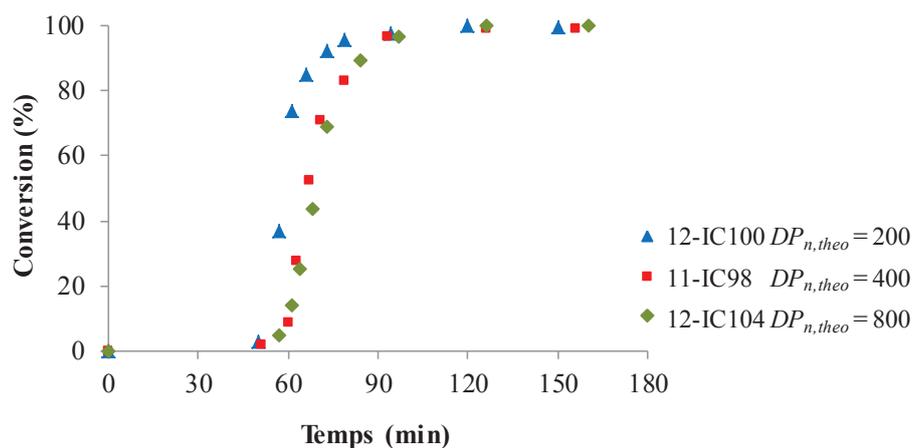


Figure V.16: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMMA) de masse molaire moyenne en nombre théorique de 9040 g mol⁻¹ et de composition molaire théorique 95/5 pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

La présence de 5% en mol de chaînes latérales de PNAM de 3500 g mol⁻¹ au sein du bloc hydrophile n'affecte pas la morphologie de l'objet final. Quelle que soit la longueur du bloc hydrophobe, des sphères sont toujours produites.

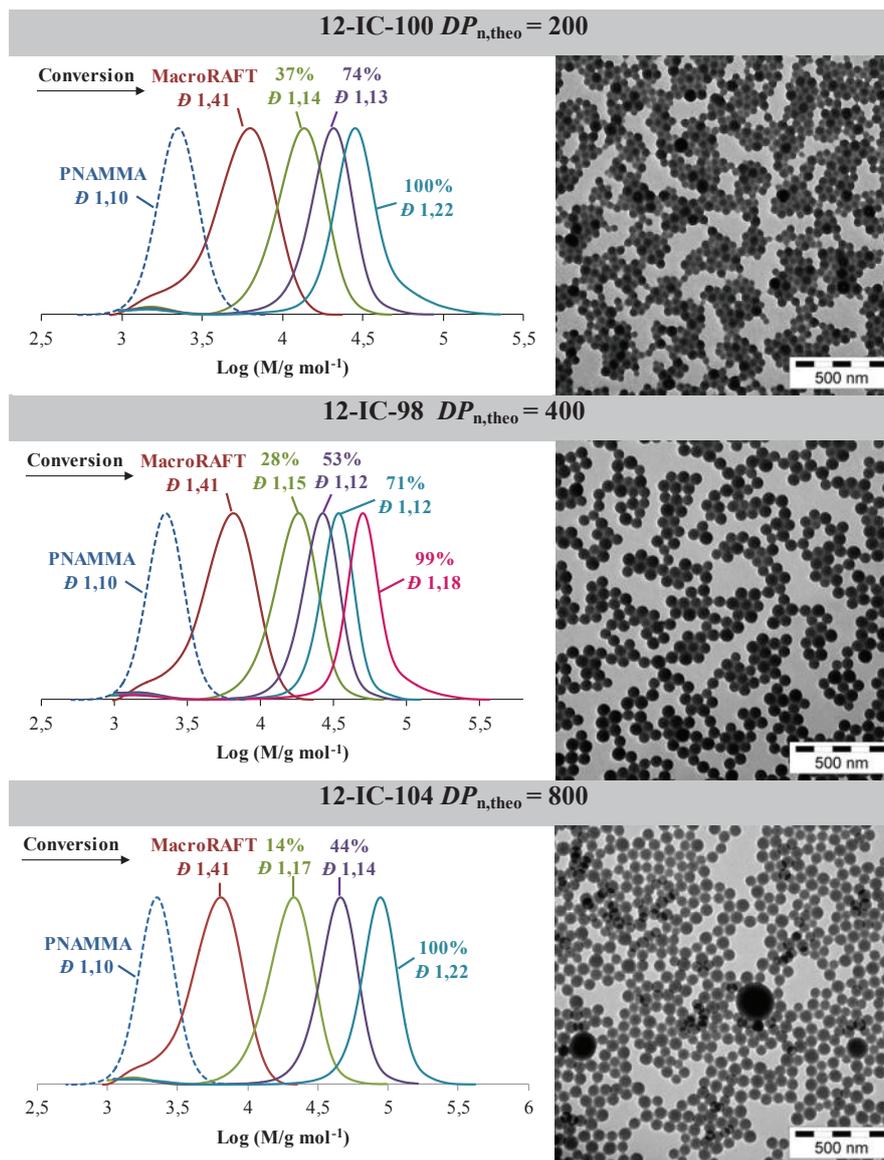


Figure V.17 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMMA) de masse molaire moyenne en nombre théorique 9040 g mol⁻¹ et de composition molaire théorique 95/5 pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Les M_n et les \bar{D} ont été obtenus par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons PS.

V.5.1.2 Influence du nombre de chaînes greffées

Nous venons de voir que l'introduction de 5 mol% de chaînes pendantes ne menait qu'à la formation d'objets sphériques. La proportion en macromonomère a donc été augmentée jusqu'à 24 mol% tout en gardant constant la longueur du squelette lors de la synthèse de ces copolymères. La polymérisation en émulsion en présence de ces macroRAFTs a été conduite avec un rapport [styrène]/[macroRAFT] égale à 800 afin de favoriser la formation de morphologies non sphériques (Tableau V.10).

Tableau V.10 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-PNAMMA) de différentes compositions molaires théoriques pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 800, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | NAM/ PNAMMA | $M_{n, \text{theo}}$ (g mol ⁻¹) | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n, \text{theo}}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c | $D_n^d(\text{nm})$ / D_w/D_n |
|-------------------|----------------|--|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 12-IC104 | 95/5 | 9040 | 100 | 2 | 92360 | 91550 | 1,22 | 72/1,39 |
| 12-IC115 | 89/11 | 15760 | 100 | 2 | 99080 | 83630 | 1,38 | 102/1,02 |
| 12-IC114 | 76/24 | 33400 | 98 | 2 | 116720 | 84690 | 1,60 | n.d. |

^a Toutes les expériences ont été menées avec 2,4 mol L⁻¹ eau de styrène. [macroRAFT]₀/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT]₀ est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Le diamètre des particules a été déterminé par MET.

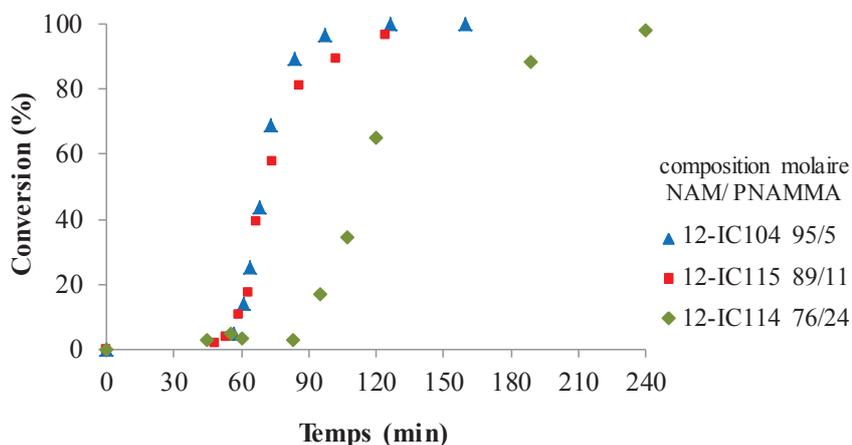


Figure V.18 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-*co*-PNAMMA) de différentes compositions molaires théoriques, pour un rapport [styrène]/[macroRAFT] = 800, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

L'augmentation du nombre de chaînes greffées au sein du macroRAFT, lorsqu'il est suffisamment élevé, influe sur la cinétique de polymérisation (Figure V.18). Les profils cinétiques des polymérisations menées en présence des macroRAFTs de compositions molaires théoriques 95/5 et

89/11 sont identiques. Mais l'introduction de 24% de chaînes pendantes provoque une augmentation de la période d'inhibition et une diminution de la vitesse de polymérisation. Néanmoins, une conversion de 98% est atteinte après 4h de réaction. Un bon contrôle des masses molaires est observé avec les macroRAFTs de composition molaire 95/5 et 89/11 (Figure V.17 et Figure V.19). Le macroRAFT est consommé dans sa totalité et les dispersités sont faibles. La situation change lorsque le macroRAFT contenant le plus de chaînes greffées est employé. Les distributions en masse deviennent plus larges en raison d'un transfert de chaînes plus lent (consommation plus lente du macroRAFT (Figure V.19). Les latex résultants présentent tous une bonne stabilité colloïdale. Dans le cas des macroRAFTs de composition molaire 95/5 et 89/11, des nanoparticules sphériques sont observées (Figure V.17 et Figure V.19). Avec 5% de chaînes pendantes, un faible pourcentage de grosses particules ($D_n \sim 250$ nm) sont formées aux côtés de petites particules de 70 nm de diamètre, alors qu'avec 11% de chaînes pendantes des particules isométriques de plus grand diamètre ($D_n \sim 102$ nm) sont observées. L'augmentation de la proportion en macromonomère à 24% entraîne la formation d'objets non sphériques tels que des petites fibres et des particules trouées ressemblant à des "donuts".

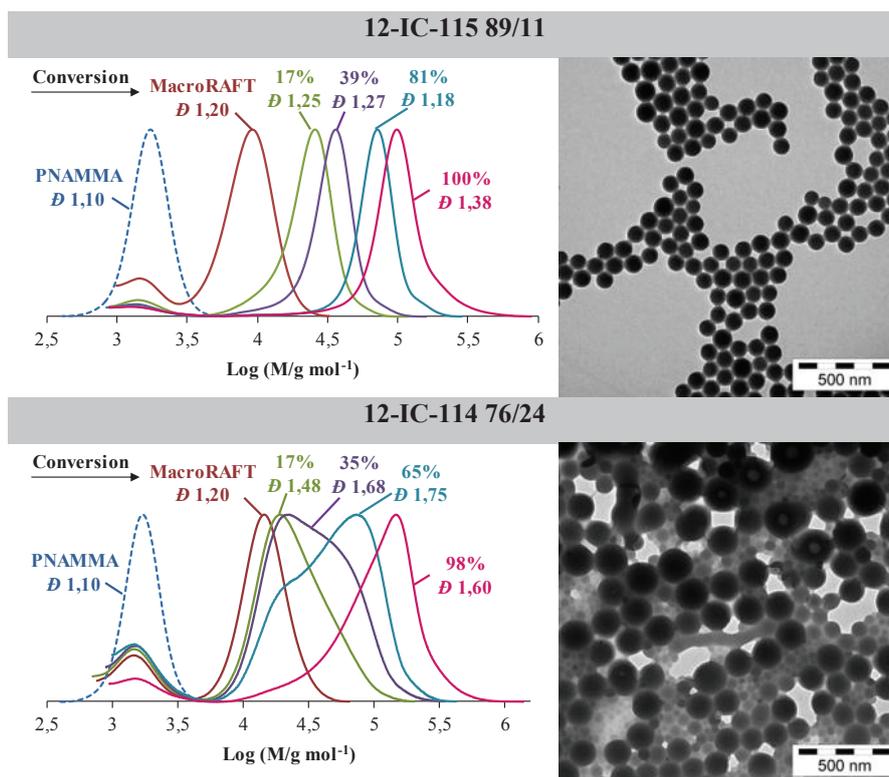


Figure V.19 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(NAM-co-PNAMMA) de différentes compositions molaires théoriques, pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 = 800$, à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

L'augmentation du nombre de chaînes greffées (c.à.d. de la proportion en macromonomère) mène à la formation d'objets non sphériques. Cependant la morphologie majoritaire reste la sphère. En augmentant le nombre de chaînes latérales, nous avons modifié le volume du bloc hydrophile mais aussi l'aire interfaciale entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe puisque des chaînes latérales se retrouvent maintenant plus proches du bloc hydrophobe. Pour faire face à ce changement de géométrie, les chaînes se réarrangent au cours de la polymérisation. Il serait cependant risqué d'avancer davantage de conclusions à ce stade de l'étude

V.5.2 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM-*co*-PNAMMA) avec des chaînes latérales en fin de chaîne principale

Dans cette étude, des macroRAFTs branchés en extrémité de chaînes ont été utilisés afin de modifier l'interface entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe et de regarder l'impact sur la morphologie des objets. Un macromonomère de NAM de $M_n = 1400 \text{ g mol}^{-1}$ et de pureté 75% a été copolymérisé avec du NAM selon le protocole décrit au paragraphe V.2.3. Le copolymère formé est de composition molaire théorique 95/5 ($M_{n,theo} = 6420 \text{ g mol}^{-1}$). Trois expériences ont été menées avec ce macroRAFT à différentes concentrations afin de viser différents degrés de polymérisation pour le bloc PS (Tableau V.11).

