

N° d'ordre : 2738

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Céline CHEVALIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **CHIMIE des POLYMERES**

**POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR LES
NITROXYDES :
APPLICABILITE ET DEVELOPPEMENTS NOUVEAUX**

Soutenu le 17 Novembre 2003

Après avis de :

M.H.Fischer	Professeur, Physikalisch-Chemisches Institut des Universität Zurich	Rapporteur
M.B.Klumperman	Professeur, Eindhoven University of Technology	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.E.Papon	Professeur, Université Bordeaux -I	Président
M.H.Fischer	Professeur, Physikalisch-Chemisches Institut des Universität Zurich	Rapporteur
M.B.Klumperman	Professeur, Eindhoven University of Technology	Rapporteur
M.O.Guerret	Ingénieur, Atofina	Examineur
M.Y.Gnanou	Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux -I	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) situé dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux (ENSCPB), en collaboration avec la société ATOFINA.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Yves Gnanou, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et le remercie très vivement pour toutes les rencontres qui s'en sont suivies. Je tiens également à le remercier pour avoir suivi avec attention ce travail pendant ces trois années. Son enthousiasme et ses nombreuses idées ont contribué à l'avancement de cette thèse.

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur Eric Papon, Professeur de l'Université Bordeaux-I, d'avoir bien voulu présider le jury de thèse. Je tiens également à remercier les rapporteurs de ce travail, Monsieur Hanns Fischer, Professeur de l'Université de Zürich, et Monsieur Bert Klumperman, Professeur de l'Université d'Eindhoven, pour avoir accepté de juger méthodiquement ce mémoire et pour y avoir apporté des remarques pertinentes.

La société ATOFINA a suivi avec intérêt l'évolution de ces travaux. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Olivier GUERRET du Groupe de Recherches de Lacq pour ses nombreuses idées qui ont rendu nos réunions de travail fructueuses. Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du GRL et en particulier à Mesdames Rosangela PIRRI et Stéphanie MAGNET ainsi qu'à Véronique, Pascale, Jean-Paul, Nathalie, Céline, ... (je n'ai plus tous les prénoms en tête, veuillez m'en excuser !) pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein de leur laboratoire lors de mes sessions PREDICI !

Je remercie également Christelle ABSALON pour nos longues discussions sur mes spectres MALDI-TOF. Sa disponibilité et son enthousiasme ont grandement contribué à ce travail.

Enfin, de nombreuses personnes ont également participé de près ou de loin à la bonne réalisation de ce travail et je tiens vivement à les remercier : Mimi pour la bonne marche de la GPC, Michel pour son aide précieuse en RMN (surtout quand ça ne marche pas...), Daniel, pour ses cours en RAFT/MADIX, Manu pour son aide en DSC, Sophie et Eric pour nos discussions quotidiennes au coin café, Corinne pour sa bonne humeur, Nicole et Nadine, pour leurs coups de main de dernières

minutes toujours appréciables, Annick que j'ai initiée à la PRC, ainsi que tous les membres du LCPO.

Mes remerciements vont bien évidemment aux étudiants qui m'ont entourée au laboratoire (ou en dehors) tout au long de ces trois années : Alex, avec qui je garderai d'excellents souvenirs de paillasse (et autres) et à qui je dois beaucoup pour m'avoir formée à la PRC (encore merci pour la surprise !), Estelle&Gigi pour nos voyages légendaires (à quand le prochain ?), Sophie pour m'avoir tout légué (et toujours partante pour une soirée !), Arnaud toujours le cœur sur la main, Miriam, Fabiano et Janaina, pour leur joie de vie brésilienne, Delphine ma colloc de bureau pendant 3 ans, Rachid pour ses gâteaux au chocolat, Sijian pour m'avoir fait découvrir la chine au LCPO, Cédric et ses petites histoires sur le net, Thomas et Pierre que j'ai toujours fait attendre à 11h45, Patrick pour ses conseils en matière de pétanque, la fondation Bergeot (Claude et Stéphanie Cool) pour votre accueil (il y a maintenant longtemps !) si chaleureux, Jérôme pour nos discussions à refaire le monde, Larissa pour ses chocolats russes, Cyrille et son humour cinglant, Claire pour nos moments partagés à la danse africaine, Christophe B. et ses petits services au labo, Julien et Isabelle les meilleurs connaisseurs en restaurants bordelais, Baptiste le saxophoniste, Vincent D. pour nos discussions constructives, Fred et ses vésicules réussies, Raju, Bindu, Dona pour les échanges entre l'Inde et Bordeaux, Stéphane et les week-end à Strasbourg, Abraham et son vélo tout terrain, Sylvain&Emilie pour nos week-end partagés dans le Sud-Ouest, Jano pour sa gentillesse et son extraordinaire accueil, et enfin tous mes amis de Nancy et particulièrement mes anciens collocs Marie-Laure et Xavier, et ceux de Paris (et du Canada) qui m'ont soutenue tout au long de ce travail.

Merci également à toute ma famille pour m'avoir soutenue et s'être déplacée lors de la soutenance et plus particulièrement à ma grand-mère.

Enfin, un grand merci du fond du cœur à François pour m'avoir toujours encouragée et sans qui ce travail n'aurait pas été aussi agréable.

Bonne lecture,

Célinette

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Introduction	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique	5
I. Généralités sur la polymérisation radicalaire conventionnelle	7
1. Description.....	7
2. Cinétique.....	8
II. Concepts et mécanismes de la polymérisation radicalaire contrôlée	11
1. Principes.....	11
2. Classification mécanistique des principaux systèmes en PRC.....	14
III. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	21
1. Historique et caractéristiques des différents nitroxydes	21
2. Utilisation d'alcoxyamine	30
IV. Etudes cinétiques de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes 31	
1. Evaluation des constantes d'équilibre	31
2. Vitesse de polymérisation et concentrations en radicaux théoriques	36
3. Indice de polymolécularité et constantes de vitesse.....	45
4. Concentration en espèces dormantes.....	46
5. Variations des constantes cinétiques de polymérisation.....	47
6. Réactions secondaires.....	55
CHAPITRE II : Etude de la polymérisation du styrène en milieu solvant en présence de SGI	65
I. Problématique	66
II. Etude théorique en milieu inerte	67
1. Etude cinétique dans le tert-butylbenzène.....	67
2. Etude de la viscosité pour des masses visées de 10 000g/mol	74
3. Effet de la dilution sur k_t	76
4. Taux de chaînes mortes	83
5. Conclusion.....	85

III.	Etude dans l'éthylbenzène	86
1.	<i>Introduction.....</i>	86
2.	<i>Etude cinétique.....</i>	87
3.	<i>Détermination de k_{trS}.....</i>	91

CHAPITRE III : Etude de la recombinaison réversible d'une macroalcoxyamine à l'aide d' α -méthylstyrène et de ses dérivés.....99

I.	Rappels bibliographiques sur l'α-méthylstyrène	101
1.	<i>Notions de dépropagation</i>	101
2.	<i>Particularités cinétiques de l'α-méthylstyrène</i>	102
3.	<i>Objectifs et approche de l'étude.....</i>	102
II.	Etude de la recombinaison réversible.....	105
1.	<i>Description expérimentale</i>	105
2.	<i>Description mécanistique</i>	121
3.	<i>Description cinétique</i>	125
4.	<i>Influence des paramètres extérieurs</i>	133
III.	Applications	136
1.	<i>Optimisation du couplage</i>	136
2.	<i>Synthèse de polymères difonctionnels</i>	140
3.	<i>Synthèse de PS-b-PABu.....</i>	145

CHAPITRE IV : Copolymérisation en présence d' α -méthylstyrène et de ses dérivés.....151

I.	Copolymérisation en présence d'α-méthylstyrène	152
1.	<i>Introduction.....</i>	152
2.	<i>Cas du styrène</i>	154
3.	<i>Cas de l'acrylate de n-butyle</i>	167
4.	<i>Cas du méthacrylate de méthyle.....</i>	173
5.	<i>Synthèse de copolymères à blocs à partir de P(MMA-co-AMS)</i>	183
6.	<i>Conclusions</i>	190
II.	Copolymérisation en présence des dérivés de l'α-méthylstyrène	192
1.	<i>Copolymérisation avec des dérivés sur le noyau aromatique.....</i>	192
2.	<i>Copolymérisation avec l'atropate de méthyle.....</i>	195

Conclusion générale.....	205
CHAPITRE V : Partie expérimentale.....	207
I. Techniques analytiques.....	208
1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	208
2. Chromatographie d'exclusion stérique munie d'une barrette diode	208
3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	208
4. Spectroscopie de masse (MALDI-TOF)	209
5. Spectroscopie infrarouge	209
6. Viscosimétrie	209
7. Analyse enthalpique	209
8. Simulation sur le logiciel PREDICI.....	209
9. Déconvolution	210
II. Procédés de polymérisation	210
1. Purification des réactifs	210
2. Procédure générale de polymérisation	210
3. Procédure de couplage des polymères.....	211
III. Synthèse de l'atropate de méthyle	211
IV. Annexes	213

LISTE DES ABREVIATIONS

- PRC Polymérisation Radicalaire Contrôlée
- NMP Nitroxide Mediated Polymerization
- ATRP Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome
- ATRA Adition Radicalaire par Transfert d'Atome
- RAFT « Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer »
- MADIX « Macromolecular Design by Interchange of Xanthates »

Composés chimiques

Amorceur, additifs

- AIBN α, α' -azobisisobutyronitrile
- BPO peroxyde de benzoyle
- DCP peroxyde de dicumyle
- BHP *tert*-butyl hydroperoxyde
- MONAMS adduit à base de SG1 et d'un motif acrylate de méthyle
- Styryle-SG1 adduit à base de SG1 et d'un motif styryle
- At agent de transfert
- Atrop atropate de méthyle
- CSA acide camphrosulfonique

Solvant

- THF tétrahydrofurane
- CDCl₃ chloroforme deutérié
- TBB *tert*-butylbenzène
- EtBz éthylbenzène

Nitroxydes

- DBN di-*tert*-butyl nitroxyde
- TEMPO 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridin-1-oxyle
- SG1 *N-tert*-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde

- TIPNO 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxy
- TEISO

Monomères

- ABu acrylate de *n*-butyle
- STY styrène
- MMA méthacrylate de méthyle
- AMS α -méthylstyrène
- TMI
- DPE diphényle éthylène
- AM acrylate de méthyle

Polymères

- PS polystyrène
- PABu poly(acrylate de *n*-butyle)
- PtABu poly(acrylate de *tert*-butyle)
- PMMA poly(méthacrylate de méthyle)

Analyses des polymères

Techniques analytiques

- CES Chromatographie d'Exclusion Stérique
- RMN Résonance Magnétique Nucléaire
- UV Ultraviolet
- IR Infrarouge
- DSC Differential Scanning Calorimetry
- RPE Résonance Paramagnétique Electronique
- HPLC Chromatographie Haute performance en Phase Liquide

Caractérisation des polymères

- *f* efficacité de l'amorceur
- DP_n degré de polymérisation moyen en nombre

- M_n masse molaire moyenne en nombre
- M_p masse molaire au sommet du pic d'élution
- M_w masse molaire moyenne en masse
- I_p indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$)
- T_g température de transition vitreuse
- C_{tr} constante de transfert

INTRODUCTION GENERALE

La polymérisation radicalaire se distingue des autres processus de polymérisation en chaîne par sa grande facilité de mise en œuvre. Son domaine d'utilisation est très large puisqu'elle s'applique à la plupart des monomères vinyliques pour la synthèse de polymères usuels : polystyrène, poly(chlorure de vinyle), poly(méthacrylate d'alkyle),

Outre les matériaux de grande diffusion, un nombre croissant de polymères à propriétés plus spécifiques entrent dans des applications qui sont désormais employées dans la vie courante. Ces nouveaux matériaux possèdent le plus souvent des architectures macromoléculaires complexes : copolymères à blocs, polymères ramifiés, ...