Tableau V.11 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMMA) de composition molaire théorique 95/5 ($M_{n,theo} = 6420 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

| Exp. ^a | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ | M_n^c | \mathcal{D}^c |
|-------------------|---------------|--------------------------|--------------|--------------|---------|-----------------|
| 12-IC184 | 150 | 100 | 2 | 22040 | 17730 | 1,21 |
| 12-IC177 | 200 | 100 | 2 | 27250 | 27230 | 1,23 |
| 11-IC176 | 400 | 100 | 2 | 48080 | 53960 | 1,19 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}_{eau}$ de styrène. $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$, $T = 80 \text{ °C}$ où $[\text{macroRAFT}]_0$ est égale à la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le THF à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Encore une fois, les polymérisations sont très rapides et des conversions totales en monomère sont atteintes en moins de 2h (Figure V.20). Quel que soit le DP_n visé, un bon contrôle des masses molaires est obtenu comme le montrent les faibles dispersités et la bonne adéquation entre les valeurs

théoriques et expérimentales (Figure V.21 et Tableau V.11). En outre, le macroRAFT est consommé dans sa totalité. Le résidu aux faibles masses provient de la fraction non fonctionnalisée du macromonomère (taux de fonctionnalisation de 75%). Les latex obtenus sont stables. Des fibres et des nano-vésicules d'environ 70 nm de diamètre sont observées pour le latex de plus faible longueur de bloc PS (Figure V.21). L'augmentation du degré de polymérisation du bloc PS induit un changement de morphologies, des grosses vésicules ($120 < D_n < 500$ nm) sont ainsi obtenues pour le $DP_{n,theo}$ de 200 et des agglomérats de vésicules pour le $DP_{n,theo}$ de 400 mais dans tous les cas un grand nombre de petites particules sphériques sont également présentes ($D_n \approx 55$ nm)

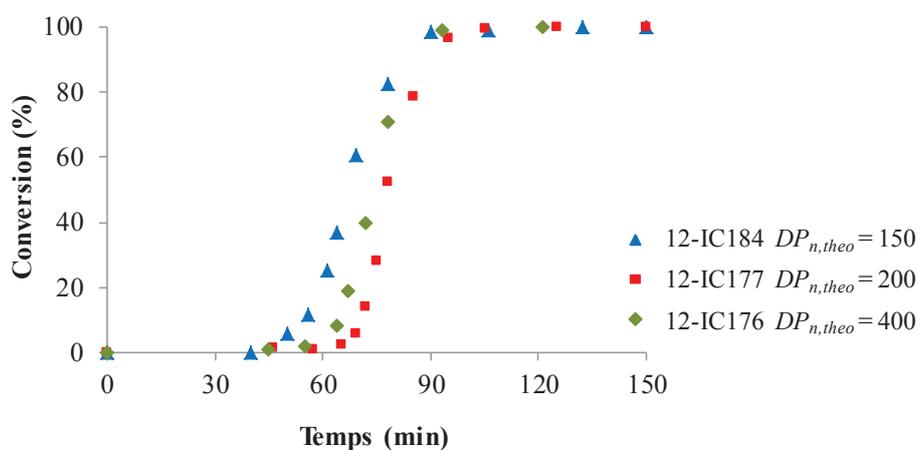


Figure V.20: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMA) de composition molaire théorique 95/5 ($M_{n,theo} = 6420$ g mol⁻¹) pour différents rapports $[styrène]_0/[macroRAFT]_0$ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

L'emplacement des chaînes latérales au sein du macroRAFT influe sur la morphologie des nano-objets. L'introduction d'une faible quantité de chaînes greffées à l'extrémité ω du bloc hydrophile suffit à changer la morphologie en modifiant l'interface hydrophile/hydrophobe. La coexistence de différentes morphologies peut difficilement être imputée à l'hétérogénéité des chaînes de copolymères car leur dispersité est faible. Ceci est plus vraisemblablement dû au mécanisme de formation et à sa cinétique.

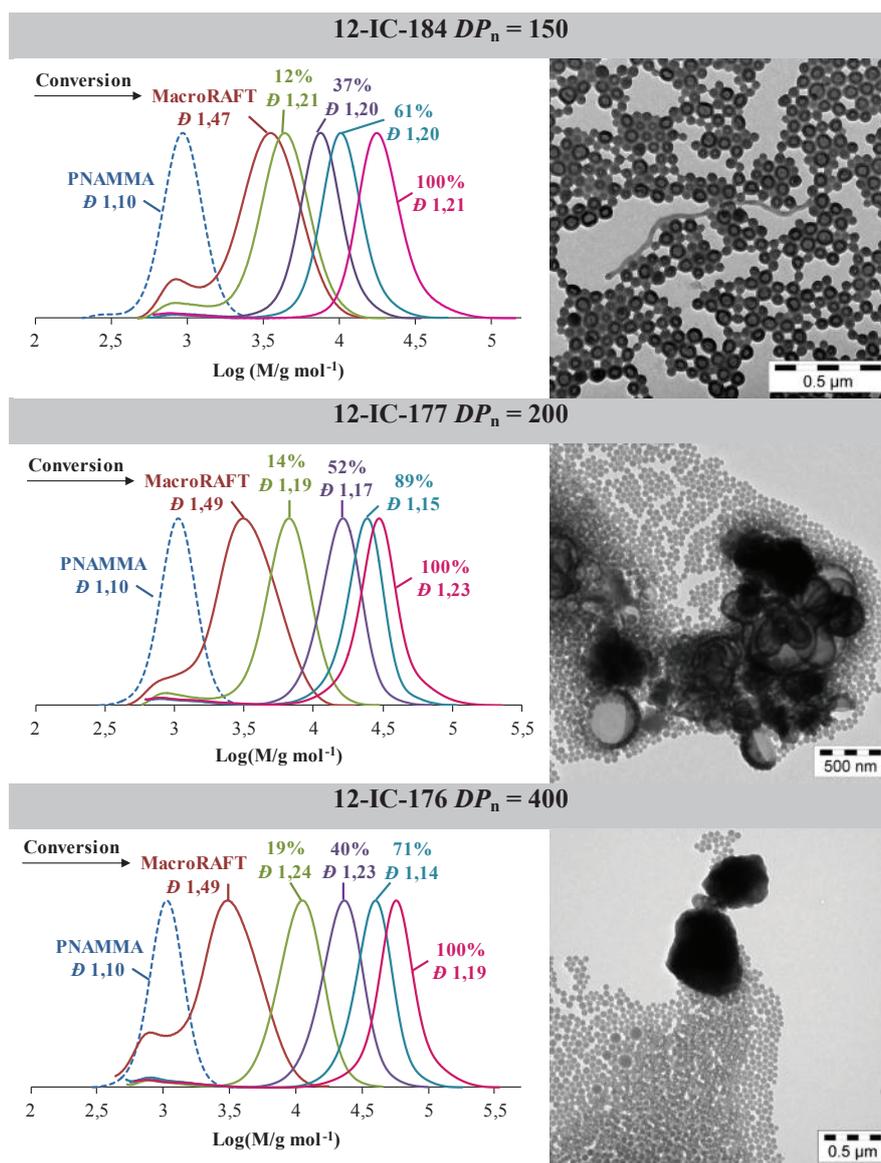


Figure V.21 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES THF) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-PNAMMA) de composition molaire théorique 95/5 ($M_{n,theo} = 6420 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (différents DP_n) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

V.6 Bilan et interprétation

Beaucoup de paramètres influencent les morphologies finales obtenues lors de l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles préformés (la composition du copolymère c.à.d. le rapport volumique hydrophile/hydrophobe, la concentration, le choix des solvants, la présence d'additif...). Dans le cas du procédé PISA, la compréhension du mécanisme de formation des objets est encore plus

complexe du fait de la formation et de l'assemblage simultané des copolymères amphiphiles dans l'eau. Il est difficile de connaître le réel impact d'un paramètre sur l'obtention des morphologies.

En ce qui concerne le PISA en émulsion, des nano-objets non sphériques ont été obtenus à partir de blocs hydrophiles issus de la copolymérisation d'un monomère hydrophile (ou hydrophobe³³) avec un macromonomère hydrophile^{1-4, 45} ou avec un monomère chargé.⁴⁸ Dans notre précédente étude, nous avons formé des vésicules avec des macroRAFTs à base de NAM et de macromonomère d'alginate (guluronane et mannuronane). Étonnement, l'introduction d'un faible pourcentage (4% en mol) de ces alginates dans le bloc hydrophile a suffi à modifier la morphologie des objets. De plus nous avons observé que la position de ces chaînes avait un impact sur la morphologie. Lorsque ces chaînes latérales étaient placées en début du bloc hydrophile, la formation de sphères était favorisée.

Dans ce chapitre, nous avons voulu comprendre quel était l'impact de la structure du bloc hydrophile sur la morphologie des objets. Afin de s'affranchir de l'influence de la composition chimique, des macroRAFTs de structures diverses à base de NAM uniquement ont été préparés par copolymérisation RAFT dans de l'eau de la NAM et d'un macromonomère de méthacrylate de PNAM. Grâce à la différence de réactivité entre méthacrylate et acrylamide, nous avons pu contrôler l'introduction de ces chaînes latérales à différents endroits de la chaîne principale (en début et en fin - c.à.d. respectivement à l'opposé ou à proximité du futur bloc hydrophobe). Ces macroRAFTs greffés ainsi qu'un macroRAFT PNAM linéaire ont été utilisés pour la polymérisation du styrène selon un procédé PISA one-pot. D'après les travaux précédents, la longueur du bloc hydrophobe est un paramètre clé pour accéder à des morphologies non sphériques. Différents DP de styrène ont été visés dans chaque cas. Quelle que soit la longueur du bloc hydrophobe, des sphères sont obtenues en présence de PNAM-CTPPA linéaire. Avec un P(NAM-*co*-PNAMMA) possédant de longues chaînes latérales en début de chaîne principale, des vésicules sont uniquement formées lorsque la proportion en macromonomère est élevée (24%). La situation est totalement différente avec un P(NAM-*co*-PNAMMA) possédant de courtes chaînes latérales en fin de chaîne principale : des objets non sphériques sont obtenus pour une composition molaire théorique de 95/5 NAM/PNAMMA quel que soit le DP_n visé, compris entre 150 et 400. Pour un $DP_n = 150$, des nano-vésicules sont obtenues alors qu'à $DP_n = 200$ de grosses vésicules ainsi que des sphères sont observées. Ceci signifie donc que la structure du bloc hydrophile a une influence considérable sur la morphologie. Mais la compréhension fine des mécanismes aboutissant à ces morphologies reste difficile.

D'après Eisenberg et al.,⁵ la formation d'objets de morphologies variées est gouvernée par trois contributions à l'énergie libre du système : le degré d'étirement des chaînes formant le cœur (bloc hydrophobe), la tension interfaciale entre le cœur de la micelle et le solvant à l'extérieur et les interactions répulsives entre les chaînes formant la couronne (bloc hydrophile). La morphologie peut donc être contrôlée par tout facteur qui affecte une de ces trois contributions. En ajoutant des chaînes

pendantes dans le bloc hydrophile, les interactions répulsives entre les chaînes sont modifiées. Si ces chaînes sont placées à proximité du bloc hydrophobe, la tension interfaciale est également modifiée. Malheureusement peu d'études ont été menées sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs greffés préformés en solvant sélectif conduisant à la formation de morphologies non sphériques. La plupart des études se concentrent sur l'effet du branchement sur le nombre d'agrégation de morphologie sphérique.⁶⁴⁻⁶⁶ Néanmoins, Zhulina et al. ont montré que la structure, branchée ou linéaire, du copolymère pouvait impacter la morphologie issue de l'auto-assemblage.⁶⁷ Ils ont démontré que dans un solvant sélectif de copolymères à base de styrène et d'isoprène de type étoile (PS_nPI_m) ou des copolymères diblocs avec le bloc insoluble formant une boucle menaient à des assemblages cylindriques alors que les copolymères linéaires de même composition formaient des sphères uniquement. Cependant il précise que l'augmentation du nombre de bras solubles de l'étoile (ou la cyclisation du bloc hydrophile) stabilise la géométrie sphérique. Ceci semble être en contradiction avec nos observations. La comparaison n'est pas simple puisque nous ne formons pas d'étoiles.

Pour mieux comprendre notre système, il faut revenir à la théorie de l'auto-assemblage de copolymères à blocs préformés en faisant toutefois une approximation de taille qui consiste à considérer que notre système PISA one pot est un procédé équivalent au procédé solvant sélectif d'Eisenberg.⁵ L'arrangement des chaînes est dicté par une diminution de l'énergie du système. Chaque changement de morphologie s'accompagne d'un changement de courbure de l'interface hydrophile/hydrophobe. La diminution de la courbure modifie la morphologie de sphère à cylindre à vésicule. En reprenant la représentation schématique traditionnelle des « cônes », nous avons tenté d'expliquer la formation des objets selon la structure du bloc hydrophile obtenu (Figure V.22). Lorsque des chaînes latérales sont introduites en début du bloc hydrophile, la courbure est élevée et la forme de l'assemblage est de ce fait sphérique. Au contraire, lorsque ces chaînes latérales sont introduites en fin du bloc hydrophile, la courbure est diminuée et la morphologie vésicule est ainsi favorisée. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la formation de vésicules : soit l'introduction des chaînes latérales augmente les interactions répulsives entre les chaînes de la couronne (contrainte stérique), soit l'interface hydrophile/ hydrophobe est augmentée du fait d'une meilleure compatibilité avec le bloc hydrophobe. A l'issue de ces travaux, il nous paraît hasardeux de pousser plus avant nos explications et des études complémentaires sont en cours au laboratoire.

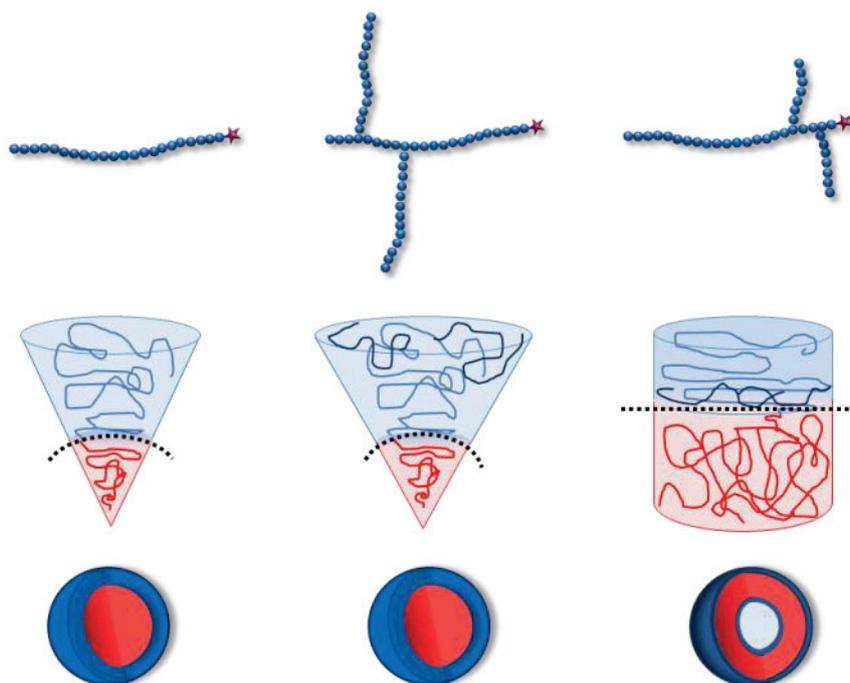


Figure V.22 : Représentations schématiques des objets obtenus par polymérisation RAFT en émulsion du styrène à partir des différents macroRAFTs préparés dans ce chapitre. La courbe en pointillés représente la courbure de l'interface entre le domaine hydrophile et le domaine hydrophobe.

Références bibliographiques

1. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4075-4084.
2. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P.-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, *54*, 2011-2019.
3. Boissé, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M.-H.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1950-1952.
4. Boissé, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3346-3354.
5. Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969-5985.
6. Boursier, T. Thèse. Université Lyon 1, Lyon, 2014.
7. Sun, J.-T.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 873-881.
8. Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6753-6765.
9. Holder, S. J.; Sommerdijk, N. A. J. M. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1018-1028.
10. Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325-1349.
11. Alexandridis, P.; Lindman, B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Elsevier: Amsterdam, 2000.
12. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 1525-1568.
13. Discher, D. E.; Ortiz, V.; Srinivas, G.; Klein, M. L.; Kim, Y.; Christian, D.; Cai, S.; Photos, P.; Ahmed, F. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 838-857.
14. Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, *297*, 967-973.
15. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 677-699.
16. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, *268*, 1728-1731.
17. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168-3181.
18. Zhang, L.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, *272*, 1777-1779.
19. Sun, J.-T.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. *Soft Matter* **2012**, *8*, 7753-7767.
20. Wan, W. M.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Chem. Commun.* **2009**, 5883-5885.
21. Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1475-1484.
22. Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2672-2675.
23. Wan, W.-M.; Sun, X.-L.; Pan, C.-Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *31*, 399-404.
24. Wan, W.-M.; Sun, X.-L.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4950-4952.
25. Huang, C.-Q.; Pan, C.-Y. *Polymer* **2010**, *51*, 5115-5121.
26. He, W.-D.; Sun, X.-L.; Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3358-3365.
27. Cai, W.; Wan, W.; Hong, C.; Huang, C.; Pan, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 5554-5561.
28. Zhang, X.; Boisse, S.; Bui, C.; Albouy, P.-A.; Brulet, A.; Li, M.-H.; Rieger, J.; Charleux, B. *Soft Matter* **2012**, *8*, 1130-1141.
29. Dan, M.; Huo, F.; Zhang, X.; Wang, X.; Zhang, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1573-1584.
30. Semsarilar, M.; Jones, E. R.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3378-3382.
31. Zehm, D.; Ratcliffe, L. P. D.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, *46*, 128-139.
32. Fielding, L. A.; Derry, M. J.; Ladmiral, V.; Rosselgong, J.; Rodrigues, A. M.; Ratcliffe, L. P. D.; Sugihara, S.; Armes, S. P. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2081-2087.
33. Xiao, X.; He, S.; Dan, M.; Su, Y.; Huo, F.; Zhang, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3177-3190.
34. Zhang, X.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1502-1509.
35. Blanazs, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16581-16587.
36. Li, Y.; Armes, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4042-4046.
37. Ratcliffe, L. P. D.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, *46*, 769-777.
38. Blanazs, A.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5099-5107.

39. Chambon, P.; Blanazs, A.; Battaglia, G.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5081-5090.
40. Chambon, P.; Blanazs, A.; Battaglia, G.; Armes, S. P. *Langmuir* **2012**, *28*, 1196-1205.
41. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2013**, *29*, 7416-7424.
42. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2012**, *28*, 914-922.
43. Sugihara, S.; Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J.; Lewis, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *7*, 10787-10793.
44. Delaittre, G.; Dire, C.; Rieger, J.; Putaux, J.-L.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2009**, 2887-2889.
45. Zhang, X.; Boissé, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4149-4158.
46. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2197-2205.
47. Xu, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Sun, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2484-2498.
48. Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B. *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 47-51.
49. Qiao, X. G.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E.; Charleux, B. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4285-4295.
50. Polymer Handbook. In John Wiley and Sons, Inc.: 1999; p II.184.
51. Albertin, L.; Wolnik, A.; Ghadban, A.; Dubreuil, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1768-1782.
52. Bathfield, M.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Ladavière, C.; Charreyre, M.-T.; Delair, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 856-862.
53. Bathfield, M.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Charreyre, M.-T.; Delair, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2546-2547.
54. Bathfield, M.; Daviot, D.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Ladavière, C.; Charreyre, M.-T.; Delair, T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8346-8353.
55. D'Agosto, F.; Hughes, R.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2003**, *36*, 621-629.
56. de Lambert, B.; Charreyre, M.-T.; Chaix, C.; Pichot, C. *Polymer* **2007**, *48*, 437-447.
57. Favier, A.; Charreyre, M.-T.; Chaumont, P.; Pichot, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8271-8280.
58. Favier, A.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C. *Polymer* **2004**, *45*, 8661-8674.
59. Favier, A.; Ladavière, C.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2026-2034.
60. Jo, Y. S.; van der Vlies, A. J.; Gantz, J.; Antonijevic, S.; Demurtas, D.; Velluto, D.; Hubbell, J. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1140-1150.
61. Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.-D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267-3280.
62. Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*. Academic Press: London, 1995.
63. Xu, J.; Xiao, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Sun, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1147-1161.
64. Hinestrosa, J. P.; Uhrig, D.; Pickel, D. L.; Mays, J. W.; Kilbey II, S. M. *Soft Matter* **2012**, *8*, 10061-10071.
65. Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7378-7385.
66. Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1741-1746.
67. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 292-295.

Conclusion générale

L'ensemble de ces travaux avait pour objectif la synthèse de nanoparticules de latex stabilisées par des polyélectrolytes d'origine synthétique (poly(acide (méth)acrylique)) ou naturelle (alginate) par polymérisation RAFT en émulsion. Ce procédé est basé sur l'extension de chaîne d'un macroRAFT hydrophile dans l'eau avec un monomère hydrophobe. Les copolymères amphiphiles ainsi formés s'auto-assemblent en particules.

Nous avons dans un premier temps cherché à simplifier le procédé en réalisant la synthèse du macroRAFT hydrophile dans l'eau. La polymérisation RAFT dans l'eau de l'AA et de l'AMA a fait ainsi l'objet d'une étude détaillée. Les polymérisations ont été menées en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA. Par comparaison à des polymérisations conduites en solvant organique, l'utilisation de l'eau permet d'obtenir à la fois un meilleur contrôle des masses molaires et des cinétiques de polymérisations rapides avec des conversions totales. Des polymères bien définis ont été obtenus sur une large gamme de conditions. Il a cependant été montré que le pH pouvait avoir un impact important sur le contrôle de la polymérisation. Alors que la synthèse de PAA est contrôlée quel que soit le pH, une perte de contrôle de la polymérisation est observée dans le cas de l'AMA pour des pH supérieurs au pKa de l'AMA. Ceci résulte d'une hydrolyse de l'extrémité trithiocarbonate du PAMA et d'un changement de conformation des chaînes de pelote à bâtonnet autour du pH = 5,5. L'extrémité RAFT des PAA-CTPPA synthétisés n'est au contraire pas sensible au pH.

Ces macroRAFTs, préparés à pH acide, ont été utilisés avec succès en polymérisation en émulsion. Des nanoparticules de petites tailles (diamètre < 50 nm) constituées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis ont été produites à pH acide. La robustesse du système a été démontrée sous différentes conditions (concentration et masse molaire du macroRAFT) et pour différents monomères. Le pH affecte également la croissance du bloc hydrophobe. L'augmentation du pH conduit à une perte de contrôle de la polymérisation et de la nucléation. Néanmoins les latex obtenus sont stables. Bien que les systèmes PAA et PAMA soient très semblables, leurs sensibilités au pH sont différentes. Dans le cas du PAMA-CTPPA, ce phénomène s'explique par le changement de conformation mentionné ci-dessus. A $\text{pH} \geq 6,5$, les chaînes de PAMA-CTPPA sont déployées et l'environnement est ainsi moins favorable à une croissance contrôlée du bloc PS du fait de l'hydrolyse de l'extrémité RAFT et d'une concentration locale, probablement faible, en styrène autour de l'extrémité réactive. La conformation pelote à pH acide fournirait des domaines hydrophobes propices à la formation de copolymères amphiphiles. A $\text{pH} \geq 6,5$, les particules peuvent être générées par deux mécanismes : l'auto-

assemblage et la nucléation homogène. L'explication est différente dans le cas du PAA-CTPPA puisque celui-ci est stable à pH basique. Des expériences supplémentaires d'extension de chaîne de PAA-CTPPA en solution avec un monomère neutre, la NAM, réalisées à différents pH ont montré que les premières réactions d'addition-fragmentation étaient entravées lorsque les chaînes de PAA étaient ionisées. L'efficacité d'amorçage diminue avec l'augmentation du pH en raison d'une diminution de la constante de transfert. En tirant avantage de l'extrémité réactive des copolymères amphiphiles formés à pH acide à base d'AMA, des copolymères triblocs ont pu être formés.

Ces deux études ont montré que le procédé one-pot PISA était un moyen efficace et direct de former des nanoparticules à architectures et surfaces contrôlées. Cette stratégie a alors été extrapolée à la synthèse de particules stabilisées par des alginate. Ces polysaccharides sont aisément dépolymérisables et des oligoalginates de natures et de masses molaires bien définies peuvent être isolés. Des oligomannuronanes et des oligoguluronanes fonctionnalisés par une fonction vinyloxy (de type méthacrylate ou acrylamide) ont été utilisés dans cette étude. Ces macromonomères d'oligoalginate ont été copolymérisés dans l'eau par RAFT avec un monomère hydrophile neutre, la *N*-acryloylmorpholine. Des conversions totales en monomère ont été obtenues. Cependant les analyses par CES en phase aqueuses n'ont pas permis d'évaluer la qualité du contrôle en raison notamment de la présence d'oligoalginate non fonctionnalisé. En tirant profit des réactivités différentes des comonomères engagés, une gamme de copolymères a pu être produite à partir de macromonomères d'alginate de nature, de fonctionnalité et de masse molaire différentes. La polymérisation du styrène conduite en présence de ces macroRAFTs est contrôlée, ce qui confirme a posteriori que la synthèse de ces macroRAFTs est contrôlée. Des nano-objets stables de morphologies diverses (sphères, vésicules, fibres) ont été obtenus alors qu'en présence de macroRAFT PNAM des particules sphériques sont uniquement produites. Ceci est d'autant plus surprenant que ces macroRAFTs ne contiennent qu'une faible proportion d'alginate (< 5% mol). Ce système est très complexe, différents paramètres peuvent en effet influencer la morphologie des objets formés, tels que la masse molaire du bloc hydrophobe, le nombre de chaînes pendantes d'oligoalginate, leur position dans la chaîne principale et leur masse molaire. Il est néanmoins difficile d'obtenir exclusivement des particules sphériques. Celles-ci ont été formées à partir de copolymères contenant seulement 4% d'oligoalginates de masses molaires élevées.

Afin de mieux appréhender la formation de ces morphologies, un système modèle employant un copolymère hydrophile de NAM et de macromonomère de PNAM (PNAMMA, de type méthacrylate) obtenu par polymérisation RAFT a été étudié pour la polymérisation en émulsion du styrène. Grâce à la différence de réactivité entre méthacrylate et acrylamide, nous avons pu contrôler l'introduction de ces chaînes latérales à différents endroits de la chaîne principale (en début et en fin - c.à.d. respectivement à l'opposé ou à proximité du futur bloc hydrophobe) et former ainsi des macroRAFTs de structures différentes. L'utilisation d'un P(NAM-*co*-PNAMMA) (95/5 % mol) possédant de courtes

chaînes latérales en fin de chaîne principale a conduit à la formation d'objets non sphériques (notamment des vésicules) confirmant ainsi l'effet de la structure du bloc hydrophile. A ce stade de l'étude, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la formation de vésicules : soit l'introduction des chaînes latérales augmente les interactions répulsives entre les chaînes de la couronne (contrainte stérique), soit l'interface hydrophile/hydrophobe est augmentée du fait d'une meilleure compatibilité avec le bloc hydrophobe. Il serait trop risqué de pousser plus loin la discussion et des expériences complémentaires sont actuellement en cours au laboratoire.

Le procédé one-pot PISA est applicable à une large gamme de polymères hydrophiles : neutres ou chargés, d'origine synthétique ou naturelle, homopolymères ou copolymères, linéaires ou branchés. Ce travail de thèse démontre que son application à des polymères hydrophiles à base de polysaccharides tels que des alginates est possible et permet de façonner la surface des nano-objets résultants. La possibilité supplémentaire d'accéder à des objets non sphériques ouvre la voie à l'élaboration de structures nouvelles aux potentialités très larges.

Partie
expérimentale

Sommaire

| | |
|--|------------|
| I. Modes opératoires | 244 |
| I.1. Réactifs commerciaux | 244 |
| I.2. Synthèse de l'agent RAFT acide 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoïque (CTPPA) | 245 |
| I.3. Synthèse de macromonomère PNAM | 246 |
| I.4. Synthèse de macroRAFT | 247 |
| I.4.1. PAMA-CTPPA, PAA-CTPPA, PNAM-CTPPA | 248 |
| I.4.2. P(NAM-co-PNAMMA)-CTPPA | 248 |
| I.4.3. P(NAM-co-ManA)-CTPPA et P(NAM-co-GulA)-CTPPA | 249 |
| I.5. Extension de chaîne du PAA avec du NAM | 249 |
| I.6. Polymérisation de monomère hydrophobe en émulsion | 250 |
| II. Techniques de caractérisation | 251 |
| II.1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES) | 251 |
| II.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN) | 253 |
| II.3. Détermination de la conversion des monomères | 253 |
| II.4. Microscopie | 255 |
| II.5. Diffusion dynamique de la lumière (DDL) | 256 |
| II.6. Spectroscopie d'absorption UV-visible | 256 |
| II.7. Spectroscopie d'émission de fluorescence | 257 |

I. Modes opératoires

I.1. Réactifs commerciaux

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le tableau 1. Il est à noter que les monomères ont été utilisés tels quels, à l'exception du styrène qui a été purifié sur colonne d'alumine, et de l'acrylate de butyle qui a été distillé sous pression réduite. L'eau a été déionisée avant utilisation (Purelab Classic UV, Elga LabWater).

Tableau 1 : Réactifs commerciaux

| Nom | Abréviations | Fournisseur, pureté |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| acide 4,4-azobis(4-cyanopentanoïque) | ACPA | Fluka, > 98% |
| acide acrylique | AA | Aldrich, 99% |
| acide méthacrylique | AMA | Acros, 99,5% |
| <i>n</i> -acrylate de butyle | ABu | Acros, 99% |
| acrylate de méthyle | AME | |
| disulfure de carbone | CS ₂ | Aldrich, > 99% |
| hydrogénocarbonate de sodium | NaHCO ₃ | Aldrich, > 99,7% |
| méthacrylate de méthyle | MMA | Acros, 99% |
| ferricyanure de potassium | K ₃ FeCN ₆ | Aldrich, 99% |
| <i>N</i> -acryloylmorpholine | NAM | Aldrich, 97% |
| Nile Red | | Invitrogen Molecular Probes |
| propanethiolate de sodium | | Aldrich, > 95% |
| styrène | styrène | Aldrich, 99% |
| 1,3,5-trioxane | trioxane | Aldrich, > 99% |

I.2. Synthèse de l'agent RAFT acide 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoïque (CTPPA)

La synthèse de l'agent RAFT CTPPA se décompose en deux étapes :

1^{ère} étape :

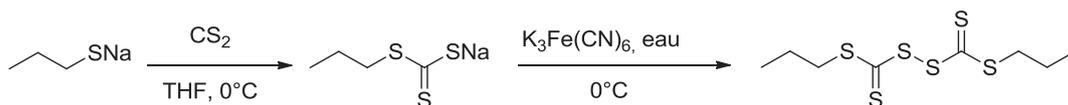


Schéma 1 : Synthèse du disulfure de bis(propylsulfanylthiocarbonyle)

Le disulfure de carbone (4,16 mL ; 0,065 mol) est ajouté goutte à goutte à 0 °C au propanethiolate de sodium (5,59 g ; 0,054 mol) dispersé dans du THF (75 mL). Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. Il est ensuite filtré. Après évaporation sous vide du solvant, un solide orange est obtenu. Ce solide est dissous dans de l'eau déionisée et la solution est refroidie à 0 °C. Du ferricyanure de potassium (20,68 g ; 0,062 mol) dissous dans de l'eau déionisée (60 mL) est ajouté à la solution goutte à goutte sous agitation. Après la fin de l'addition, le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Du diéthyléther (60 mL) est alors ajouté au mélange pour extraire la phase organique. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois avec ce même solvant (30 mL). Les phases organiques sont regroupées puis séchées sur MgSO₄ anhydre. L'éther est évaporé et une huile orange est obtenue (m = 6,68 g ; rendement 83%).