La synthèse de telles architectures/structures polymères par voie radicalaire n'est en général pas concevable, en raison de la fugacité des radicaux et de la durée de vie très courte des sites actifs portés par la chaîne. Les matériaux synthétisés par voie radicalaire sont de ce fait, assez mal définis tant par leur architecture que par leur distribution de masses molaires, d'où le « monopole » des polymérisations ioniques « vivantes » sur un thème tel que l'ingénierie macromoléculaire. Depuis une dizaine d'années, de nombreuses équipes de chercheurs tentent de relever un nouveau défi qui consiste à associer les caractéristiques et les atouts des polymérisations « vivantes » à la facilité de mise en œuvre des systèmes radicalaires. Le concept de « Polymérisation Radicalaire Contrôlée » (notée PRC) a ainsi vu le jour et a rencontré un vif engouement scientifique. De nombreuses méthodes permettant de contrôler la polymérisation radicalaire et de lui conférer toutes les caractéristiques d'un processus « vivant » ont depuis été proposées.

C'est dans ce contexte que la société AtoFina a lancé en 1994 un vaste programme de recherche impliquant plusieurs équipes universitaires (Marseille, Bordeaux, Paris, ...) sur le contrôle de la polymérisation radicalaire par les nitroxydes. Le but de ce programme était de trouver et de développer des radicaux nitroxydes plus performants que le TEMPO, nitroxyde utilisé jusqu'alors. Dès les premières recherches, il est apparu que le N-tert-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde, développé au laboratoire Structure et Réactivité des Espèces Paramagnétiques (SREP) à Marseille et baptisé SG1 par Atofina, était de tous les nitroxydes développés et testés à travers le monde, celui qui répondait le mieux aux attentes et exigences de contrôle des polymérisations radicalaires. Ce travail s'inscrit ainsi

dans la continuité de deux précédentes thèses conduites au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) à Bordeaux sur les thèmes du contrôle de la polymérisation radicalaire par le SG1 et de son implication en ingénierie macromoléculaire. En 1997, Didier Benoît avait en effet montré que le SG1 permettait de contrôler très efficacement la polymérisation du styrène, mais également celle des monomères acryliques. Par la suite, Sophie Robin a approfondi l'étude cinétique en déterminant les constantes de vitesse de capture des radicaux du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle par le SG1 ainsi que celles d'activation des alcoxyamines correspondantes. Dans un second temps, elle s'est servie de ces données pour élaborer par la polymérisation séquencée de ces monomères, des copolymères di- et tri-blocs linéaires ou en étoile bien définis. Parallèlement à ces travaux expérimentaux, tout un corpus théorique, propre à la polymérisation radicalaire contrôlée, a été développé par Fischer et Fukuda, rendant compte de l'évolution des différentes grandeurs ($[P^\circ]$, [nitroxyde], etc...) dans une telle polymérisation et des conditions à réunir pour observer le caractère contrôlé recherché. Certaines données expérimentales ainsi que la description théorique de la PRC étant fermement établies, le temps était venu pour Atofina d'aborder l'aspect « procédé » et en particulier la question de la dilution du milieu réactionnel et de son impact sur le contrôle de la polymérisation. Dans le prolongement des préoccupations liées au procédé, Atofina se posait la question du devenir de l'extrémité fragile alcoxyamine dont sont dotés les polymères obtenus en présence de nitroxyde : en filigrane, l'interrogation portait sur les moyens de se débarrasser astucieusement de cette « coiffe » en fin de polymérisation pour ne pas que le matériau obtenu ne se colorât de la couleur rouge/orange des nitroxydes au cours d'une phase ultérieure de transformation ou de mise en forme à haute température. C'est dans un tel contexte que s'est inscrit mon travail de thèse.

En débutant par une étude cinétique des polymérisations contrôlées par le SG1 en fonction de la dilution, nous avons cherché à comprendre quel en était l'impact sur la constante de terminaison globale (k_t). Cette constante agit directement sur une grandeur telle le taux de chaînes mortes, information essentielle pour la mise en place du « procédé industriel » mais aussi plus prosaïquement pour toute synthèse de copolymère à blocs. Quant à la question de l'élimination de la « coiffe » fragile alcoxyamine en fin de polymérisation, nous avons eu recours à l' α -méthylstyrène. Les raisons qui ont présidé au choix de cet agent dans le rôle de neutralisateur de l'alcoxyamine terminale seront amplement commentées ainsi que son mode d'action face à un radical en croissance dont l'élucidation a permis de proposer une nouvelle classe d'agent de contrôle de la polymérisation.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- ✓ Le premier est consacré à une synthèse bibliographique des travaux les plus récents dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, et vise à donner un aperçu des connaissances en particulier dans le domaine cinétique.
- ✓ Dans le second chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux cinétiques de polymérisations contrôlées par le SG1 à différentes dilutions.
- ✓ Dans la troisième partie, nous analysons les mécanismes et cinétiques induits par la présence d' α -méthylstyrène dans un système radicalaire, à savoir une recombinaison réversible entre deux motifs α -méthylstyrène.
- ✓ A partir de ces résultats, nous montrons la preuve du caractère « vivant » d'une copolymérisation en présence d' α -méthylstyrène et nous élargirons notre étude à des composés du même type.

Notre travail s'est effectué en collaboration avec Olivier Guerret, Rosangela Pirri et Stéphanie Magnet (AtoFina, Groupe de Recherche de Lacq). Les simulations informatiques qui ont été nécessaires à la compréhension de certains résultats cinétiques ont été réalisées à l'aide du logiciel PREDICI au sein du groupe AtoFina à Lacq.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur la polymérisation radicalaire conventionnelle.....	7
1. Description.....	7
2. Cinétique.....	8
II. Concepts et mécanismes de la polymérisation radicalaire contrôlée	11
1. Principes.....	11
2. Classification mécanistique des principaux systèmes en PRC.....	14
a. Mécanisme par dissociation/recombinaison.....	14
b. Mécanisme par transfert d'atome.....	16
c. Mécanisme par transfert dégénératif.....	16
III. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes	21
1. Historique et caractéristiques des différents nitroxydes.....	21
a. Ajout de nitroxyde dans le milieu réactionnel.....	21
b. Synthèse <i>in-situ</i> du nitroxyde.....	28
c. Conclusion.....	29
2. Utilisation d'alcoxyamine.....	30
IV. Etudes cinétiques de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes 31	31
1. Evaluation des constantes d'équilibre.....	31
a. Processus d'activation: dissociation des espèces dormantes k_d	31
b. Détermination de K et k_c	32
c. Récapitulatif des différentes constantes de vitesse.....	34
2. Vitesse de polymérisation et concentrations en radicaux théoriques.....	36
a. Equations théoriques générales et importance des réactions de terminaison.....	36
b. Cas 1 : Système avec un amorçage extérieur non négligeable.....	40
c. Systèmes avec un amorçage extérieur négligeable (cas 2 et 3).....	42
d. Conclusions.....	44
e. Comparaison avec un mécanisme ATRP.....	45
3. Indice de polymolécularité et constantes de vitesse.....	45
4. Concentration en espèces dormantes.....	46
5. Variations des constantes cinétiques de polymérisation.....	47
a. Variations de k_d	47
b. Variations de k_c	52
c. Variations de k_t	53
6. Réactions secondaires.....	55

Introduction

La polymérisation radicalaire est le procédé industriel le plus exploité avec plus de 50% de la production totale des matériaux polymères, dont 70% des polymères vinyliques. Parmi ceux-ci, on peut citer le polyéthylène basse densité synthétisé sous haute pression, le poly(chlorure de vinyle), les poly(méthacrylates d'alkyle), le polystyrène et ses co- et terpolymères avec l'acrylonitrile et le butadiène, ...

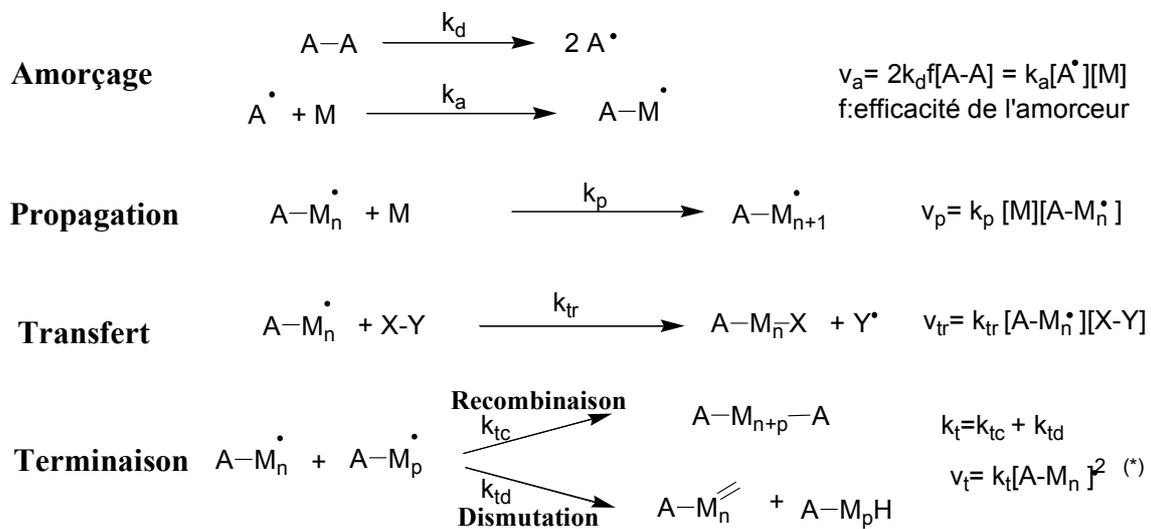
A l'inverse des polymérisations ioniques, cette chimie est facile à mettre en œuvre puisque tolérante vis-à-vis des impuretés protiques et en particulier de l'eau. En revanche, la présence d'oxygène est à bannir car elle provoque des réactions de transfert voire d'inhibition de la polymérisation. Ainsi, les réactions peuvent-elles être conduites en masse, en solution, en suspension et en émulsion. Les températures généralement requises varient entre 40 et 150°C. L'inconvénient majeur de la polymérisation radicalaire est la présence de réactions de terminaison irréversible qui limitent les possibilités de fonctionnalisation terminale ou de polymérisation séquencée. De ce fait, ce processus ne peut être exploité pour la synthèse de copolymères à blocs ou à architectures complexes. Ainsi, une polymérisation radicalaire dont les réactions de terminaison pourraient être limitées ou retardées, allierait la facilité de mise en œuvre de cette voie et la possibilité de synthèse d'architectures définies. C'est dans ce contexte que nous présentons ici une étude bibliographique concernant la polymérisation radicalaire contrôlée et plus particulièrement celle en présence de nitroxyde. De toutes les avancées qu'a connues la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization notée NMP) depuis une dizaine d'années (10 publications en 1993 et 100 en 2001)¹, nous avons voulu privilégier dans cette première partie **les aspects mécanistiques et cinétiques** mis en jeu. Ces rappels bibliographiques seront ainsi utiles pour tout lecteur intéressé à parcourir les travaux décrits dans les chapitres suivants.