RMN ¹H : 1,0 (t, 3H, CH₃) ; 1,7 (m, 2H, CH₂-CH₃) ; 3,3 (t, 2H, CH₂-S)

2^{nde} étape :

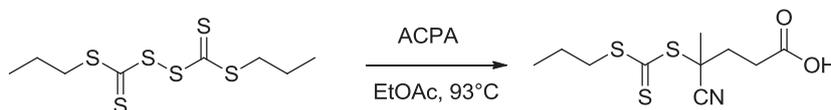


Schéma 2 : Synthèse de l'acide acide 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoïque

Le disulfure de bis(propylsulfanylthiocarbonyle) formé (7,70 g ; 0,025 mol) est mis en solution avec de l'ACPA (7,85 g ; 0,028 mol) dans de l'acétate d'éthyle (75 mL). Le mélange est porté à reflux à 93 °C pendant 16h. Après évaporation du solvant, le produit est purifié sur colonne chromatographique de

silice avec comme éluant le mélange Et₂O/C₇H₁₆ (1/2 (v,v)). Une huile orange est obtenue (m = 14,8 g ; rendement 68%).

RMN ¹H : 1,0 (t, 3H, CH₃) ; 1,7 (m, 2H, CH₂-CH₃) ; 1,8 (s, 3H, CH₃-C(CN)) ; 2,3-2,8 (m, 4H, -CH₂-CH₂-COOH) ; 3,3 (t, 2H, CH₂-S)

I.3. Synthèse de macromonomère PNAM

Cette synthèse a été mise au point et réalisée par Thomas Boursier dans le cadre de sa thèse.

Synthèse du PNAM

Le NAM est utilisé sans purification préalable. La polymérisation du NAM est menée dans les conditions suivantes : les rapports stœchiométriques entre le NAM, le *S*-(cyanopropyl)-*S'*-(propyl) trithiocarbonate et l'AIBN sont de 6/1/0,1 lorsqu'un PNAM₁₀₀₀ est visé, et de 13/1/0,1 lorsqu'un PNAM₂₀₀₀ est visé. La concentration en NAM est de 1,6 mol L⁻¹. Du trioxane est ajouté en tant qu'étalon interne pour les suivis cinétiques.

Une fois les réactifs introduits dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une arrivée d'argon et d'un septum, le milieu est désoxygéné par des cycles de congélation-décongélation suivi d'un bullage d'argon de 15 min. Le milieu est ensuite plongé dans un bain d'huile à 80 °C, ce qui correspond au début de la polymérisation. Pendant la réaction, des prélèvements peuvent être effectués via le septum. La polymérisation est arrêtée en plongeant le ballon dans un bain d'azote liquide. Le polymère est finalement précipité dans l'éther de pétrole puis séché sous pression réduite afin d'obtenir une poudre jaune.

Synthèse du monomère AOEMA

Le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (10,0 g, 76,8 mmol) et la triéthylamine (9,33 g, 92,2 mmol) sont dissous dans 100 mL de dichlorométhane (DCM) avant d'être refroidi à 0°C. Le chlorure d'acryloyle est alors ajouté goutte à goutte à la solution de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle. La solution devient rapidement jaunâtre avant de brunir. La réaction est laissée sous agitation 30 min à 0°C puis 45 min à température ambiante. De la saumure est ensuite ajoutée et les phases sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase organique est lavée trois fois avec la saumure, séchée sur

MgSO₄ puis filtrée. Une fois le dichlorométhane évaporé sous pression réduite, une solution brunâtre est obtenue.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1,92 (s, CH₃-C=CH₂); 4,38 (dd, CH₂-CH₂); 5,57 (t, CH₂=C); 5,82 (dd, CH₂=CH), 6,10 (s, CH₂=C); 6,13 (t, CH=CH₂)

Synthèse du Macromonomère :

Le PNAM obtenu précédemment est dissous dans du THF distillé à une concentration de 20% massique. Le milieu est placé sous atmosphère inerte d'argon. 3 eq d'AOEMA puis 1,5 eq d'hexylamine sont ajoutés au milieu. La réaction est laissée sous agitation durant la nuit. Le méthacrylate de PNAM est finalement purifié par reprecipitations successives dans l'éther de pétrole.

I.4. Synthèse de macroRAFT

Au cours de cette thèse des macroagents de différentes natures ont été synthétisés :

- poly(acide méthacrylique) : PAMA-CTPPA
- poly(acide acrylique) : PAA-CTPPA
- poly(*N*-acryloylmorpholine) : PNAM-CTPPA
- copolymères statistiques à base de NAM et de méthacrylate de PNAM : P(NAM-*co*-PNAMMA)-CTPPA
- copolymères statistiques à base de NAM et macromonomère de guluronane et de mannuronane (méthacrylate et acrylamide) : P(NAM-*co*-ManA)-CTPPA et P(NAM-*co*-GulA)-CTPPA

Dans chaque cas, des suivis cinétiques ont été préalablement réalisés afin de déterminer le temps auquel les polymérisations doivent être arrêtées. Les concentrations sont exprimées en mol par litre d'eau (ou de solvant).

I.4.1. PAMA-CTPPA, PAA-CTPPA, PNAM-CTPPA

Dans une expérience type, 149 mg de CTPPA ($2,29 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 15 mg d'ACPA ($2,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sont dissous dans 4 mL d'eau et 2 g d'AMA ($0,99 \text{ mol L}^{-1}$) dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant. 349 mg de 1,3,5-trioxane ($1,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) sont ajoutés comme référence interne dans le cas d'un suivi cinétique par RMN. 19,5 mL d'eau sont finalement ajoutés. Après désoxygénation par bullage d'azote pendant 30 min, le mélange réactionnel est plongé dans un bain d'huile à 80°C, ce qui correspond au temps zéro de la polymérisation. Des prélèvements réguliers sont effectués lorsqu'un suivi cinétique est réalisé. La conversion en monomère est déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans le D_2O par intégration relative des protons du 1,3,5-trioxane et des protons vinyliques du monomère. La masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la dispersité ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) sont déterminées après méthylation par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF. La réaction est stoppée au temps choisi par refroidissement du mélange réactionnel dans un bain de glace.

Les synthèses des macroRAFTs PAA-CTPPA et PNAM-CTPPA ont été réalisés selon ce protocole mais à des températures ou concentration différentes.

I.4.2. P(NAM-co-PNAMMA)-CTPPA

Chaînes pendantes de PNAM à l'opposé de la fonction réactive

Dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant, 47 mg de CTPPA ($2,29 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), 4,8 mg d'ACPA ($3,76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sont dissous dans 1,5 mL d'eau et 0,650 g de NAM ($0,99 \text{ mol L}^{-1}$). 0,711 g de PNAMMA de 3500 g mol^{-1} (pureté massique 84%, $7,47 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) est introduit dans le réacteur. 67 mg de 1,3,5-trioxane ($1,65 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) sont ajoutés comme référence interne dans le cas d'un suivi cinétique par RMN. 3 mL d'eau sont finalement ajoutés. Après désoxygénation par bullage d'azote pendant 30 min, le mélange réactionnel est immergé dans un bain d'huile à 80 °C, ce qui correspond au temps zéro de la polymérisation. Des prélèvements réguliers sont effectués lorsqu'un suivi cinétique est réalisé. La conversion en monomère est déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans le D_2O par intégration relative des protons du 1,3,5-trioxane et des protons vinyliques du monomère. La masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la dispersité ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) sont déterminées après méthylation par CES dans le THF. La réaction est stoppée après 4h de réaction par refroidissement du ballon dans un bain de glace.

Chaînes pendantes de PNAM proche de la fonction réactive

Cette synthèse est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, un PNAM est obtenu par polymérisation RAFT en solution aqueuse.

Dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant, 56 mg de CTPPA ($4,73 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 6,0 mg d'ACPA ($4,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sont dissous dans 1,2 mL d'eau et 0,620 g de NAM ($0,99 \text{ mol L}^{-1}$). 3,1 mL d'eau sont finalement ajoutés. Après désoxygénation par bullage d'azote pendant 30 min, le mélange réactionnel est immergé dans un bain d'huile à 80 °C, ce qui correspond au temps zéro de la polymérisation. La réaction est stoppée après 1h30 de réaction par refroidissement du ballon dans un bain de glace. 0,58 g de cette solution est prélevée pour faire des analyses RMN et CES (THF).

A cette solution sont ensuite ajoutés 0,500 g de PNAM de 1400 g mol^{-1} (pureté massique 75%, $6,19 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 2 ml d'eau. Après désoxygénation par bullage d'azote pendant 30 min, le mélange réactionnel est immergé dans un bain d'huile à 80 °C, ce qui correspond au temps zéro de la polymérisation. La réaction est stoppée après 1h15 de réaction par refroidissement du ballon dans un bain de glace.

I.4.3. P(NAM-co-ManA)-CTPPA et P(NAM-co-GulA)-CTPPA

Expérience type : Dans un ballon bicol de 25 mL, équipé d'un réfrigérant, 81 mg de CTPPA ($3,63 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 8,3 mg of ACPA ($3,63 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sont dissous dans 1 mL d'eau et 1,1 g de NAM ($0,94 \text{ mol L}^{-1}$). 1,292 g de macromonomère de ManA₅Am préalablement dissous dans 4 mL d'eau sont introduits dans le réacteur ($3,63 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Enfin, 3 ml d'eau sont ajoutés au mélange. Après désoxygénation par bullage d'azote pendant 30 min, le mélange réactionnel est immergé dans un bain d'huile à 80°C, ce qui correspond au temps zéro de la polymérisation. La réaction est stoppée après 1h40 de réaction par refroidissement du ballon dans un bain de glace. La masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la dispersité ($D = M_w/M_n$) sont déterminées après méthylation par CES dans le THF.

I.5. Extension de chaîne du PAA avec du NAM

La polymérisation du NAM est conduite à 80°C dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant. 3,49 g de NAM sont ajoutés à la solution précédemment synthétisée de PAA-CTPPA

(A.1.4 p 7)($M_n = 4480 \text{ g mol}^{-1}$ and $D = 1,11$), et la quantité d'eau est ajustée de façon à ce que la concentration finale en NAM et en macroRAFT soient de $2,4 \text{ mol L}_{\text{eau}}^{-1}$ and $5,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}_{\text{eau}}^{-1}$, respectivement. 1 mL ($1,20 \text{ mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) de solution aqueuse d'ACPA (concentration = $3,4 \text{ mg mL}_{\text{eau}}^{-1}$, neutralisé par 3,5 équivalents molaires de NaHCO_3) est ajoutée au milieu réactionnel. Dans certains cas, le pH du milieu est ajusté avec NaOH 1M. Le milieu est purgé avec de l'azote durant 30 min. L'immersion du ballon dans le bain d'huile thermostaté à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ correspond au temps zéro de la polymérisation. La conversion en monomère est déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans le D_2O par intégration relative des protons du 1,3,5-trioxane et des protons vinyliques du monomère. La masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la dispersité ($D = M_w/M_n$) sont déterminées après méthylation par CES dans le THF.

I.6. Polymérisation de monomère hydrophobe en émulsion

La polymérisation du styrène est conduite à 80°C dans un ballon bicol de 25 mL équipé d'un réfrigérant. Dans une expérience type, 2,50 g de styrène sont ajoutés à la solution précédemment synthétisée de PAA-CTPPA (§ A.1.4 p 7) ($M_n = 4750 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1.06$) et la quantité d'eau est ajustée de façon à ce que la concentration finale en styrène et en macroRAFT soient de $2,4 \text{ mol L}_{\text{eau}}^{-1}$ and $5,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}_{\text{eau}}^{-1}$, respectivement. 1 mL ($1,20 \text{ mol L}_{\text{eau}}^{-1}$) d'une solution aqueuse d'ACPA (concentration = $3,4 \text{ mg mL}^{-1}$, neutralisé par 3,5 équivalents molaires de NaHCO_3) est ajoutée au mélange réactionnel. Dans certains cas, le pH du milieu est ajusté avec NaOH 1M. Le milieu est purgé avec de l'azote pendant 30 min. L'immersion du ballon dans un bain d'huile thermostaté à 80°C correspond au temps zéro de la polymérisation. Pour chaque expérience, des échantillons sont régulièrement prélevés pour suivre la conversion par gravimétrie. M_n , M_w et D sont déterminés après méthylation par CES dans le THF dans le cas des copolymères PAA-*b*-PS, PAMA-*b*-PS et PNAM-*b*-PS, et dans le DMF (TFA+LiBr) dans le cas des copolymères P(NAM-*co*-ManA) et P(NAM-*co*-GulA).

Pour la synthèse de copolymères triblocs, une semence PS a été préparée selon la procédure décrite ci-dessus.. Puis 3.08 g de ABu et 10mL d'eau ont été ajoutés au mélange, qui a été laissé sous agitation toute la nuit. La solution est purgée avec de l'azote pendant 30 min. Puis le ballon est immergé dans un bain d'huile thermostaté à $80 \text{ }^\circ\text{C}$

II. Techniques de caractérisation

II.1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Contrairement aux méthodes de chromatographie conventionnelles pour la séparation de molécules de faibles masses molaires, le phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais simplement sur la taille des macromolécules. En effet, suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer dans les pores du gel poreux rigide (phase stationnaire) dont sont remplies les colonnes. Ainsi les petites molécules sont davantage retenues que les grosses molécules d'où un temps de rétention plus long pour les premières que pour les secondes. En sortie de colonne, les détecteurs (viscosimètre, réfractomètre..) fournissent le nombre de macromolécule sortant de la colonne à un instant donné.

CES THF

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et les dispersités ($D = M_w/M_n$) des homopolymères PAA, PAMA, PNAM et des copolymères PAA-*b*-PS, PAMA-*b*-PS, PAMA-*b*-PABu, PAMA-*b*-PMMA, PNAM-*b*-PS, PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-ABu) et PAMA-*b*-PS-*b*-P(St-*co*-AMe) ont été déterminés par CES dans le THF. Les mesures ont été réalisées à 40 °C à un débit de 1 mL min⁻¹. Avant d'être analysés, le PAA et le PAMA ont été modifiés par méthylation des groupes acide carboxylique avec du triméthylsilyle diazométhane. Les polymères sont analysés à une concentration de 3 mg mL⁻¹ après filtration sur des membranes de 0,45 µm de taille de pores. La séparation est conduite à travers 3 colonnes de Malvern Instruments [T6000M General Mixed Org (300 × 8 mm)]. Le système (Viscotek TDA305) est équipé d'un réfractomètre ($\lambda = 670$ nm) et d'un détecteur UV. M_n et D sont calculées à partir d'échantillons standards de PS pour les homopolymères de PAA et PNAM, et les copolymères à base de PS et de PABu, et d'échantillons standards de PMMA pour le PMAA et les copolymères à base de PMMA.

Méthylation

Afin de pouvoir analyser les polymères par CES dans le THF, il est nécessaire de transformer les fonctions acide carboxylique présentes dans certains polymères en fonctions ester. Le produit utilisé est le triméthylsilyle diazométhane (TMS). L'échantillon à analyser est dissous dans un mélange

THF/eau. L'eau est nécessaire pour aider à solubiliser le polymère et sa proportion doit être d'autant plus importante que le nombre d'unités acide est grand. Dans le cas où les fonctions acide sont sous forme carboxylate, il est nécessaire d'ajouter une quantité suffisante d'une solution de HCl, de manière à retrouver les fonctions carboxylate sous leur forme protonée afin que la réaction de méthylation ait lieu. La solution jaune de TMS est ajoutée goutte-à-goutte dans le milieu réactionnel et un dégagement gazeux (N_2) se produit instantanément. La coloration jaune du milieu s'estompe alors peu à peu et il est alors nécessaire de rajouter du TMS jusqu'à ce que la coloration jaune persiste et que le dégagement gazeux ait disparu (signe que le TMS a été introduit en excès). La solution est ainsi laissée à agiter durant trois à quatre heures. La solution est ensuite laissée à évaporer sous hotte puis à l'étuve. Le polymère séché est directement dissous dans le THF pour être analysé par CES.

CES DMF (LiBr, avec ou sans TFA)

M_n et $D = M_w/M_n$ des copolymères à blocs à base d'alginate, de NAM et de styrène ont été déterminées par CES dans le DMF (avec LiBr à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Les mesures ont été réalisées à 50 °C à un débit de 1 mL min^{-1} . Les polymères sont analysés à une concentration de 3 mg mL^{-1} après filtration sur des membranes de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de taille de pores. La séparation est conduite à travers 3 colonnes de PSS GRAM ($7 \text{ }\mu\text{m}$, $300 \times 7,5 \text{ mm}$). Le système (semi-micro EcoSEC de TOSOH) est équipé d'un réfractomètre de type Bryce. M_n et D sont calculées à partir d'échantillons standards de PS.

Dans le cas de copolymères PAA-*b*-PNAM, de l'acide trifluoroacétique (TFA) a été ajouté dans l'éluant (DMF (LiBr)) afin de limiter les interactions des groupements acide carboxylique avec la colonne. M_n et D sont calculées à partir d'échantillons standards de PS.

CES aqueuse

M_n et D des PAA ont été également déterminées par CES aqueuse. Les mesures ont été réalisées à 22 °C à un débit de 1 mL min^{-1} avec une solution tampon (NaHCO_3 $0,05\text{M}$, NaNO_3 $0,1\text{M}$, NEt_3 $0,02 \text{ M}$, NaN_3 $0,03\% \text{ w/v}$) filtrée sur une membrane de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de taille de pores. Les polymères sont analysés à une concentration de 4 mg mL^{-1} après filtration sur des membranes de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de taille de pores. La séparation est conduite à travers 3 colonnes de PSS SUPREMA linear M ($300 \times 8 \text{ mm}$, taille des pores : $10 \text{ }\mu\text{m}$). Le système est composé d'une pompe Isochrom LC et d'un passeur d'échantillon 717 Plus (Waters). Un détecteur (Wyatt EOS) multiangle de diffusion de lumière (MALLS) est couplé en ligne avec un réfractomètre différentiel Wyatt Optilab T-rex ($\lambda = 658 \text{ nm}$).

Concernant l'analyse des copolymères à base d'alginate et de NAM, le même système a été utilisé. La séparation est conduite à travers deux colonnes de PL aquagel OH (PL aquagel OH mixed M 8 micro et PL aquagel OH mixed H 8 micro). Les mesures ont été réalisées à 22 °C à un débit de 0,5 mL min⁻¹ avec une solution tampon (NaNO₃ 0,1M, Na-EDTA 0,01M, NaN₃ 0,03% w/v) filtrée sur une membrane de 0,1 µm de taille de pores.

Les dn/dc suivants ont été utilisés : $(dn/dc)_{\text{mannuronane}} = 0,163$, $(dn/dc)_{\text{guluronane}} = 0,163$, $(dn/dc)_{\text{NAM}} = 0,172$, $(dn/dc)_{\text{dextrane}} = 0,147$. Pour les copolymères : $(dn/dc)_{1-co-2} = w_1(dn/dc)_1 + w_2(dn/dc)_2$ où w_1 et w_2 sont les fractions massiques des monomères 1 et 2.

II.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les expériences de RMN du proton ont été enregistrées à la fréquence de 300 MHz sur un spectromètre Bruker AC300. Les spectres RMN ¹H sont décrits de la façon suivante : déplacement chimique, multiplicité (s : singulet, d : doublet, t : triplet, m : multiplet), intégration. La RMN en solution dans différents solvants deutérés a été utilisée pour déterminer la structure de composés synthétisés (agent RAFT), ainsi que la conversion en monomère atteinte lors de la polymérisation et la pureté des macroRAFTs synthétisés.

L'expérience RMN du carbone a été enregistrée à la fréquence de 100.61 MHz sur un spectromètre Bruker Avance III 400. Le spectre RMN ¹³C a été réalisé à 333 K avec une sonde SEX de 10 mm, sélective au ¹³C équipée de bobine gradient-z. La température a été calibrée avec un tube contenant 80% d'éthylène glycol dans 20% de DMSO-d₆. Les polymères ont été analysés à 10% en masse dans un mélange D₂O/Na₂O (1 équivalent en fonction acide). Les déplacements chimiques sont donnés en référence au déplacement chimique du Tspd4 (2,2,3,3 acide triméthylsilyle-3-propionique d₄ sodique) $\delta_0 = -2.35$ ppm).

II.3. Détermination de la conversion des monomères

Par RMN du proton

Lors des polymérisations réalisées en solution (synthèse de macroRAFTs typiquement), les conversions molaires des monomères ont été déterminées par RMN ¹H en utilisant comme étalon

interne le trioxane. En suivant la diminution de l'intégrale des protons vinyliques du monomère à analyser par rapport à celle des protons du trioxane, entre le moment initial de la polymérisation (t_0 , pris au moment où le ballon est introduit dans le bain d'huile) et un moment t , il est possible de déterminer la conversion molaire du monomère. Par exemple, la conversion en AA dans D_2O a été obtenue en comparant les protons vinyliques de l'AA (5,80 ppm, 6,15 ppm et 6,69 ppm) et les protons du trioxane (5,21 ppm).

Par gravimétrie

La gravimétrie est une technique de choix pour déterminer la conversion des monomères volatils lors des polymérisations réalisées en milieu dispersé. Le principe de cette méthode repose sur le fait que certains monomères sont volatils contrairement au polymère. Une précaution est nécessaire lorsque d'autres composés non volatils sont présents. En pratique, une masse précisément pesée d'émulsion ou de solution (environ 0,5 g) est placée sous hotte à température ambiante puis dans une étuve à 80°C jusqu'à masse constante. La valeur de l'extrait sec (ES) permet d'accéder à la conversion en monomère (X) au moyen de la relation suivante :

$$X = \frac{\tau_{\text{polymère}}}{\tau_{\text{sol}}} = \frac{ES - \tau_{\text{NV}}}{\tau_{\text{sol}}}$$

où

| | |
|--|---|
| | X : conversion du monomère |
| | $\tau_{\text{polymère}}$: taux de polymère expérimental |
| | τ_{sol} : taux de polymère théorique à conversion totale (masse initiale de monomère/ masse totale) |
| | ES: extrait sec (proportion de produit solide dans le milieu) |
| | τ_{NV} : taux de composés non volatils (hors polymère) |

Conversion molaire globale

La conversion molaire globale est donnée par l'équation suivante :

$$X_n = \sum_i X_i n_i$$

où

| | |
|--|---|
| | X_n : conversion molaire globale |
| | X_i : conversion individuelle du monomère i |
| | n_i : fraction molaire du monomère i |

Conversion massique globale

La conversion molaire globale est donnée par l'équation suivante :

$$X_n = \sum_i X_i w_i$$

où | X_n : conversion massique globale
 | X_i : conversion individuelle du monomère i
 | w_i : fraction massique du monomère i

II.4. Microscopie

Microscopie électronique à transmission (MET)

Les latex à base de polystyrène ont été observés par microscopie électronique à transmission (MET) avec un microscope CM120 à 80 kV au Centre Technologique des Microstructures (CT μ , plateforme de l'université Lyon 1). Après dilution, les échantillons à analyser sont déposés à température ambiante sur une grille de cuivre recouverte d'une couche de carbone et d'une couche de formvar puis séchés à l'aide d'un papier absorbant. Le diamètre moyen en nombre des particules (D_n) ainsi que la dispersité du diamètre (D_w/D_n) ont été déterminés à l'aide du logiciel AnalySIS (Soft Imaging System).

Lorsque la température vitreuse des particules de polymère est inférieure à la température ambiante, comme dans le cas du PABu, les particules peuvent coalescer sur la grille au cours du dépôt et de l'observation. Dans ce cas, on a recours à la cryo-MET.

Cryo-microscopie électronique à transmission (Cryo-MET)

Cette technique consiste à congeler très rapidement un film mince de la suspension et à observer des particules figées à l'intérieur de la glace vitreuse à basse température (-180°C). Une goutte de la suspension est déposée à la surface d'une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous (NetMesh, Pelco) puis l'échantillon est congelé dans de l'éthane liquide à l'aide d'une station de travail Leica EM CPC (Leica Microsystems, Austria). La grille est ensuite placée sur un porte

échantillon Gatan 626 refroidi au préalable par de l'azote liquide, puis transférée dans le microscope. Les échantillons ont été observés à -180°C avec un microscope CM120 à 120 kV. D_n D_w/D_n ont été déterminés à l'aide du logiciel AnalySIS (Soft Imaging System).

II.5. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière permettent de déterminer le rayon hydrodynamique de nanoparticules dans un solvant. Le principe repose sur la mesure des fluctuations d'intensité de lumière diffusée en fonction du temps ; ces fluctuations résultent du mouvement brownien des objets. Les fluctuations rapides de l'intensité de diffusion sont attribuables à des petites particules qui se déplacent rapidement alors que les fluctuations lentes correspondent à des grosses particules. De la variation temporelle de l'intensité diffusée, l'appareil détermine une fonction d'auto-corrélation à partir de laquelle il est possible de remonter à un coefficient de diffusion. Une fois le coefficient de diffusion évalué, le rayon hydrodynamique des nanoparticules peut être calculé à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$R = -\frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Où

| |
|--|
| D: coefficient de diffusion |
| k_B : constante de Boltzmann |
| T: température |
| η : densité du solvant |
| R : rayon hydrodynamique de la particule |

Les mesures ont été réalisées sur l'appareil NanoZS de la société Malvern. Elles ont été effectuées à un angle de 90° à 20°C . En pratique, une goutte d'une solution colloïdale à 10% de taux de solide est diluée dans 2 mL d'eau distillée. L'indice de réfraction de l'eau est de 1,33 et sa viscosité est de 0,89 cP.

II.6. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La stabilité en milieu aqueux de l'extrémité trithiocarbonate d'un macroRAFT PAMA à pH = 3,5 et 8 a été étudié par analyse UV. Une solution aqueuse de PAMA-CTPPA ($M_n = 4315 \text{ g mol}^{-1}$, $c = 5.56 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) a été préparée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans une expérience de

polymérisation en émulsion. Le mélange a été ensuite immergé dans un bain d'huile à 80°C. Des prélèvements ont été faits régulièrement afin de suivre le signal UV du trithiocarbonate. L'analyse UV a été réalisée avec un spectrophotomètre UV/VIS (JASCO V-530) et des cellules de quartz. Les mesures ont été menées à une longueur d'onde de 310 nm (absorbance de la fonction thiocarbonyl thio) à une concentration de $8,3 \times 10^{-2}$ mmol L⁻¹. Le même protocole a été employé pour évaluer la stabilité de l'extrémité trithiocarbonate d'un macroRAFT PAA ($M_n = 4750$ g mol⁻¹, $c = 5,05 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) à pH = 2,5 et 8.

II.7. Spectroscopie d'émission de fluorescence

Les mesures de fluorescence d'une solution aqueuse de PAMA-CTPPA ont été réalisées avec un spectrofluoromètre FluoroMax 4 équipé d'une lampe 150 W Ozone-free Xenon arc (Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, France). L'objectif est d'évaluer la présence de domaines hydrophobes en fonction du pH. Le Nile Red est utilisé comme fluorochrome. Ses propriétés de fluorescence dépendent de la polarité du microenvironnement. Les solutions aqueuses de PAMA-CTPPA et Nile Red à différents pH ont été introduites dans une cellule de quartz de 1cm. La longueur d'excitation est de 532 nm et les spectres d'émission de fluorescence sont enregistrés de 580 à 800 nm. La largeur de la fente est de 2 nm. Une solution mère de Nile Red à $2,1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ a été préparée dans le méthanol. Des solutions de Nile Red à $2,1 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ à différents pH ont été préparées par dilution de la solution mère avec une solution de PAMA-CTPPA ($[PMAA-CTPPA] = 6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹_{eau}). Le pH a été ajusté avec une solution de NaOH 5 mM (pour pH 8) et les mesures de pH ont été réalisées avec un pH-mètre 211R équipé d'une microélectrode de 4 mm de diamètre (Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA).