I. Généralités sur la polymérisation radicalaire conventionnelle

1. Description

Une polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne où l'espèce réactive est un radical libre qui participe aux quatre processus élémentaires résumés par le schéma suivant :

Schéma 1 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire



(*): on trouve parfois dans la littérature un facteur 2 introduit dans l'expression de la vitesse de terminaison pour tenir compte que deux radicaux polymères réagissent entre eux ; pour notre part, nous adopterons la convention du schéma 1.

La polymérisation débute avec la formation d'un radical issu de l'amorceur (A-A), susceptible de réagir avec une molécule de monomère vinylique (M) pour former le premier radical polymère (A-M°). Ce radical a dès lors l'opportunité d'ajouter des unités monomères avant d'être désactivé par un autre radical en croissance (réactions de terminaison au cours desquelles deux radicaux polymères se neutralisent soit par recombinaison soit par dismutation). La croissance des chaînes est ainsi interrompue (durée de vie des macroradicaux = 0,1 à 10 s) du fait des constantes de vitesse de réaction très contrastées entre la terminaison ($k_t \approx 10^8 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et la propagation ($k_p \approx 10^2 - 10^3 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 60°C). Une chaîne peut également être stoppée dans sa croissance par une réaction de transfert entraînant l'amorçage d'une nouvelle chaîne. Ce transfert peut se produire sur une espèce volontairement introduite dans le milieu réactionnel (agent de transfert) ou sur des espèces déjà présentes (amorceur, solvant,

monomère, polymère, impuretés, ...). Au cours de la polymérisation, toutes ces étapes ont lieu simultanément.

2. Cinétique

Il nous a semblé judicieux de rappeler brièvement quelques notions de cinétique propres à la polymérisation radicalaire conventionnelle qui pour certaines d'elles, sont aussi valables pour la polymérisation radicalaire contrôlée.

L'équation relative à la longueur cinétique de la chaîne s'écrit :

$$\frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M][P^\circ]}{k_t[P^\circ]^2} = \frac{k_p[M]}{k_t[P^\circ]} \quad (1)$$

où $[P^\circ]$ est la concentration en radicaux. Compte tenu des constantes de vitesse propres aux différents événements réactionnels, une chaîne polymère aura la possibilité de croître jusqu'à un domaine de masses molaires élevées dans la mesure où la vitesse de propagation (R_p) est favorisée par rapport à celle de terminaison (R_t). Pour parvenir à un rapport de 10^3 entre R_p et R_t , l'expérimentateur n'aura d'autres ressources que de travailler dans un domaine de concentration en radicaux P° de l'ordre de $10^{-8}M$. Il pourra respecter cette fenêtre de concentration en s'assurant d'une production lente de radicaux à travers le choix de l'amorceur (temps de $\frac{1}{2}$ vie) et de la température de polymérisation. C'est pourquoi les températures généralement choisies sont basses, de l'ordre de 60 à 80°C. Dans une telle situation, des radicaux se créent et meurent à tout instant. Il se forme ainsi des chaînes de longueurs différentes (indices de polymolécularité élevés) sous forme désactivées (mortes par terminaison ou par transfert), incapables à amorcer la polymérisation d'un second monomère et donc à former des copolymères diblocs par exemple.

Dans la littérature, on trouve des données cinétiques (constantes de vitesse) relatives à la polymérisation radicalaire souvent contradictoires, mais récemment la mise au point de nouvelles techniques à laser pulsé a permis de lever certaines incertitudes². La première méthode (PLP-SEC), conduite à des taux de conversion faibles (2 à 3%), allie la polymérisation à laser pulsé (PLP) à la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Par impact sur un amorceur photochimique, un laser génère des radicaux à intervalles prédéterminés. Les points d'inflexion de la distribution molaire en masse (MWD) permettent la détermination de la constante de vitesse de propagation k_p ³. La seconde méthode (SP-PLP),

valable tout au long de la polymérisation, consiste à suivre en ligne par spectroscopie infrarouge la polymérisation induite par un simple pulse (SP) du laser. Par cette méthode, le ratio k_t/k_p peut être ainsi déterminé. Ces deux techniques complémentaires sont une aide précieuse pour toute détermination de constantes de vitesse.

♣ Etape de propagation

La propagation est connue pour être une réaction contrôlée chimiquement jusqu'à des viscosités élevées⁴. Ainsi, k_p est faiblement affectée par la dilution⁵ et reste constante jusqu'à de fortes conversions (80%) (même s'il est connu que les premières étapes d'addition se déroulent plus rapidement que les suivantes²). Au delà de 80% de conversion, la constante de propagation contrôlée alors par la diffusion⁶ peut diminuer de plus d'un ordre de grandeur (plus de deux décades à 70°C pour le styrène par exemple), diminution qui dépend de la longueur des chaînes et donc de la concentration initiale en amorceur. Récemment, Olaj⁷ en mesurant k_p par PLP pour de faibles conversions, s'est interrogé sur une possible dépendance de k_p (évolution de 20%) avec la longueur des chaînes.

♣ Réaction de terminaison

La réaction de terminaison est la plus complexe de tout le processus radicalaire. Sa constante de vitesse k_t est influencée par une multitude de facteurs qui sont difficilement séparables. Buback a proposé une expression de k_t en fonction de la **température** et de la **pression**⁸. A la différence de la réaction de propagation, celle de terminaison est contrôlée par la diffusion dès les premières étapes de la polymérisation. De ce fait, la constante de vitesse de terminaison dépend aussi de la **longueur des chaînes**^{9,10}. La technique SP-PLP est une méthode appropriée pour mesurer cette dépendance², et cela a fait l'objet de nombreux travaux. L'équation suivante donne généralement l'évolution de k_t en fonction de la longueur des chaînes :

$$k_t(i,i) = k_t(1,1) i^{-\alpha} \quad (II)$$

où $k_t(1,1)$ est la constante de terminaison entre deux petites chaînes, i représentant le degré de polymérisation et α la contribution de la longueur de chaîne sur la constante de terminaison. Par PLP, des valeurs de α relativement faibles, proches de 0,15, ont été établies pour les polymérisations du styrène^{11,12,13} et du méthacrylate de méthyle^{14,12}, alors que pour celle de l'acrylate de méthyle, cette dépendance est plus forte : α vaut environ 0,32. Récemment, Kowolik¹⁵ a employé une méthode originale pour déterminer α : en synthétisant des PS de

même longueur par polymérisation radicalaire contrôlée, il a mesuré rigoureusement $k_t(i,i)$. Pour ce faire, la détermination en ligne de R_p , mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) par un suivi de la chaleur de réaction, lui a permis d'évaluer k_t . Pour les courtes chaînes, la valeur de k_t s'avère élevée ($\approx 2 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) alors que pour des DP_n compris entre 10 et 100, la dépendance de k_t avec la longueur des chaînes est quantifiée par une valeur de α de 0,14, valeur en accord avec celles déterminées par PLP.

La viscosité du milieu est un autre facteur affectant la diffusion des radicaux. Avec l'avancement de la polymérisation, cette dernière augmente ainsi que l'enchevêtrement des chaînes. La vitesse de terminaison devient alors de plus en plus lente par manque de mobilité de ces dernières. Yamada⁴ a observé une baisse de 5 ordres de grandeur à partir de 40% de conversion pour la polymérisation du styrène à 100°C. Plus récemment, il a souligné le fait que pour de très fortes conversions (>85%), la diminution de k_t est l'expression d'une dépendance marquée vis-à-vis de la concentration initiale en amorceur¹⁶.

Comme la constante de vitesse de propagation est largement moins affectée par une hausse de la viscosité que ne l'est k_t , le rapport k_p/k_t qui intervient dans l'équation cinétique (I) croît considérablement avec la hausse de la viscosité, ce qui a pour conséquence une forte augmentation de la vitesse de polymérisation et peut aboutir à un emballement thermique. Ce phénomène est dénommé *effet de gel*, *Trommsdorff* ou *Norrish-Smith*.

Nous venons ici de décrire le déroulement d'une polymérisation radicalaire conventionnelle ainsi que les principaux événements cinétiques qui en découlent. Les réactions de terminaison sont ainsi responsables de la courte durée de vie des radicaux, ce qui se traduit par l'impossibilité de préparer des matériaux à architectures définies. Si des additifs/agents pouvaient permettre de supprimer ou même d'atténuer ces réactions de terminaison avec un amorçage rapide, on donnerait l'opportunité aux chaînes de croître de manière contrôlée. Dans ce but, plusieurs concepts ont été proposés ; leur principe et leur efficacité font l'objet du paragraphe suivant.

De ce fait, les réactions de terminaison peuvent être minimisées et les chaînes propageantes conserver leur activité sur une longue période, ce qui permet leur extension possible par un nouvel ajout de monomère.

Si de plus, la phase d'amorçage est courte devant la durée de la polymérisation et l'échange entre chaînes actives et dormantes rapide par rapport à la vitesse de propagation, toutes les chaînes vont pouvoir croître de manière simultanée et les polymères obtenus auront la même taille. Les masses molaires sont dans ces conditions bien définies et leur distribution étroite.

Le tableau suivant compare différents paramètres d'une polymérisation radicalaire classique et contrôlée.

Tableau 1 : Comparaison entre des polymérisations classique et contrôlée

	<i>Polymérisation classique</i>	<i>Polymérisation contrôlée</i>
<i>Température (°C)</i>	60	60-120
<i>Amorçage</i>	lent	rapide
<i>Etat des chaînes</i>	mortes	dormantes
<i>[P°] (mol/L)</i>	10^{-7} - 10^{-9}	10^{-8} - 10^{-9}
<i>[chaînes polymères] (mol/L)</i>	10^{-7} - 10^{-9}	10^{-2} - 10^{-3}
<i>Temps de vie global d'un radical</i>	<1 seconde	>1 heure

On peut noter qu'en polymérisation radicalaire classique, on se place dans des conditions expérimentales (amorçage lent) telles que la concentration en chaînes actives soit faible. En PRC, la quantité de chaînes créées dans un court laps de temps par l'amorceur est immédiatement piégée pour ne laisser qu'une très faible concentration en radicaux polymères P° dans le milieu. Finalement, leur concentration est comparable dans les deux systèmes.