Annexes

Sommaire

| | | |
|----------|---|------------|
| A | Analyse CES aqueuse des macroRAFTs à base d'alginate..... | 262 |
| A.1 | Copolymères P(NAM- <i>co</i> -ManA _x MA) et P(NAM- <i>co</i> -ManA _x Am) | 262 |
| A.2 | Copolymères P(NAM- <i>co</i> -GulA _x MA) et P(NAM- <i>co</i> -GulA _x Am) | 263 |
| B | Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-<i>co</i>-GulA₅Am) : Influence de la longueur du bloc hydrophobe | 263 |
| C | Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de dextrane .. | 266 |
| C.1 | Synthèse de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -DA)..... | 267 |
| C.2 | Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM- <i>co</i> -DA)..... | 268 |
| C.3 | Impact du dextrane non fonctionnalisé sur la morphologie | 271 |
| C.4 | Conclusion..... | 273 |

A Analyse CES aqueuse des macroRAFTs à base d'alginate

A.1 Copolymères P(NAM-co-ManA_xMA) et P(NAM-co-ManA_xAm)

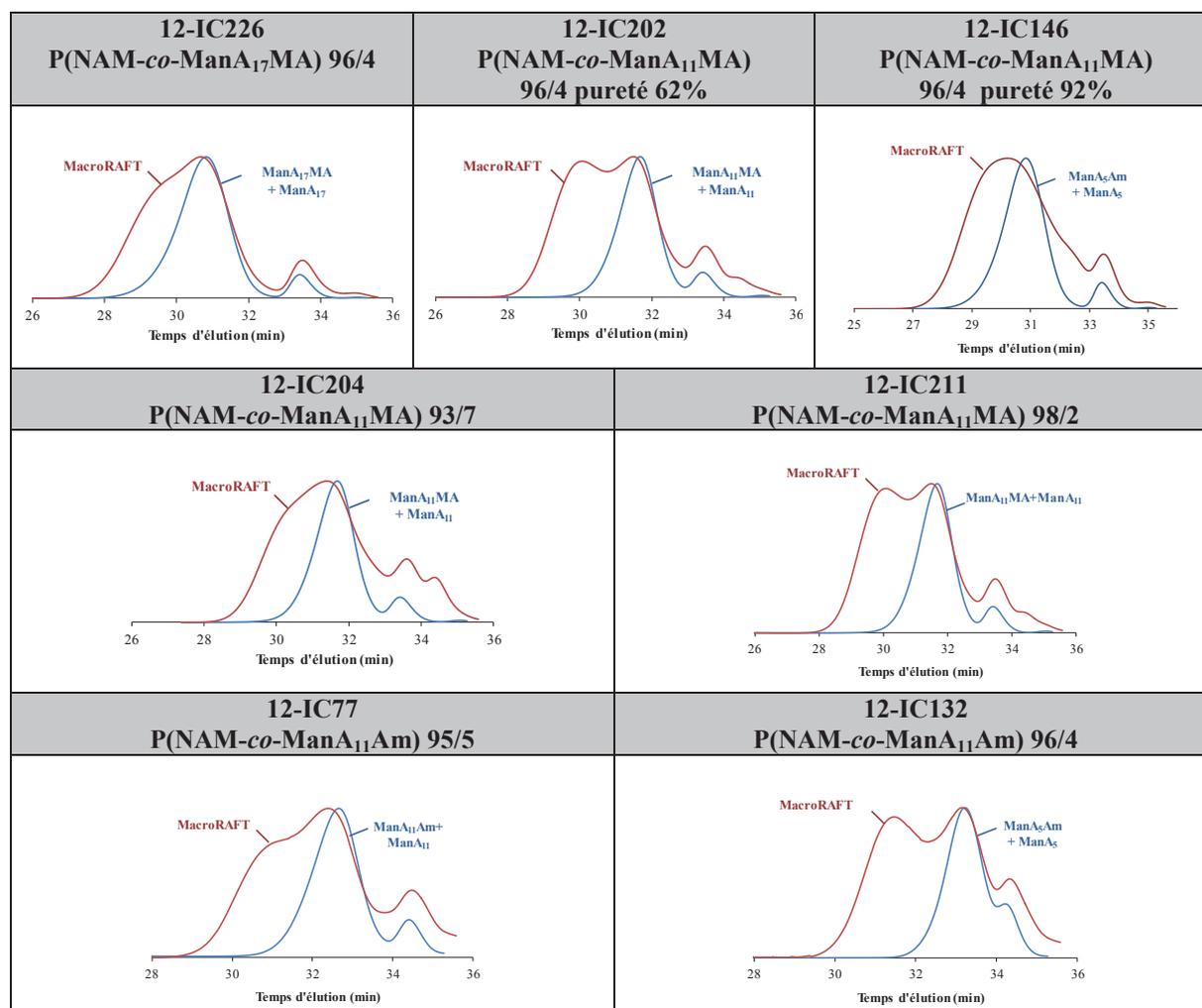


Figure A.1 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (dans l'eau) du macromonomère de mannuronane (de type méthacrylate(MA) ou acrylamide (Am)) et du copolymère poly(NAM-co-ManA_x)

A.2 Copolymères P(NAM-co-GulA_xMA) et P(NAM-co-GulA_xAm)

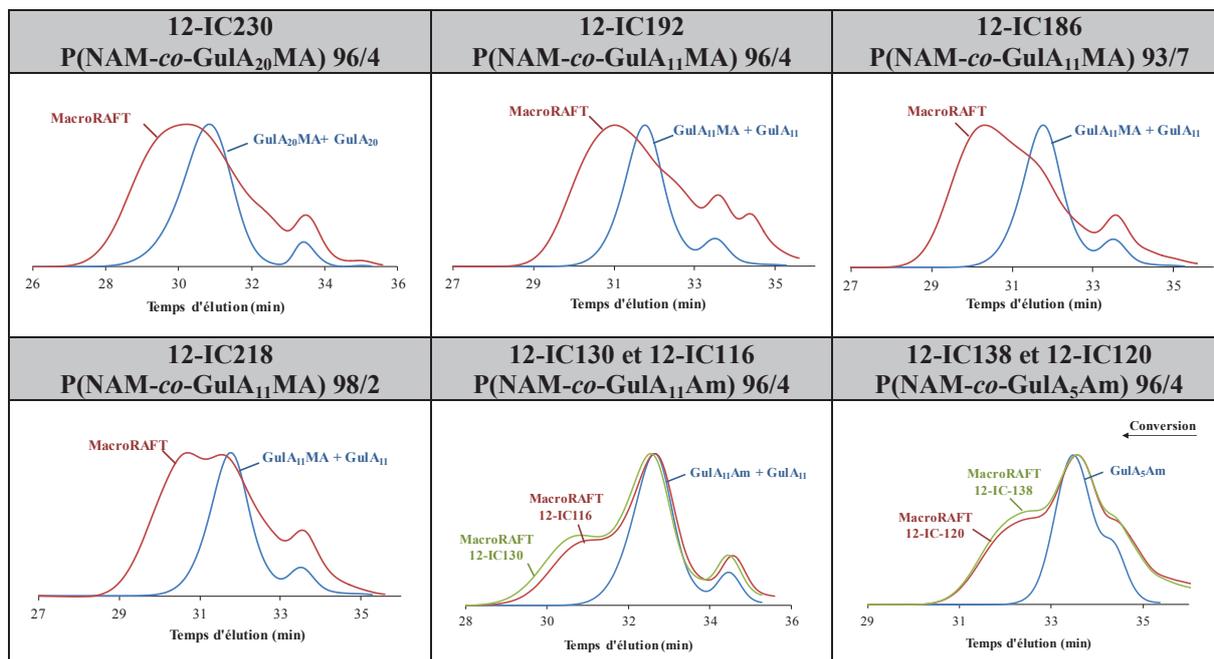


Figure A.2 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (dans l'eau) du macromonomère de guluronate (de type méthacrylate(MA) ou acrylamide (Am)) et du copolymère poly(NAM-co-GulA_x)

B Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-GulA₅Am) : Influence de la longueur du bloc hydrophobe

L'influence de la longueur du bloc hydrophobe sur la morphologie a également été étudiée avec des macroRAFTs à base de GulA₅Am. Deux copolymères P(NAM-co-GulA₅Am) de composition molaire théorique 97/3 ont été synthétisés dans les mêmes conditions que les copolymères P(NAM-co-GulA₁₁Am). La polymérisation du styrène en émulsion a été conduite à différentes concentrations en macroRAFT (Tableau B.1).

Tableau B.1: Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-co-GulA₅Am) de composition molaire théorique 93/7 ($M_{n,theo} = 5680 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$)

| Exp. ^a | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol ⁻¹) | M_n^c (g mol ⁻¹) | \mathcal{D}^c |
|-------------------|---------------|--------------------------|--------------|--|-----------------------------------|-----------------|
| 12-IC139 | 150 | 100 | 3 | 21300 | 21940 | 1,21 |
| 12-IC125 | 200 | 100 | 3 | 26500 | 28850 | 1,18 |
| 12-IC122 | 400 | 99 | 22 | 49480 | 40510 | 1,76 |
| 12-IC124 | 800 | 61 | 2,5 | 54480 | 20510 | 2,45 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}_{\text{eau}}$ de styrène. $[\text{macroRAFT}]/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ où $[\text{macroRAFT}]$ est déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. Le GulA₅Am de $M_n = 864 \text{ g mol}^{-1}$ est pur à 63%. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

Une fois de plus, l'impact du rapport [styrène]/[macroRAFT] sur la cinétique de polymérisation est démontré (Figure B.1). Plus ce rapport est élevé, plus la vitesse de polymérisation est lente. Le temps d'inhibition est identique dans l'ensemble des cas. Les conversions tendent vers 100% excepté lorsque le degré de polymérisation visé $DP_{n,theo}$ est de 800 car le latex a précipité. Le latex 12-IC122 ($DP_{n,theo} = 400$) présente également en fin de polymérisation une certaine instabilité.

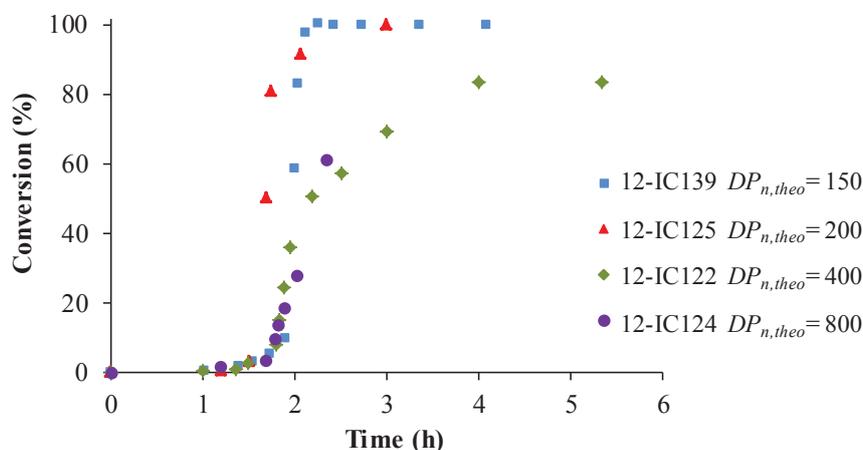


Figure B.1 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-GulA₅Am) de composition molaire théorique 93/7, pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$)

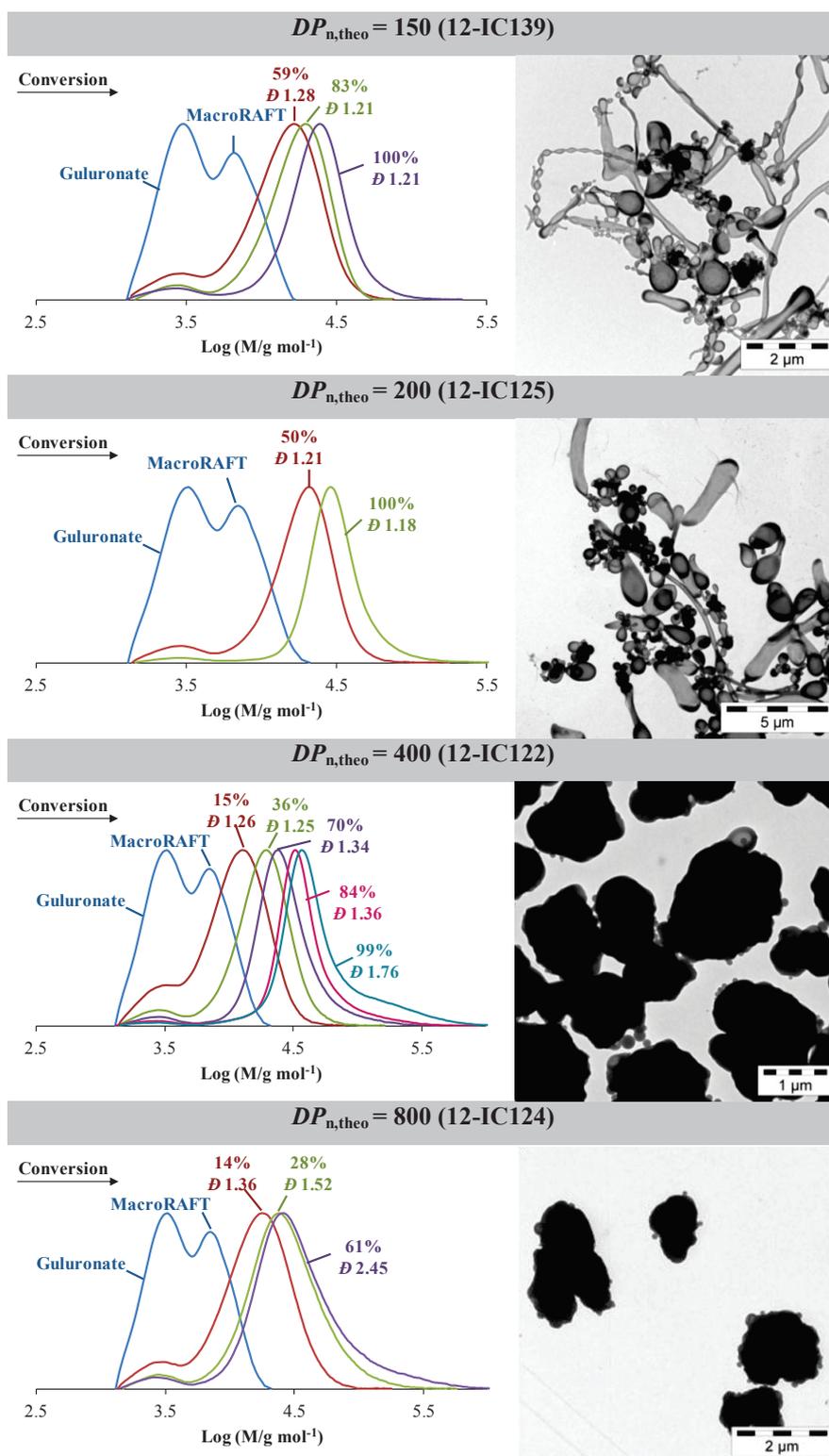


Figure B.2: Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF (LiBr et TFA)) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-Gul₅Am) de composition molaire théorique 93/7, pour différents rapports [styrène] / [macroRAFT] (différents DP_n), à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Les analyses CES des copolymères à blocs ont révélé une perte de contrôle des masses molaires avec l'augmentation du $DP_{n,theo}$ (Figure B.2). Pour de faibles $DP_{n,theo}$ (150 et 200), les masses molaires sont contrôlées et les distributions des masses molaires sont étroites ($D = 1,2$). A partir du $DP_{n,theo} = 400$, les pics s'élargissent en raison de la formation de chaînes de hautes masses molaires. La situation devient plus dramatique lorsque le $DP_{n,theo}$ est augmenté à 800. Seuls les latex 12-IC-139 ($DP_{n,theo} = 150$) et 12-IC125 ($DP_{n,theo} = 200$) sont stables. Des morphologies très variées ont été observées en microscopie pour le latex 12-IC-139 ($DP_{n,theo} = 150$) (Figure B.). Comme il a été vu précédemment (§IV.5.2.5), l'augmentation de la longueur du bloc hydrophobe provoque un changement de morphologie et favorise la formation de vésicules. Cependant, il existe une taille limite à partir de laquelle les vésicules s'agrègent et le latex devient instable.

Dans les deux séries d'expériences (GulA₁₁Am (§IV.5.2.5), et GulA₅Am), une évolution des morphologies a été observée avec l'augmentation du DP visé comme dans l'étude avec le mannuronane (§IV.4.2.6). Les vésicules sont formées très rapidement pour de faibles longueurs de bloc PS. La série d'expériences menées avec un macroRAFT P(NAM-*co*-GulA₁₁Am) a montré que le latex devenait instable à partir du $DP_{n,theo} = 800$. Or, dans le cas présent le latex est instable dès le $DP_{n,theo} = 400$. Le macroRAFT possédant des chaînons courts est donc moins bon stabilisant.