Idéalement, dans un système contrôlé, le degré de polymérisation est prédéterminé par le ratio de la concentration en monomère consommé sur celle de l'amorceur ou de l'agent de contrôle selon les systèmes ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$ avec une fonctionnalisation quasi-complète des bouts de chaîne par l'agent de contrôle). Le meilleur moyen d'évaluer la qualité du contrôle dans un tel système consiste à suivre les cinétiques de polymérisation et l'évolution des masses molaires en nombre (M_n), les indices de polydispersité (I_p) ainsi que du taux de fonctionnalité avec la conversion. Le comportement typique d'une polymérisation contrôlée ainsi que les déviations possibles sont illustrés par les deux schémas suivants (Figure 1).

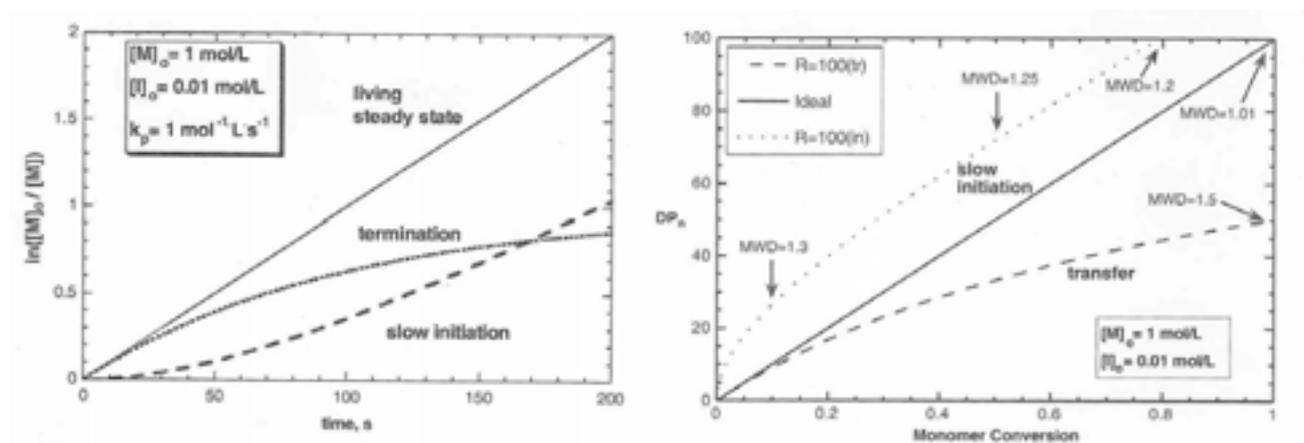


Figure 1 : Vérification du caractère contrôlé d'une polymérisation, cas de constantes de vitesse d'amorçage, de terminaison ou de transfert 100 fois plus petites que celle de propagation¹

Les conditions requises de manière concomitante pour l'établissement du caractère contrôlé d'une polymérisation radicalaire sont énoncées ci-dessous :

- ♣ L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ vs temps témoigne du fait que la concentration en centres actifs est constante tout au long de la polymérisation (Figure 1). Une accélération est le signe d'un amorçage lent tandis qu'une décélération témoigne de la présence de réactions de terminaison ou de la désactivation de l'agent chargé du contrôle. On peut aussi noter qu'une allure linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ vs temps peut être obtenue en cas d'état stationnaire des radicaux par égalité des vitesses d'amorçage et de terminaison (c'est le cas d'un système radicalaire conventionnel).
- ♣ Les masses molaires doivent croître linéairement avec la conversion. Si elles sont plus faibles que celles prévues théoriquement par le ratio $\Delta[M]/[I]_0$, cela indique la présence de réactions de transfert alors que le phénomène inverse est le signe d'un amorçage lent. Les réactions de terminaison n'ont pas d'effet décelable sur l'évolution des masses molaires.
- ♣ Un nouvel ajout de monomère sur un polymère synthétisé de manière contrôlée doit donner lieu à une extension des chaînes.

Si toutes les tentatives de contrôle de la polymérisation radicalaire visent à protéger l'espèce en croissance d'une terminaison intempestive prématurée, elles empruntent différents mécanismes. La partie suivante est donc consacrée à un bilan mécanistique des systèmes les plus efficaces et en particulier, à celui contrôlé par les nitroxydes. Quant à leur étude cinétique, elle fera l'objet de la dernière partie de cette bibliographie (IV).

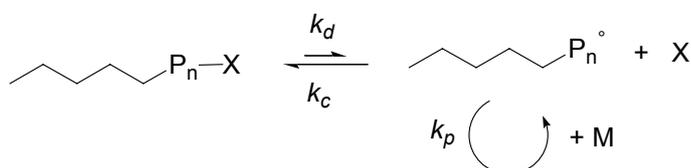
2. Classification mécanistique des principaux systèmes en PRC

Les réactions réversibles d'activation/désactivation les plus connues en polymérisation radicalaire contrôlée peuvent être classées selon trois mécanismes différents.

a. Mécanisme par dissociation/recombinaison

La chaîne dormante est dissociée réversiblement par un stimulus thermique ou photochimique en radical polymère et en un radical libre (Schéma 3).

Schéma 3 : Mécanisme de dissociation/recombinaison



Le tableau suivant rassemble les principaux radicaux libres capables d'être utilisés pour ce type de contrôle.

Tableau 2 : Classification des radicaux utilisés pour un mécanisme par dissociation/recombinaison

Radicaux	Structure	Radicaux	Structure
radicaux issus de la décomposition des dithiocarbamates	$ \begin{array}{c} \text{S}-\text{C}-\text{NR}_2 \\ \\ \text{S} \end{array} $	(arylazo)oxyde	$ \text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^\bullet $
radicaux issus de la décomposition des tétraphénylétanes		triazolinylyl	
nitroxyde	$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{O}^\bullet \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array} $		

♣ Le concept de la PRC a été décrit en premier lieu par Otsu¹⁷ en 1982. Cet auteur a proposé d'utiliser des **iniferters**, qui par clivage réversible sont capables d'amorcer (INItiator) et de donner lieu à des réactions aussi bien de transfert (transFER) que de terminaison (TERmination). Récemment, Otsu¹⁸ a présenté un bref historique des molécules, parmi lesquelles on peut citer les photoiniferters dithiocarbamates¹⁹ ou des iniferters thermiques comme les tétraphénylétanes²⁰. Ces derniers n'assurent pourtant pas un contrôle parfait de la

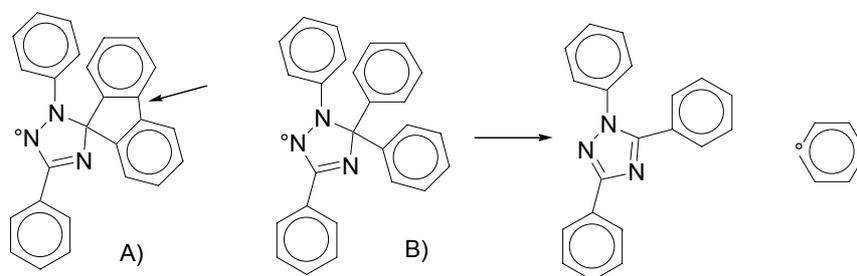
polymérisation du MMA^{21,22} et du styrène²³ (extension non complète des chaînes lors de la synthèse de copolymères à blocs).

♣ C'est également en 1982 que Solomon et Rizzardo²⁴ ont eu l'idée d'appliquer les techniques de piégeage des radicaux libres par les **nitroxydes**, au contrôle de la polymérisation. En 1993, Georges²⁵ a tiré profit du potentiel des nitroxydes, et en particulier du 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO), en synthétisant des polystyrènes de masses 20 000g/mol avec un indice de polymolécularité proche de 1,2. Les diverses avancées réalisées en NMP seront détaillées dans la partie suivante de cette étude bibliographique.

♣ En 1991, Druliner²⁶ a utilisé les radicaux de type (**arylazo**)oxyde produits par amorçage rédox. Il s'avère que l'efficacité d'amorçage est très faible et que la distribution des masses molaires des polymères obtenus est large.

♣ Dernièrement, la famille des radicaux **triazolinyl**²⁷ (Schéma 4) a permis de contrôler la polymérisation du styrène entre 120 et 140°C, mais avec une distribution des masses molaires plutôt large (I_p entre 1,4 et 1,7). En particulier, le composé (B), en raison de sa nature stérique et électronique, subit sous l'action de la chaleur une décomposition en un radical phényle capable d'amorcer de nouvelles chaînes²⁸. Ce processus dit de « self-regulation » permet au système d'auto-réguler son propre excès de contre-radicaux. Ainsi, la vitesse de polymérisation du styrène en présence du composé (B) est plus rapide qu'avec le composé (A) dont la vitesse est gérée par l'amorçage thermique du styrène. De plus, contrairement à son homologue (A), le composé (B) relève d'un intérêt particulier puisqu'il contrôle la polymérisation du MMA entre 70 et 90°C, des acrylates ou de l'acétate de vinyle, et permet ainsi de synthétiser des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA par exemple.

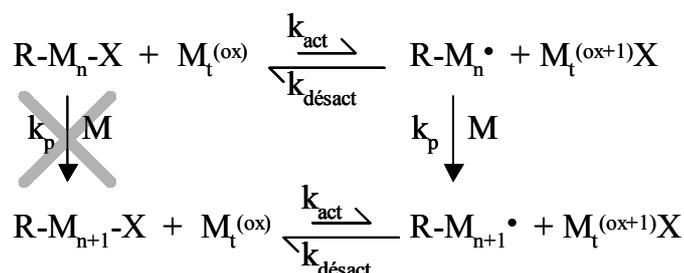
Schéma 4 : Radicaux spirotriazolinyle (A) et triazolinyle (B)



b. Mécanisme par transfert d'atome

Le principe repose sur un équilibre entre des espèces covalentes et des espèces en croissance en présence d'un catalyseur. Cette polymérisation s'inspire de la réaction classique de Kharash²⁹ : il s'agit de la réduction d'un composé ω -halogéné par un complexe métallique qui s'oxyde par capture de l'halogène.

Schéma 5: Mécanisme par transfert d'atome

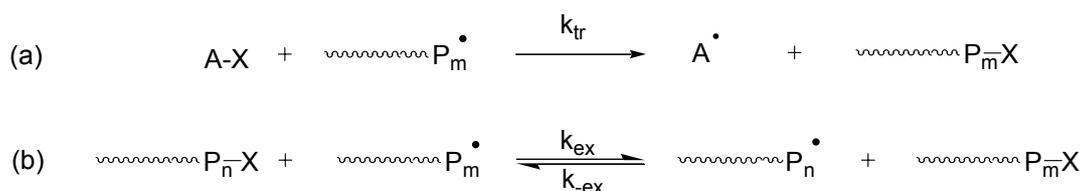


Le complexe formé au degré d'oxydation (n+1) peut transférer à nouveau son halogène initial au radical en croissance. L'idée de transposer le principe de l'addition radicalaire procédant par transfert d'atome (ATRA) à un processus de polymérisation a été envisagée, indépendamment par deux équipes : celle de Sawamoto³⁰ avec des complexes à base de ruthénium et celle de Matyjaszewski avec des systèmes à base de cuivre³¹. Matyjaszewski a proposé le terme « Atom Transfer Radical Polymerization » (ATRP) pour décrire ce système. Ces deux auteurs ont chacun publié un article de revue^{32,33} sur le sujet et nous invitons le lecteur intéressé à s'y reporter pour toute information sur la nature et l'effet de chaque constituant à savoir le métal de transition (ruthénium, fer, cuivre, ...), l'amorceur, le ligand à base d'azote ou de phosphore, ou le solvant.

c. Mécanisme par transfert dégénératif

Le principe est de mettre à profit les réactions classiques de transfert et de les transposer dans un processus réversible. De ce fait, au lieu de créer une chaîne morte, l'agent de transfert donne naissance à une espèce dormante capable d'être réactivée, comme le montre la figure ci-dessous :

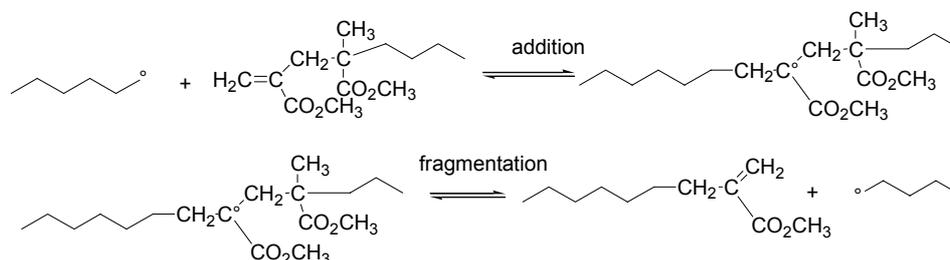
Schéma 6 : Transfert au sens conventionnel (a) et dégénératif (b)



Les premières tentatives de contrôle d'une polymérisation radicalaire par un processus de transfert dégénératif ont été décrites par Matyjaszewski^{34,35} avec des iodures d'alkyle comme agents de transfert. Seulement, les masses molaires des PS et des PABu ainsi synthétisés, étaient limitées à 10 000g/mol et les indices de polymolécularité relativement élevés de l'ordre de 1,4-1,6. En 1998, les cinétiques d'un tel système ont été étudiées par Fukuda³⁶.

Rizzardo^{37,38} a aussi utilisé ce concept dans un processus réversible d'addition/fragmentation avec des macromonomères possédant une double liaison à base de méthacrylates pour la synthèse de copolymères à blocs PMMA-*b*-poly(méth)acrylate (Schéma 7). Les indices de polymolécularité restent relativement élevés, de l'ordre de 1,3.

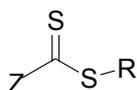
Schéma 7 : Mécanisme d'addition fragmentation à partir de macromonomères (PMMA)



♣ Mécanisme par RAFT

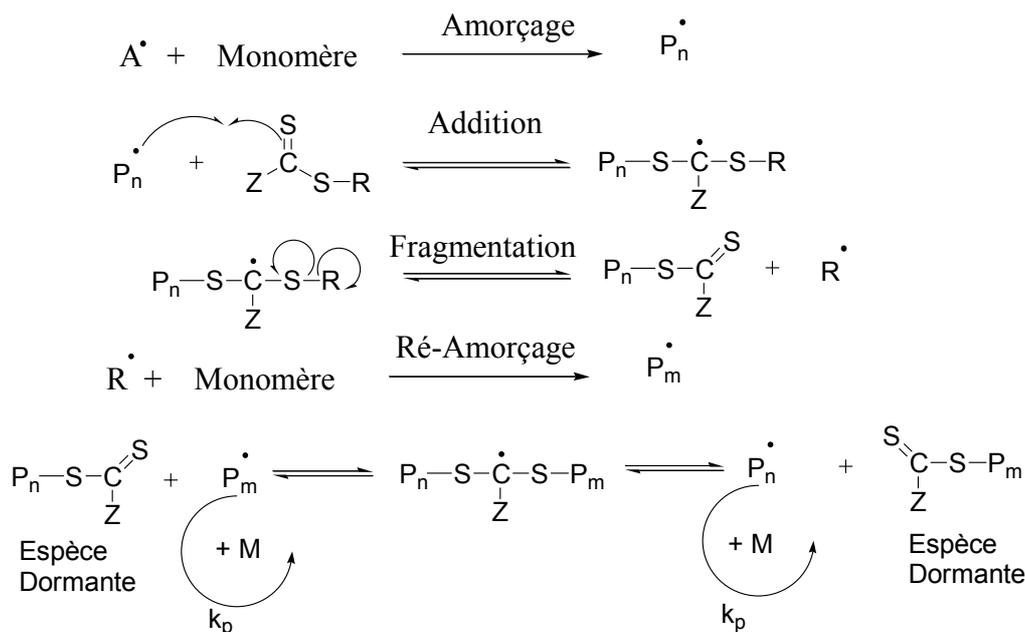
Plus récemment, le concept de transfert réversible par addition/fragmentation a été appliqué par le même auteur avec plus de succès. En effet, il s'avère qu'une molécule possédant une entité thiocarbonylthio (S=C-S) (Schéma 8) est beaucoup plus efficace pour ce type de mécanisme. On distingue 4 types d'agents thiocarbonylthio: les dithioesters (Z=alkyle, aryle), les trithiocarbonates (Z=thioalkyle), les xanthates (Z=alkoxy) et les dithiocarbamates (Z=N-alkyle).

Schéma 8 : Agent de transfert thiocarbonylthio



L'équipe de Rizzardo³⁹ et peu après, celle de Rhodia⁴⁰ ont les premières utilisé ces agents en polymérisation contrôlée sous les appellations respectives de RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) et de MADIX (Macromolecular Design from Interchange of Xanthates), cette dernière appellation ne s'appliquant uniquement qu'aux xanthates. Les mécanismes sont identiques et détaillés par le schéma suivant :

Schéma 9 : Mécanisme d'addition/fragmentation réversible



La polymérisation est mise en œuvre par simple addition d'un agent de transfert à un mélange classique de polymérisation radicalaire. Les radicaux formés au cours de la réaction d'amorçage s'additionnent sur la double liaison -C=S de l'agent de transfert. L'espèce radicalaire intermédiaire formée subit une fragmentation donnant lieu à un agent polymère RAFT et à un nouveau radical capable de réamorcer rapidement des chaînes. Par la suite, le transfert dégénératif assure un équilibre dynamique entre des chaînes propageantes et dormantes. Pour que la fraction de chaînes mortes soit peu élevée, il est nécessaire que le nombre de radicaux créés par l'amorceur (A^\bullet) soit négligeable devant celui créés par R^\bullet . Ainsi, on doit avoir $[A] \ll [At]$, At étant l'agent de transfert, et les masses molaires visées sont alors calculées par rapport à la concentration en agent de transfert. En fin de réaction, la majorité des chaînes portent le groupement dithiocarbonylthio à leur extrémité et sont capables d'être réactivées en vue d'une extension de chaîne. Des copolymères à blocs bien définis possédant une distribution étroite des masses ($I_p < 1,1$) ont ainsi pu être préparés.

Dans le cas des macromonomères de PMMA décrits précédemment et possédant une double liaison, la vitesse de transfert est lente par rapport à celle de propagation ($C_{tr} < 0,5$) ce qui limite la portée de ce type de processus contrôlé. En revanche, avec les agents RAFT, une C_{tr} 100 fois supérieure pour les dithioesters est à l'origine d'un meilleur contrôle.

L'effet des groupements Z^{41} et R^{42} (Schéma 8) influe sur l'efficacité du contrôle de la polymérisation, ainsi que sur la cinétique qui en découle. Rizzardo et al.⁴³ ont établi une sélection des agents thiocarbonylthio les plus appropriés en fonction du monomère utilisé.

Les *dithioesters* ont été les premiers agents RAFT utilisés⁴⁴ ; ils permettent de contrôler la polymérisation de monomères classiques (styrène, acrylate et méthacrylate, ...) à l'exception de celle de l'acétate de vinyle et de préparer des copolymères à blocs⁴³. Il en est de même pour les *trithiocarbonates*.

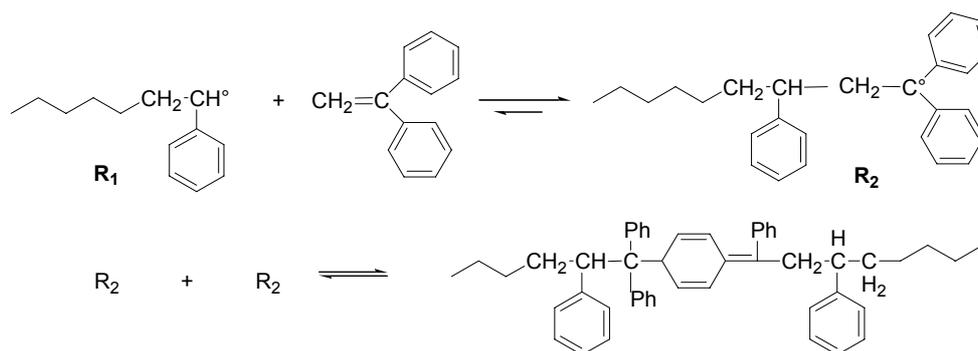
S'agissant des *dithiocarbamates*, ils se comportent comme d'excellents agents de contrôle si l'atome d'azote fait partie d'un cycle aromatique; sinon leur constante de transfert est trop faible pour assurer un bon contrôle.

Les *xanthates* permettent de contrôler la polymérisation de la plupart des monomères vinyliques y compris l'acétate de vinyle ou l'acide acrylique, à l'exception notable des monomères méthacryliques.

♣ Procédé avec le DPE (diphényle éthylène)

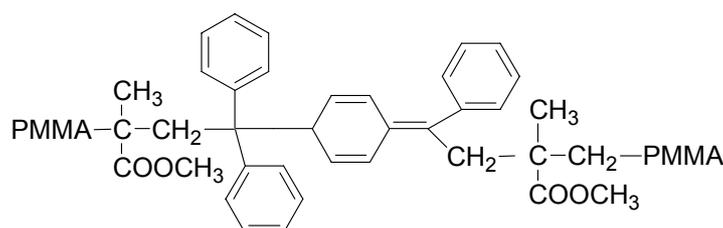
Très récemment, Nuyken et Wieland^{45,46} ont montré que l'addition d'une faible quantité de diphényle éthylène (0,3% molaire par rapport au monomère) lors d'une polymérisation radicalaire induit un certain contrôle des masses molaires avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,7, pour des températures de réaction comprises entre 70 et 110°C. Des copolymères à blocs PMMA-*b*-PS ont été obtenus⁴⁵ ainsi que des copolymères amphiphiles de type PS-*b*-P(N-vinylpyrrolidone)⁴⁷ par exemple. Ce procédé breveté par BASF⁴⁸, est principalement appliqué à la synthèse de polymères préparés en dispersion⁴⁹ ou greffés⁵⁰.