C Synthèse de nano-objets stabilisés par des copolymères hydrophiles à base de dextrane

Une étude similaire à celles menées avec des macroRAFTs P(NAM-*co*-ManA_xAm) et P(NAM-*co*-GulA_xAm) a été réalisée avec des macroRAFTs à base de NAM et d'acrylamide de dextrane (DA). Le dextrane est un polysaccharide non chargé (Schéma C.1) couramment utilisé en laboratoire. Ces propriétés physicochimiques sont différentes de celles des alginates. L'objectif de cette partie est de mieux comprendre l'impact des alginates sur la formation de morphologie non sphérique. Peut-on obtenir des morphologies similaires dans les mêmes conditions de synthèse avec un polysaccharide neutre ?

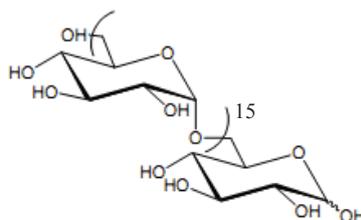


Schéma C.1 : Structure chimique du dextrane

L'acrylamide de dextrane a été obtenu par fonctionnalisation de dextrane commercial. Cette étape du projet a été réalisée par l'équipe partenaire du CERMAV. A partir de ces macromonomères, des copolymères P(NAM-*co*-DA) ont été dans un premier temps synthétisés par polymérisation RAFT dans l'eau. Puis ils ont été utilisés comme macroRAFT dans la polymérisation en émulsion du styrène.

C.1 Synthèse de macroRAFTs P(NAM-*co*-DA)

Le protocole établi pour la synthèse de P(NAM-*co*-ManA_xAm) et P(NAM-*co*-GulA_xAm) a été appliqué à la copolymérisation de la NAM avec l'acrylamide de dextrane. Celui utilisé dans cette expérience comporte 16 unités de répétition pour une masse molaire moyenne en nombre de 2660 g mol⁻¹. La pureté massique est seulement de 46% car il n'a pas été possible de séparer le macromonomère du dextrane de départ. La synthèse du copolymère a ainsi été conduite dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA. La composition molaire visée du copolymère est de 96% en NAM et de 4% en DA (Tableau C.1). La copolymérisation a été suivie par RMN ¹H et par CES aqueuse.

Tableau C.1 : Conditions expérimentales de la copolymérisation du DA avec la NAM dans l'eau à 80 °C en présence de l'agent RAFT CTPPA et de l'amorceur ACPA.

| Exp. | M_n DA/ pureté | NAM (mol L _{eau} ⁻¹) | DA (mol L _{eau} ⁻¹) | NAM/DA (% mol) | [NAM+DA]/ [CTPPA] | [CTPPA] /[ACPA] |
|----------|---------------------|--|---|-------------------|----------------------|--------------------|
| 12-IC145 | 2660 / 46 | 1,0 | $6,2 \times 10^{-2}$ | 94/6 | 43,5 | 10 |

Après une période d'inhibition d'environ 40 min, la polymérisation est relativement rapide et une conversion complète est atteinte en moins de 3h (Figure C.1.a). Les conversions individuelles en NAM et DA sont quasi-identiques.

Il est difficile de se prononcer sur le contrôle des masses molaires. Sur le chromatogramme le dextrane non fonctionnalisé masque une partie du pic (Figure C.1.b). Néanmoins un déplacement du pic vers les hautes masses molaires est observé.

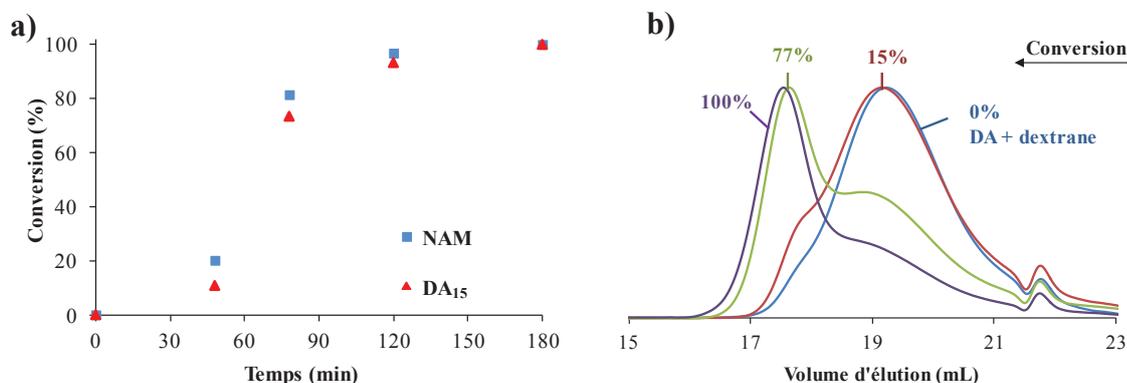


Figure C.1 : Synthèse d'un copolymère poly(NAM-*co*-DA) de composition molaire théorique 94/6 (11-IC145). $[NAM] = 1 \text{ mol L}^{-1}$. $[NAM+DA]/[CTPPA] = 43,5$, $[CTPPA]/[ACPA] = 10$ à $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (a) Evolution de la conversion en fonction du temps. (b) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique (CES aqueuse).

L'acrylamide de dextrane est bien incorporé dans les chaînes de PNAM. Les conversions en NAM et DA sont quantitatives. L'hypothèse est faite que la polymérisation est contrôlée. Au regard de la cinétique et de la réactivité des monomères, le copolymère formé est statistique.

C.2 Synthèse de nano-objets à l'aide de macroRAFTs P(NAM-*co*-DA)

Des copolymères de P(NAM-*co*-DA) de composition molaire théorique 94/6 et de masses molaires théoriques de 8240 g mol^{-1} ont été formés d'après l'étude précédente et utilisés directement comme macroRAFT pour la polymérisation du styrène dans l'eau. Pour chaque synthèse de macroRAFT, un lot différent d'acrylamide de dextrane a été employé. Ces lots n'ont pas la même pureté massique, celle-ci variant de 30% à 50%. Néanmoins, les chromatogrammes des trois macroRAFTs sont bien superposables, la masse au pic est identique (Figure C.2). La synthèse est donc reproductible. A partir de ces macroRAFTs trois polymérisations ont été conduites pour différents rapports $[\text{styrène}]/[\text{macroRAFT}]$ (c.à.d. différents $DP_{n,\text{theo}}$) (Tableau C.2). La concentration en macroRAFT a été calculée à partir de la concentration en agent RAFT de départ, l'hypothèse étant faite que toutes les molécules d'agent RAFT ont réagi.

Tableau C.2 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(NAM-*co*-DA) de composition molaire théorique 94/6 ($M_{n,theo} = 8240 \text{ g mol}^{-1}$) pour différents rapport [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$).

| Exp. ^a | MacroRAFT / pureté DA (%) | $DP_{n,theo}$ | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n,theo}$ (g mol^{-1}) | M_n^c (g mol^{-1}) | \bar{D}^c |
|-------------------|---------------------------|---------------|-----------------------|-----------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| 12-IC07 | 12-IC04/36 | 200 | 100 | 3,5 | 29070 | 23670 | 1,51 |
| 12-IC03 | 12-IC01/50 | 400 | 93 | 6 | 49600 | 29290 | 3,29 |
| 12-IC05 | 12-IC06/46 | 800 | 88 | 6 | 91560 | 60990 | 4,07 |

^a Toutes les expériences ont été menées avec $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ eau de styrène. $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}] = 5$, $[\text{NaHCO}_3]/[\text{ACPA}] = 3,5$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ où $[\text{macroRAFT}]_0$ est déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \bar{D} ont été obtenus par CES dans le DMF (LiBr) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS.

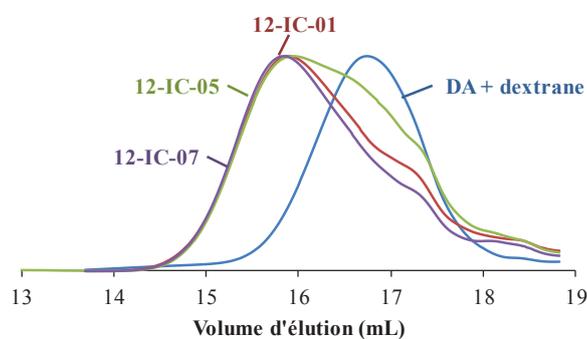


Figure C.2 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (dans l'eau) d'un macromonomère de DA et des copolymères P(NAM-*co*-DA) de composition théorique 94/6 issus de la copolymérisation du NAM avec des DA de pureté différente : 12-IC01 (DA pureté 50%), 12-IC05 (DA pureté 46%) et 12-IC07 (DA pureté 50%).

Les cinétiques de polymérisation sont différentes (Figure C.3). Plus le rapport [styrène]/[macroRAFT] est élevé, plus la polymérisation est lente. Les périodes d'inhibition sont cependant identiques. En outre, aux premiers instants de la polymérisation les courbes sont parfaitement superposables. Les profils cinétiques des expériences 12-IC07 ($DP_{n,theo} = 200$) et 12-IC03 ($DP_{n,theo} = 400$) sont semblables excepté en fin de polymérisation. La conversion est quantitative pour $DP_{n,theo} = 200$ alors qu'elle plafonne à 94% dans l'expérience pour laquelle $DP_{n,theo} = 400$. Pour le $DP_{n,theo} = 800$, un changement de vitesse est observé aux alentours de 30% de conversion. Après 5h de polymérisation, la conversion n'est que de 88%.

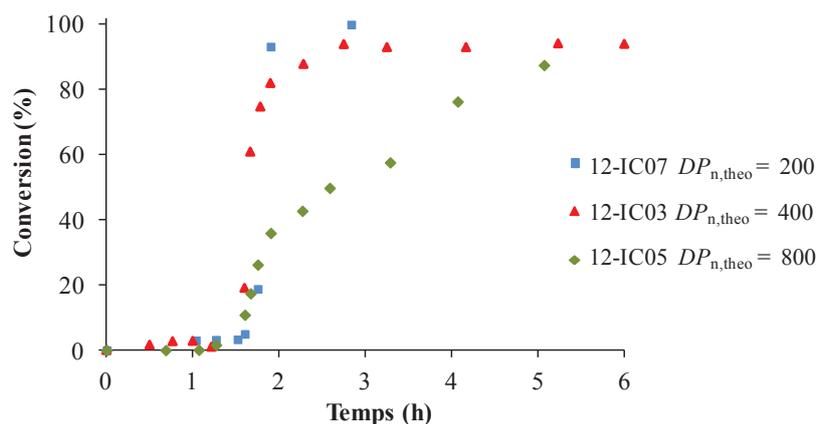


Figure C.3: Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-co-DA) de composition molaire théorique 94/6, pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents $DP_{n,theo}$) à 80 °C et amorcée par l'ACPA

De même, des différences sont observées au niveau du contrôle des masses molaires (Figure C.4). Plus le DP visé est élevé, plus les distributions en masses sont larges. En d'autres termes, le contrôle de la polymérisation diminue lorsqu'on augmente la longueur du bloc hydrophobe. Dans les trois cas, le macroRAFT est consommé dans sa quasi-totalité. La polymérisation 12-IC07 ($DP_{n,theo} = 200$) est contrôlée. La dispersité est de 1,51. L'augmentation du DP_n du bloc hydrophobe provoque la formation d'une seconde population de chaînes de masses molaires plus élevées. Celle-ci apparaît à des conversions supérieures à 61% et 30% respectivement pour les DP visés de 400 et 800. Cela signifie qu'il existe une masse molaire critique du bloc PS à partir de laquelle le contrôle est perdu.

Les analyses MET révèlent des morphologies différentes (Figure C.4). Le latex 12-IC07 ($DP_{n,theo} = 200$) est essentiellement constitué de fibres. Des vésicules sont uniquement observées pour le latex ($DP_{n,theo} = 400$). Le latex 12-05 ($DP_{n,theo} = 800$) est un mélange d'agrégats de vésicules et de particules. Ces observations sont parfaitement cohérentes avec ce qui a été obtenu précédemment avec des macroRAFTs à base de mannuronane et guluronane (§ IV.4.2.6 et § IV.5.2.5). L'augmentation du bloc hydrophobe entraîne un changement de morphologies de fibres à vésicules et la formation de chaînes de très longues masses molaires.

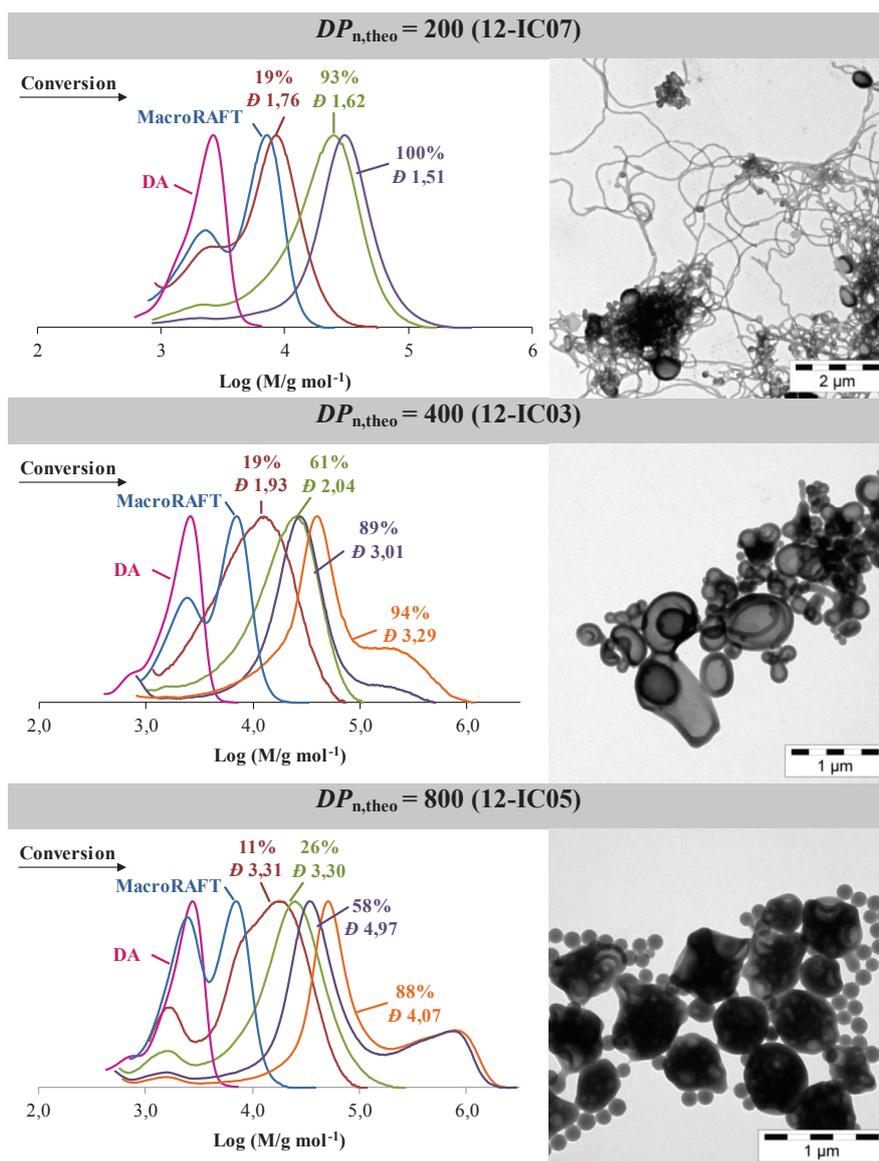


Figure C.4 : Tracés des chromatogrammes en fonction de la conversion (CES DMF (LiBr)) et clichés MET des latex finaux obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(NAM-*co*-DA) de composition théorique 94/6, pour différents rapports [styrène]/[macroRAFT] (différents DP_n), à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

C.3 Impact du dextrane non fonctionnalisé sur la morphologie

Les polymérisations en émulsion ont toutes été menées en présence de dextrane non fonctionnalisé. Pour connaître l'impact de ce dextrane sur la morphologie des particules, trois expériences supplémentaires ont été conduites (Tableau C.3). Dans la première expérience, un macroRAFT PNAM de $DP_n = 26$ a été utilisé. Dans la seconde, du dextrane non fonctionnalisé a été ajouté en plus du macroRAFT PNAM. Enfin, dans la dernière expérience, le copolymère P(NAM-*co*-DA) a été utilisé comme macroRAFT. Il est à noter que la quantité de dextrane libre introduite dans la seconde

polymérisation est égale à la quantité de dextrane non fonctionnalisé présent dans la troisième expérience. Le macroRAFT PNAM synthétisé contient théoriquement autant d'unités NAM que le copolymère P(NAM-*co*-DA). Le rapport [styrène]/[macroRAFT] a été fixé à 400.