Parallèlement, deux équipes se sont investies dans l'étude des mécanismes de contrôle: Nuyken⁴⁵ d'une part et Antonietti⁵¹ d'autre part ont mis en évidence un échange entre des espèces dormantes et actives en présence de DPE. Après plusieurs hypothèses^{45,47} quant aux mécanismes mis en jeu, Nuyken^{46,52} a proposé les équilibres réactionnels suivants:

Schéma 10 : Mécanisme proposé par Nuyken dans le cas d'une polymérisation en présence de DPE

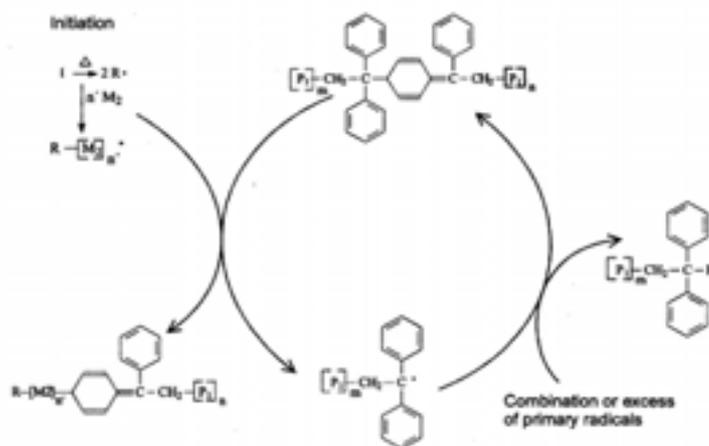
Un radical R_1 terminé par une unité styryle a la possibilité d'ajouter réversiblement une molécule de diphénylène éthylène. Le radical ainsi formé se comporte comme une espèce dormante et génère par recombinaison avec un autre radical R_2 un composé dont la structure finale est semi-quinone. Cette dernière espèce a été mise en évidence par RMN du proton. Nuyken⁵² a souligné la réversibilité de l'incorporation terminale d'unités DPE permettant la synthèse de copolymères à blocs bien définis.

D'autre part, l'équipe d'Antonietti a montré par des analyses complémentaires (MALDI-TOF, RMN¹H et par spectroscopie UV-visible) que la plupart des chaînes issues de la polymérisation du MMA en présence de DPE sont en effet sous la forme d'une structure semi-quinone⁵¹ du type du schéma suivant : deux unités diphénylène éthylène incorporées dans la chaîne polymère.

Schéma 11 : Structure semi-quinone du polymère précurseur PMMA-DPE

Cette forme dormante semble être à l'origine d'un équilibre dynamique intervenant non pas par clivage thermique, mais selon un mécanisme de transfert de chaîne. Le mécanisme de synthèse de copolymères à blocs envisagé par Antonietti⁵³ est proposé sur le Schéma 12.

Schéma 12 : Mécanisme d'une copolymérisation en présence d'un polymère précurseur DPE



Nous noterons que ce mécanisme n'explique pas à lui seul le contrôle du second bloc généré par le diphenyle éthylène.

Nous allons à présent évoquer plus en détail la polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes.

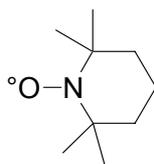
III. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

1. Historique et caractéristiques des différents nitroxydes

a. Ajout de nitroxyde dans le milieu réactionnel

Ainsi qu'il a été dit auparavant, Solomon et Rizzardo⁵⁴ ont été les premiers en 1982 à montrer les capacités des radicaux nitroxydes à se recombinaient de manière réversible avec des radicaux polystyryles pour former des oligomères de polystyrène en présence de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO, Schéma 13). Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard que Georges a repris l'étude du système styrène/TEMPO dans le but d'obtenir des masses molaires plus élevées. Il a été le premier à synthétiser des échantillons de polystyrène⁵⁵ bien définis avec des masses molaires de l'ordre de 20 à 30 000g/mol et un indice de polymolécularité de 1,2.

Schéma 13 : Structure du TEMPO

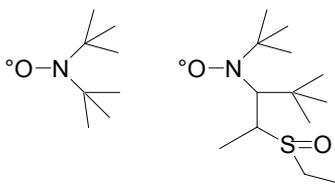


Toutefois, la polymérisation est relativement lente puisque la vitesse est directement conditionnée par l'autopolymérisation du styrène. Dans le but de diminuer les temps de réaction, des dérivés du TEMPO à fort encombrement stérique ont été synthétisés afin de fragiliser la liaison C-ON et de déplacer l'équilibre vers les espèces actives^{56,57}. En 1996, Georges⁵⁸ a tenté d'utiliser le TEMPO pour contrôler la polymérisation des acrylates. Force est de constater que cela n'a pas abouti au résultat attendu: la vitesse de polymérisation est très faible, voire nulle. Cependant, des copolymères statistiques à base de polystyrène comme le poly(styrène-*co*-acrylate) ont pu être obtenus en présence de TEMPO⁵⁹.

Deux stratégies ont alors été proposées par plusieurs groupes de recherche dans le but de surmonter les limitations associées à l'utilisation de TEMPO. La première a consisté à introduire dans le milieu des additifs. L'utilisation d'anhydride acétique⁶⁰ ou d'acide 3-indole butyrique⁵⁸, a certes permis d'augmenter la vitesse de polymérisation, ou l'hydroxyacétone celle de la polymérisation des acrylates et des diènes⁶¹, mais sans assurer la qualité de contrôle escomptée (par exemple, en présence d'hydroxyacétone, un I_p de l'ordre de 1,6 pour la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle et une conversion limitée à 50% pour la polymérisation de l'isoprène). On peut cependant noter les récents travaux de Georges⁶² qui a réussi à polymériser l'acrylate de *n*-butyle en présence d'acide ascorbique et de TEMPO en miniémulsion, et ce jusqu'à 100% de conversion avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,7.

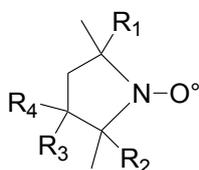
Une seconde stratégie a consisté à concevoir de nouveaux nitroxydes, structurellement différents du TEMPO. Parmi les nouvelles structures proposées, on trouve le di-*tert*-butyle nitroxyde, un composé acyclique (**DBN**, Schéma 14). En 1995, Catala⁶³ a synthétisé des polystyrènes bien définis entre 80 et 100°C en présence de DBN jusqu'à des masses de 70 000g/mol avec un indice de polymolécularité de 1,2. Parce que la liaison C-ON est plus labile que celle du TEMPO, le DBN a pu être utilisé pour polymériser l'acrylate de *tert*-butyle⁶⁴ jusqu'à des masses molaires de 10 000g/mol. En 2001, Catala⁶⁵ a synthétisé un nitroxyde similaire au DBN possédant une fonction sulfinyle (Schéma 14). Ce nitroxyde s'avère contrôler la polymérisation du styrène entre 90 et 100°C à des vitesses 3 fois supérieures à celle de l'autopolymérisation du styrène.

Schéma 14 : Structure du DBN et de son dérivé sulfinyle (noté Su-DBN par la suite)



A la suite des travaux sur le TEMPO, des composés cycliques à 5 chaînons ont été synthétisés. Yamada⁶⁶ et Sogah⁶⁷ ont comparé l'efficacité de différents **Proxyl** (Schéma 15). Selon la nature des substituants du cycle, les vitesses de polymérisation sont plus (par exemple $R_1=R_2=Ph$, $R_3=R_4=H$) ou moins ($R_1=R_2=R_3=R_4=H$) élevées que celles observées en présence du TEMPO. Alors que le contrôle des masses molaires est vérifié avec le styrène, un élargissement important des distributions est observé en début de polymérisation ($I_p=2,2$ jusqu'à 25% de conversion). En 2002 et 2003, l'équipe de Cameron^{68,69} a démontré le caractère « vivant » de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence de Proxyl (possibilité d'extension des chaînes) mais non « contrôlé » dans le sens où l'indice de polymolécularité reste relativement élevé (entre 1,8 et 2,5).

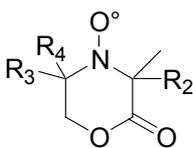
Schéma 15 : Proxyl et dérivés



D'autres auteurs⁷⁰ ont conduit par la suite des études portant sur l'effet de l'augmentation de la taille du cycle du nitroxyde (7 et 8 chaînons) sur la polymérisation. Il s'avère que les composés à 7 chaînons sont plus prometteurs que les autres. L'incorporation d'une fonction cétone dans le cycle a permis d'améliorer la définition des polymères obtenus : des polystyrènes de masses molaires 40 000g/mol ont ainsi été synthétisés en 6h à 125°C (70% de conversion) avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,2.

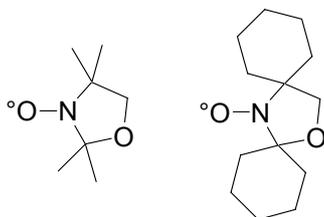
Puts⁷¹ avait au préalable développé des nitroxydes cycliques à 5 chaînons -les **morpholones** (Schéma 16)- en incorporant une fonction ester dans le cycle. Ces molécules se sont en particulier avérées capables de contrôler la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle. Alors que la vitesse de polymérisation est relativement rapide, les échantillons synthétisés ne sont pas bien définis ($I_p=1,7$).

Schéma 16 : Structure des nitroxydes morpholone



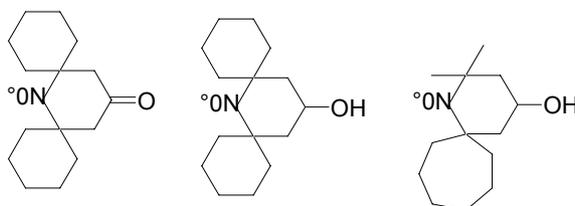
En 1999, Yamada⁷² a présenté un nouveau type de nitroxydes cycliques (Schéma 17) dans le but de polymériser le styrène à de plus basses températures qu'avec le TEMPO (110°C) pour ainsi minimiser la contribution due à l'autoamorçage thermique. Le premier nitroxyde empêche la polymérisation du styrène d'avoir lieu en raison d'une liaison C-ON trop forte alors que pour le second, c'est l'autoamorçage du styrène qui conditionne la vitesse de polymérisation.

Schéma 17 : Nitroxydes proposés par Yamada



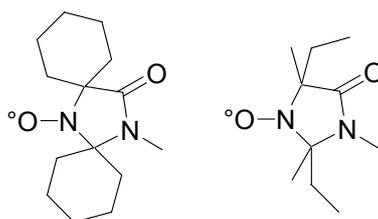
A la suite de ce travail, l'équipe de Nakamura⁷³ a proposé d'autres nitroxydes, à structure spirale (Schéma 18). Leur efficacité semble plus intéressante puisque des polystyrènes de masses molaires atteignant 100 000g/mol avec des indices de polymolécularité de l'ordre de 1,15 ont été synthétisés à des températures comprises entre 70 et 110°C, températures pour lesquelles un faible contrôle est assuré par le TEMPO. En revanche, la basse température induit des temps de polymérisation relativement longs.

Schéma 18 : Structures des nitroxydes proposés par Nakamura



Dans le même ordre d'idée, Moad et Rizzardo⁷⁴ ont proposé en 1999 une nouvelle famille de nitroxydes : **les imidazolidinones**.

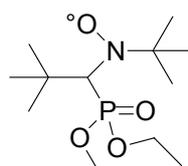
Schéma 19 : Structures des imidazolidinones



Ces nitroxydes s'avèrent contrôler la polymérisation du styrène à des vitesses plus rapides que celles observées en présence de TEMPO. En revanche, une trop forte proportion de réactions de terminaison est à déplorer dans le cas de la polymérisation de l'acrylate de *tert*-butyle stoppant cette dernière à 40% de conversion. Pour celle du méthacrylate de méthyle à 90°C, la croissance des chaînes ne dépasse guère 20-30% de conversion avec des indices de polymolécularité de 1,4-1,7, ce qui est tout de même une avancée certaine par rapport au cas du TEMPO. En effet, jusqu'à présent, les nitroxydes se sont révélés inefficaces à contrôler la polymérisation du méthacrylate de méthyle, car la chaîne propageante est sensible à une réaction de dismutation avec ces agents de recombinaison.

Tandis que ces études soulignent l'importance que joue la structure du nitroxyde sur le contrôle de la polymérisation, une des contributions les plus importantes fut apportée par Gnanou et Tordo⁷⁵. En 1996, un nouveau nitroxyde portant en position β de l'atome d'azote un groupe phosphonate, le N-*tert*-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde dénommé commercialement par ATOFINA « SG1 » (Schéma 20), s'est révélé efficace pour contrôler la polymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle à 123°C dans des temps raisonnables (≈ 3 h). Récemment, des essais de tacticité ont même été conduits lors de la polymérisation de l'acrylate de *tert*-butyle⁷⁶ en présence d'une alcoxyamine chirale à base de SG1. La gamme de monomères se prêtant au contrôle de leur polymérisation par le SG1, s'est ensuite élargie à des monomères^{77,78} tels la 4-vinylpyridine et le N,N-diméthylacrylamide.

Schéma 20 : Structure du SG1

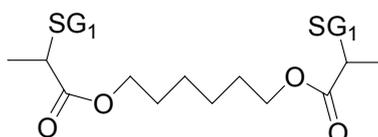


La plus grande fragilité de la liaison C-ON de l'alcoxyamine formée avec le SG1 comparée à celle de son analogue issu du TEMPO et la moindre stabilité du SG1 par rapport au TEMPO

(vitesse d'autodestruction plus élevée) sont susceptibles de générer dans le milieu une plus grande concentration en espèces propageantes actives et donc une vitesse de polymérisation plus rapide (2,5 fois). L'équipe de Gnanou et Tordo a réussi à pallier ainsi un désavantage de l'utilisation du TEMPO. Mais le principal caractère novateur réside dans le fait que le SG1 puisse contrôler la polymérisation des acrylates. A ce sujet, un léger excès de nitroxyde est nécessaire pour assurer un amorçage efficace. Ainsi, il existe une excellente concordance entre les masses molaires expérimentales et celles visées. De plus, les PABu ainsi synthétisés ont un très faible indice de polymolécularité de l'ordre de 1,1.

La synthèse de ce nitroxyde a été conçue par l'équipe de Tordo^{79,80}. Quant à la synthèse de copolymères à blocs en présence de SG1, Gnanou et al.⁸¹ ont souligné l'importance de l'ordre d'introduction des monomères. La cinétique de formation des différents blocs lors de la synthèse des copolymères à base de styrène et d'acrylate de *n*-butyle a été détaillée par la même équipe⁸² à l'aide du logiciel PREDICI. Toujours dans le même objectif, l'utilisation d'une dialcoxyamine⁸³ à deux extrémités SG1 (Schéma 21) a permis de pallier le problème d'ordre d'introduction des monomères et de synthétiser de manière contrôlée des copolymères tribloc poly(styrène-*b*-acrylate de *n*-butyle-*b*-styrène) avec un indice de polymolécularité de 1,4.

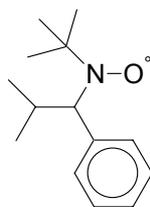
Schéma 21 : Structure de la dialcoxyamine



Une alcoxyamine trifonctionnelle a aussi été testée dans le but de synthétiser des étoiles à architecture bien contrôlée⁸⁴.

Ainsi, le SG1 s'est avéré être un nitroxyde porteur de nouveautés aussi bien au niveau cinétique qu'à celui de la synthèse macroradicalaire en raison de sa structure bien particulière⁸⁵. En effet, la présence d'un hydrogène en α de l'azote⁷⁹ lui ôte un peu de sa stabilité propre aux nitroxydes. L'équipe d'Hawker⁸⁶ a repris cette idée à la suite des premiers travaux sur le SG1, pour synthétiser d'autres nitroxydes α -hydrogénés stables. Parmi une série de nouveaux nitroxydes testés, le 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxy (TIPNO, Schéma 22), s'est révélé d'après l'auteur, « universellement » efficace en PRC.

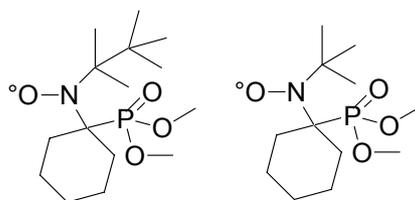
Schéma 22 : Structure du TIPNO



Même si les temps de polymérisation sont relativement longs (échelle de 10h), ce nitroxyde peut valablement être utilisé pour contrôler la polymérisation du styrène à 123°C avec un indice de polymolécularité de l'ordre de 1,1 ainsi que celle de l'acrylate de *n*-butyle en présence d'un léger excès de nitroxyde libre (5% molaire); les masses molaires théoriques concordent bien avec celles expérimentales. Hawker⁸⁷ a montré par la suite qu'en fonctionnalisant le TIPNO par des groupes hydroxyles et en formant ainsi des liaisons H intramoléculeaires, la vitesse de polymérisation pouvait être largement augmentée. La variété des monomères pouvant être polymérisée de manière contrôlée en présence de TIPNO s'est élargie aux acrylamides⁸⁸ et acrylonitriles⁸⁶ ainsi qu'aux 1,3-diènes^{89,90} tels l'isoprène ou le 1,3-butadiène. Des copolymères à blocs PABu-*b*-PS ou à base de poly(isoprène) ainsi que des architectures étoilées⁹¹ ou des copolymères statistiques poly(styrène-*co*-anhydride maléique)⁹² bien définis, ont pu être synthétisés.

En 2000, Catala⁹³ a proposé une structure nitroxyde dotée de groupes phosphonates (Schéma 23) dans le but de polymériser le styrène à basses températures. A 90°C, il s'avère que le groupement *tert*-octyle est à la source d'une dégradation du nitroxyde alors que celui portant le groupe *tert*-butyle assure un certain contrôle des masses jusqu'à 160 000g/mol. Les vitesses de polymérisation sont légèrement supérieures à celles en présence de TEMPO (18% de conversion en 17h) et les distributions des masses molaires plutôt larges ($I_p=1,6$).

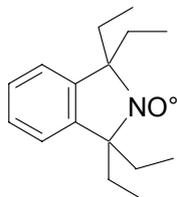
Schéma 23 : Nitroxydes proposés par Catala



En 2001, un nouveau nitroxyde plus encombré, le 1,1,3,3-tetraéthylisindoline-2-oxyl nitroxyde (**TEISO**) (Schéma 24), a été proposé par Zetterlund⁹⁴. La polymérisation du styrène

en sa présence démontre une croissance linéaire des masses molaires jusqu'à 50 000g/mol à 80% de conversion et à 110°C. La distribution des masses molaires obtenues est relativement étroite ($I_p=1,1-1,2$). En revanche, le contrôle de la polymérisation des méthacrylates s'est révélée infructueux.

Schéma 24 : Structure du TEISO



b. Synthèse *in-situ* du nitroxyde

Récemment Jérôme⁹⁵ a montré que la polymérisation du méthacrylate de *tert*-butyle dans l'eau revêt un caractère contrôlé à 80°C en présence de $K_2S_2O_8/NaNO_2/FeSO_4$. Les masses molaires croissent linéairement avec la conversion à hauteur de 60 000g/mol, mais les indices de polymolécularité augmentent régulièrement avec la croissance des chaînes (jusqu'à 1,8), signe de la présence importante de réactions parasites. La clef du contrôle repose sur la formation *in situ* de l'oxyde nitrique NO à partir du nitrite de sodium $NaNO_2$. Le composé nitroso formé après addition d'un radical sur NO, a la possibilité de réagir avec un radical du milieu pour donner un nitroxyde, qui assurera par la suite l'équilibre entre espèces actives et dormantes. Différentes étapes du mécanisme ont été mises en évidence en 2003 par Detrembleur⁹⁶. Ce procédé peu cher a été amélioré afin d'éliminer dans le milieu toute trace de métal, en remplaçant le sulfate de fer par de l'acide ascorbique⁹⁷. Par cette méthode, des extensions de chaînes jusqu'à 40% de conversion pour le second bloc, sont maintenant possibles à partir de polyméthacrylates synthétisés par cette voie.

La même équipe s'est aussi intéressée à la synthèse de nitroxyde *in situ* via l'utilisation de nitrone⁹⁸. En effet, par addition d'un radical issu de l'amorceur (BPO en particulier) sur ce dernier, il se forme un nitroxyde capable de piéger réversiblement les chaînes en croissance. La (co)polymérisation du styrène avec l'acrylonitrile s'avère ainsi contrôlée par cette méthode tout comme la synthèse de copolymères à blocs du type PS-*b*-PABu ou PS-*b*-poly(isoprène).

c. Conclusion

Le tableau suivant donne un aperçu des nitroxydes dont les polymérisations revêtent des caractéristiques plus intéressantes que celles du TEMPO.