Tableau C.3 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour les polymérisations du styrène en émulsion en présence de macroRAFT PNAM, de macroRAFT PNAM et de dextrane non fonctionnalisé, de macroRAFT P(NAM-*co*-DA).

| Exp. ^a | Composition | Conv ^b (%) | Temps (h) | $M_{n, \text{theo}}$ | M_n^c | \mathcal{D}^c |
|-------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------|---------|-----------------|
| 11-IC127 | PNAM | 100 | 2 | 45660 | 30800 | 1,22 |
| 12-IC11 | PNAM+dextrane | 100 | 2 | 45660 | 34860 | 1,43 |
| 12-IC03 | P(NAM- <i>co</i> -DA) ^d | 93 | 6 | 49600 | 29290 | 3,29 |

^a Toutes les expériences ont menées avec 2,4 g L⁻¹_{eau} de styrène. [styrène]/[macroRAFT] = 400, [macroRAFT]/[ACPA] = 5, [NaHCO₃]/[ACPA] = 3,5, T = 80 °C où [macroRAFT] est déterminée à partir de la concentration initiale en agent RAFT. ^b La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^c M_n et \mathcal{D} ont été obtenues par CES dans le DMF (LiBr) à l'aide d'une calibration conventionnelle réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Le DA est pur à 50%.

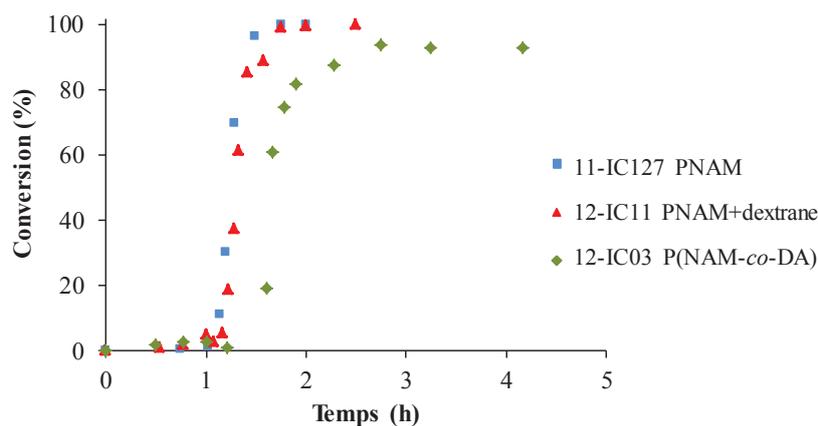


Figure C.5 : Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence des macroRAFTs PNAM seul, PNAM et du dextrane non fonctionnalisé et P(NAM-*co*-DA) à 80 °C et amorcée par l'ACPA.

Un premier constat peut être fait sur la cinétique de polymérisation (Figure C.5). Les profils cinétiques des expériences 11-IC127 et 12-IC11 sont quasi-identiques. Le dextrane résiduel n'a donc pas d'impact sur la cinétique de polymérisation. Les masses molaires obtenues par CES THF montrent que la polymérisation est contrôlée lorsqu'un macroRAFT PNAM est utilisé, en présence ou non de dextrane non fonctionnalisé (Tableau C.3). L'incorporation de motifs dextrane dans la chaîne hydrophile entraîne une perte de contrôle des masses molaires ($\mathcal{D} = 3,29$) (Figure C.6). Précédemment nous avons vu que des vésicules étaient formées en présence de ce macroRAFT (Figure C.4). L'utilisation du macroRAFT PNAM permet d'obtenir des nanoparticules monodisperses en taille de 48 nm de diamètres ($D_w/D_n = 1,02$) (Figure C.6). L'ajout de dextrane libre dans ce système conduit

également à la formation de nanoparticules mais de diamètres plus élevés ($D_n = 68$ nm). Le dextrane doit donc être incorporé dans la chaîne de macroRAFT pour avoir un impact sur la morphologie. Néanmoins, il semblerait que le dextrane libre ait un effet sur la nucléation et/ou la stabilisation. Le nombre de particules formées est moins élevé en présence de dextrane libre. Ceci est cohérent avec les observations faites avec les alginates.

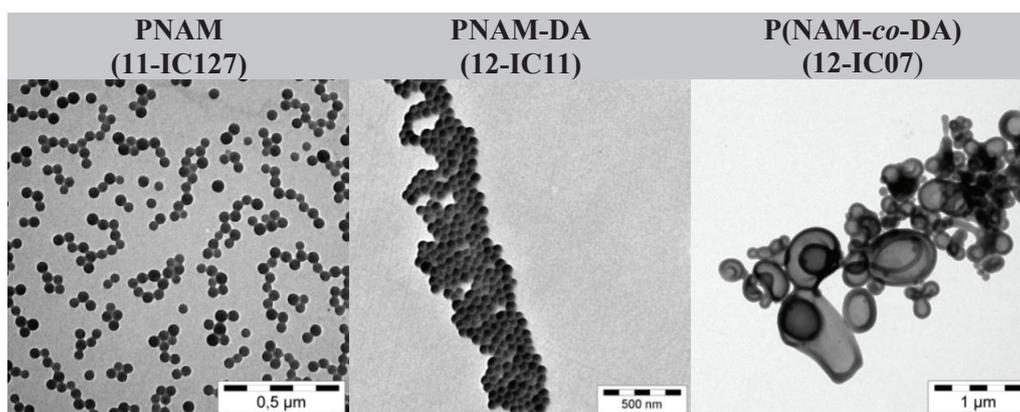


Figure C.6 : Polymérisation du styrène en émulsion en présence des macroRAFTs PNAM seul, PNAM et du dextrane non fonctionnalisé et P(NAM-*co*-DA) à 80 °C et amorcée par l'ACPA. Clichés MET des latex finaux 11-IC127 (PNAM), 12-IC11 (PNAM et dextrane non fonctionnalisé) et 12-IC-07 (P(NAM-*co*-DA))

C.4 Conclusion

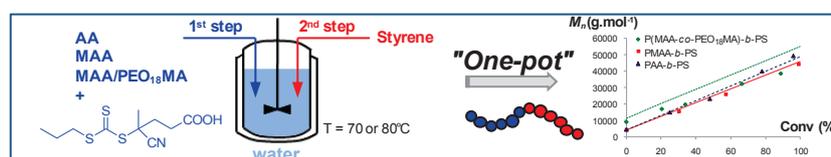
Le procédé one-pot a pu être appliqué à des copolymères hydrophiles à base de dextrane. Des copolymères de P(NAM-*co*-DA) ont été obtenus dans l'eau par polymérisation RAFT et directement employés comme macroRAFT dans la polymérisation en émulsion du styrène. Les macroRAFTs de P(NAM-*co*-DA) conduisent, comme les macroRAFTs à base d'oligoalginates, à la formation de morphologies non sphériques. L'augmentation du DP_n du bloc hydrophobe provoque également un changement de morphologies. Néanmoins, sur les clichés MET, les morphologies semblent être plus homogènes que pour les objets à base d'alginate. Par exemple, des fibres ont pu être produites en présence de très peu de particules sphériques ou vésicules. Le contrôle des masses molaires est aussi faible qu'en présence de P(NAM-*co*-Man $_x$ Am) ou P(NAM-*co*-Gul $_x$ Am). La nature du polysaccharide, neutre ou chargé, ne semble donc pas être un paramètre décisif dans la formation de ces nano-objets. Un autre point fort de cette étude est la détermination de l'impact du dextrane non fonctionnalisé, libre dans le milieu, sur la morphologie. Si le dextrane n'est pas incorporé dans les chaînes de macroRAFT, son impact est quasi-nul sur la morphologie.

Publications

- **Amphiphilic block copolymers from a direct and one-pot RAFT synthesis in water**

Chaduc, I.; Zhang, W.; Rieger, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, 1270-1276.

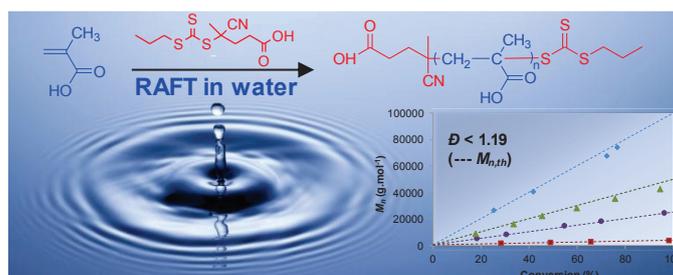
The syntheses of amphiphilic block copolymers are successfully performed in water by chain extension of hydrophilic macromolecules with styrene at 80 °C. The employed strategy is a one-pot procedure in which poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) or poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate) macroRAFTs are first formed in water using 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoic acid (CTPPA) as a chain transfer agent. The resulting macroRAFTs are then directly used without further purification for the RAFT polymerization of styrene in water in the same reactor. This simple and straightforward strategy leads to a very good control of the resulting amphiphilic block copolymers.



- **RAFT polymerization of methacrylic acid in water**

Chaduc, I.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, 45, 1241-1247.

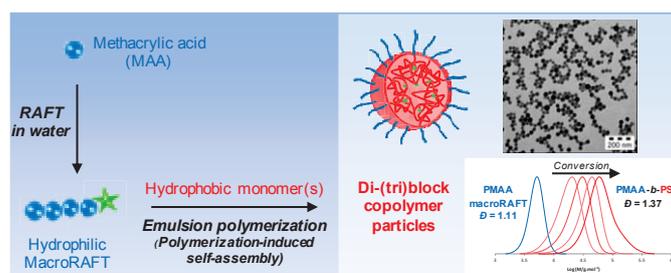
Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methacrylic acid was successfully performed in water in the presence of a trithiocarbonate, the 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoic acid (CTPPA), as a RAFT agent. Several parameters such as the temperature, the concentration, the pH, the targeted polymerization degree and the initiator concentration were studied. For pH value below the pK_a of MAA, well-defined PMAA chains with different molar mass up to 92 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ exhibiting low dispersity ($D < 1.19$) were obtained under a broad range of synthetic conditions.



- **Batch emulsion polymerization mediated by poly(methacrylic acid) macroRAFT agents: one-pot synthesis of self-stabilized particles**

Chaduc, I.; Girod, M.; Antoine, R.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* 2012, 45, 5881-5893.

The present paper describes the successful synthesis of self-stabilized particles composed of amphiphilic block copolymers based on poly(methacrylic acid) (PMAA) obtained by polymerization-induced self-assembly. First, controlled radical polymerization of MAA is performed in water using the RAFT process by taking advantage of our recent results [Chaduc et al *Macromolecules* 2012, 45, 1241-1247]. The so-formed hydrophilic macroRAFT agents are then chain-extended *in situ* with a hydrophobic monomer to form amphiphilic block copolymer chains of controlled molar mass that self-assemble into stable nanoparticles. Various parameters such as the pH, the molar mass and the concentration of the PMAA segments or the nature of the hydrophobic block have been investigated.

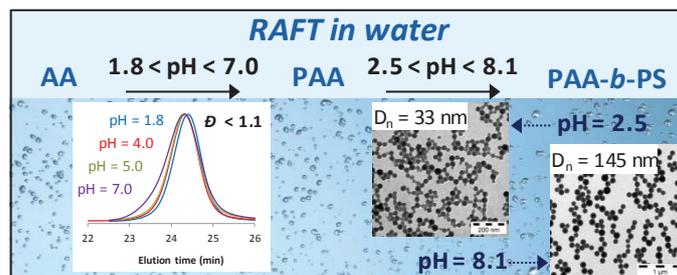


- **Effect of the pH on the RAFT polymerization of acrylic acid in water. Application to the synthesis of poly(acrylic acid)-stabilized polystyrene particles by RAFT emulsion polymerization**

Chaduc, I.; Crepet, A. s.; Boyron, O.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* 2013, 46, 6013-6023

The reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of acrylic acid (AA) in water was studied in detail at different pHs using 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoic acid (CTPPA) as a controlling agent and 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA) as an initiator. Well-defined hydrophilic macromolecular RAFT agents (PAA-CTPPA) were obtained and further used directly in water for the polymerization of styrene. The corresponding polymerization-induced self-assembly (PISA) process was evaluated at different pHs and it was shown that working in acidic conditions (pH = 2.5) led to well-defined amphiphilic block copolymer particles ($\bar{D} < 1.4$) of small

size (below 50 nm). When the pH increased, the control over the growth of the polystyrene block was gradually lost. Chain extension experiments of PAA-CTPPA with N-acryloylmorpholine (NAM), a hydrosoluble and non-pH sensitive monomer, performed at different pHs showed that the very first addition-fragmentation steps that occurred in water were impeded when PAA was ionized leading to partial consumption of PAA-CTPPA and thus to PS molar masses higher than expected. Varying PAA-CTPPA concentration at pH = 2.5 led in all cases to stable particles composed of well-defined block copolymers with PS segments of different molar masses.



- **Highly Charging of Micellar Nanoparticles in Electrospray Ionization**

Doussineau, T.; Santacreu, M.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Zhang, W.; Chaduc, I.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *ChemPhysChem* 2013, 14, 603-609.

Monodisperse spherical nanometer size amphiphilic block copolymer nanoparticles from ~65 nm to ~150 nm diameter, corresponding to molecular weight ranging from megadalton to gigadalton, were synthesized. Intact highly charged ions from these micellar spherical nanoparticles were generated by electrospray ionization. The coupling with charge detection mass spectrometry permitted to get insight into the charging capacity of the nanoparticles. The charge of micellar nanoparticles was compared to the Rayleigh's limiting charge. An average ratio of 0.7-0.75 was observed for the micellar macroions supporting the charge residue mechanism, where the number of charges available to the micellar macroion is limited by the number of charges on the nanodroplet containing the ion before total evaporation. An important result obtained in this study is the possibility of "supercharging" micellar nanoparticles in the negative mode by adding organic bases (in particular piperidine) to water/methanol solutions.