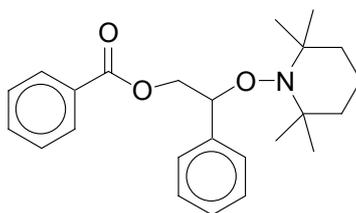
Tableau 3 : Comparaison des différents nitroxydes

<i>Nitroxydes</i>	<i>Monomère</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Vitesse</i>	<i>Conversion maximale</i>	<i>Mn max (g/mol), Ip</i>
TEMPO	<i>Styrène</i>	130	autopolymérisation		80 000g/mol, Ip=1,2
+hydroxyacétone +acide ascorbique en miniémulsion	<i>Acrylate</i>	130		-0%	
		145		-60-70%	63 000g/mol, Ip=1,6
		135		-100%	12 000g/mol, Ip=1,7
	<i>Méthacrylate</i>			10%	
+hydroxyacétone	<i>Isoprène</i>	145		50%	10 000g/mol, Ip=1,4
DBN	<i>Styrène</i>	80-90	Vp>Vp _{TEMPO}	40%	70 000g/mol, Ip=1,2
	<i>Acrylate</i>	120		30%	6000g/mol, Ip=1,4
SGI	<i>Styrène</i>	123	rapide		100 000g/mol, Ip=1,1
	<i>Acrylate</i>	120	rapide		100 000g/mol, Ip=1,1
	<i>Méthacrylate</i>	120		30%	50 000g/mol, Ip=1,4-1,8
	<i>4-Vinylpyridine</i>	110		55%	60 000g/mol, Ip=1,2
	<i>Acrylamide</i>	110		50%	12 000g/mol, Ip=1,4
TIPNO	<i>Styrène</i>	123	lent		Ip=1,1
	<i>Acrylate</i>	123	lent	85%	140 000g/mol, Ip=1,1
	<i>Acrylonitrile</i>	120			55 000g/mol, Ip=1,13
	<i>Acrylamide</i>	120			48 000g/mol, Ip=1,2
Imidazolidinone	<i>Styrène</i>	130	Vp>Vp _{TEMPO}	90%	16 000g/mol, Ip=1,2-1,3
	<i>Acrylate</i>	120		40%	9000g/mol, Ip=1,4
	<i>Méthacrylate</i>	90		38%	35 000g/mol, Ip=1,4-1,7
TEISO	<i>Styrène</i>	110	Vp long		70 000g/mol, Ip=1,1-1,2
	<i>Méthacrylate</i>	<100		5%	17 000g/mol, Ip=1,4-1,7
NaNO₂/K₂S₂O₈/ FeSO₄ ou acide ascorbique	<i>Méthacrylate</i>	80	Vp long	50%	60 000g/mol, Ip=1,2-1,6
nitrone	<i>Styrène</i>	110		60%	60 000g/mol, Ip=1,2-1,3

2. Utilisation d'alcoxyamine

En 1994, Hawker⁹⁹ *et al.* ont identifié le composé de monoaddition obtenu aux tous premiers instants de la polymérisation du styrène amorcée par le peroxyde de benzoyle (BPO) en présence de TEMPO. Après avoir été isolée, cette alcoxyamine (Schéma 25) a pu être utilisée comme amorceur de la polymérisation du styrène à 125°C dans le but de s'affranchir des problèmes d'efficacité liés aux amorceurs radicalaires classiques (composés azo et peroxydiques, ...).

Schéma 25 : Alcoxyamine isolée par Hawker



Les masses molaires des polymères obtenus sont très voisines de celles théoriques calculées à partir de la concentration initiale en alcoxyamine. Cela suggère que l'efficacité d'amorçage d'un tel système est proche de un dans les conditions employées par Hawker. Ainsi, le système unimoléculaire à base d'alcoxyamine permettrait un meilleur accord entre masses molaires mesurées et celles visées, et des indices de polymolécularité plus faibles que le système bicomposant TEMPO/BPO¹⁰⁰. Un travail similaire a été réalisé par Boutevin¹⁰¹ à propos du SG1 : alors que les vitesses de polymérisation sont comparables entre un système AIBN/SG1 et une alcoxyamine, Boutevin a observé une meilleure efficacité de l'amorceur dans le cas de l'amorçage unimoléculaire.

Depuis ces travaux, la technique d'amorçage à l'aide d'une alcoxyamine s'est largement développée¹⁰². Les alcoxyamines générant un radical alkyle de même nature que l'extrémité active du polymère en croissance sont dorénavant les plus prisées : en plus d'une efficacité élevée, elles présentent l'avantage de réunir des vitesses d'amorçage et de propagation proches.

Après avoir décrit brièvement les capacités et les limites des différents nitroxydes existants, nous allons nous intéresser aux cinétiques de polymérisation qui en découlent.

IV. Etudes cinétiques de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

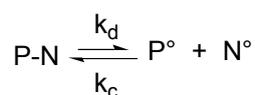
1. Evaluation des constantes d'équilibre

Dans cette partie, nous évoquerons uniquement le cas des espèces polymères. En effet, leurs constantes de vitesse peuvent ou non différer de leurs homologues de plus faible masse molaire, lesquels seront abordés dans le paragraphe 5.

a. **Processus d'activation: dissociation des espèces dormantes k_d**

Les systèmes à base de nitroxyde sont définis par un processus réversible de dissociation/recombinaison selon le schéma suivant :

Schéma 26 : Equilibre entre espèces dormantes/actives



où P° représente un radical polymère, N° un nitroxyde et P-N l'espèce sous forme dormante.

La valeur de la constante de vitesse de dissociation (k_d) d'un adduit polymère-nitroxyde est essentielle dans l'évaluation de la performance du système considéré. k_d définit le nombre moyen d'activations qu'une chaîne peut subir par unité de temps. Elle doit être suffisamment élevée pour assurer des temps de polymérisation acceptables, mais inférieure à une valeur seuil au-delà de laquelle la concentration en radicaux est trop élevée. Plusieurs méthodes de mesure ont été élaborées pour la déterminer.

♣Fukuda¹⁰³ et ses collaborateurs ont mis au point une méthode fondée sur l'observation de l'évolution des masses molaires aux premiers instants de la polymérisation en présence d'une alcoxyamine polymère P-N. Par activation de cette dernière, le radical P° propage jusqu'à un nouveau cycle de désactivation par le nitroxyde. L'espèce formée de DP_n différent est alors distinguable du précurseur par CES, et l'intégration de leur aire respective permet la détermination de k_d . Fukuda¹⁰⁴ a amélioré la séparation des pics par ajout d'un amorceur (*tert*-butyl hydroperoxide) en présence d'alcoxyamine sans modification notable de la valeur de k_d . Les nouvelles chaînes issues de cet amorceur par recombinaison avec le nitroxyde libre ont simplement pour effet d'augmenter le temps de vie des espèces propageantes. Récemment, cet

auteur¹⁰⁵ a établi un bilan des constantes k_d mesurées par cette méthode pour différents nitroxydes lors de la polymérisation du styrène à 120°C.

Tableau 4 : Valeurs de k_d pour différentes alcoxyamines (où $k_d = A_d \exp(-E_d/RT)$)

Alcoxyamine	$A_d(s^{-1})$	$E_d(kJ.mol^{-1})$	$10^3 k_d(s^{-1})$ à 120°C
PS-TEMPO ¹⁰³	$3,0.10^{13}$	124	1
PS-DBN ¹⁰⁵	$3,8.10^{14}$	120	42
PS-SG1 ¹⁰⁵	$2,0.10^{15}$	130	11
PS-SG1 ¹⁰⁶	$1,0.10^{14}$	121	3,4
PtABu-DBN ⁶⁴			1

Le Tableau 4 montre que le PS-DBN -nitroxyde acyclique décrit page 22- possède une constante de dissociation plus élevée que celle de son homologue issu du TEMPO. Le facteur stérique joue donc un rôle important en intervenant sur le facteur entropique A_d ($A_{d,TEMPO} < A_{d,DBN} < A_{d,SG1}$) mais pas sur le facteur enthalpique E_d . En revanche, la constante de vitesse k_d du PS-SG1 est étonnamment faible du fait d'une grande énergie d'activation de dissociation due à l'effet électroattracteur du groupe phosphonate. On peut noter que les constantes de vitesse concernant les alcoxyamines issues du SG1 diffèrent d'un auteur à l'autre dans des proportions peu importantes^{105,106}, ce qui montre la fiabilité de cette technique. k_d varie en fonction non seulement du nitroxyde utilisé mais aussi du monomère. En effet, sa valeur est 40 fois plus élevée avec le système PtABu-DBN qu'avec celui PS-DBN.

♣ Pour éviter de déconvoluer les chromatogrammes issus de SEC, Fukuda¹⁰⁷ a mesuré k_d en gardant le même protocole que précédemment mais en utilisant les indices de polymolécularité attribué à chaque espèce. Les résultats sont semblables à ceux issus de la méthode « directe » décrite auparavant.

♣ Une autre méthode pour déterminer k_d a été développée par Bon¹⁰⁸. Elle est fondée sur la capture des radicaux P° par de l'oxygène ajouté volontairement dans le milieu tandis que la concentration en nitroxyde libre est mesurée par RPE.

b. Détermination de K et k_c

Selon le Schéma 26, la constante d'équilibre K s'écrit :

$$K = \frac{k_d}{k_c} = \frac{[N^\circ][P^\circ]}{[P-N]}$$

Sachant que les concentrations en radicaux P° et N° sont négligeables devant celle des formes dormantes P-N, cette dernière peut être considérée comme constante ($[P-N]=[P-N]_0$). D'autre part, la pente du tracé de $\ln([M]_0/[M])$ vs temps permet de déterminer $[P^\circ]$ (en connaissant k_p) et un suivi *in situ* de la réaction par RPE donne $[N^\circ]$.

Le tableau suivant regroupe différentes valeurs de K déterminées par cette méthode :

Tableau 5 : Récapitulatif des valeurs K déterminées par RPE

<i>Alcoxyamines</i>	<i>K (mol.L⁻¹)</i>	<i>k_c(L.mol⁻¹.s⁻¹)</i>
PS-TEMPO ¹⁰⁹	2,1.10 ⁻¹¹ à 125°C	7,6 10 ⁷
PS-SG1 ¹⁰⁶	6,0.10 ⁻⁹ à 120°C	5,7 10 ⁵
PABu-SG1 ¹⁰⁶	1,7.10 ⁻¹⁰ à 120°C	4,2 10 ⁷

La valeur de la constante d'équilibre K rend compte de la proportion des espèces dans le système et donc de la force de la liaison C-ON. K est 300 fois plus élevée pour le système PS-SG1 que pour celui PS-TEMPO. De ce fait, une polymérisation conduite en présence de SG1 va présenter plus de chaînes sous forme active que celle en présence de TEMPO, d'où une vitesse de réaction plus rapide. La nature du monomère (styrène ou acrylate) va aussi jouer sur la dynamique de l'équilibre. Connaissant K et k_d , la valeur de k_c peut être facilement déduite (Tableau 5).

D'autres auteurs ont déterminé par des simulations informatiques, les constantes de vitesse relatives à l'équilibre de contrôle. En 1996, Matyjaszewski¹¹⁰ a utilisé le programme PREDICI pour simuler des polymérisations du styrène en présence de TEMPO. Il a évalué les constantes de recombinaison (k_c) et d'échange (K) à 120°C à 10⁸ mol⁻¹.L.s⁻¹ et 10⁻¹¹ mol.L⁻¹ respectivement en ajustant les simulations aux points expérimentaux.

Une autre méthode pour déterminer K -constante d'échange- consiste à utiliser les équations cinétiques établies au paragraphe 2 p37 à partir de l'effet radical persistant. Boutevin a mis à profit cet outil pour évaluer K pour le système PS-SG1 à partir de la pente des courbes cinétiques, dans le cas d'un grand excès de nitroxyde¹¹¹ entre 115 et 130°C. La gamme de températures n'étant pas assez large, cette étude a été reprise par Fukuda¹¹² à 80°C. En extrapolant, on peut noter une légère différence de valeurs entre ces deux auteurs. Par la suite, Boutevin¹¹³ a déterminé K sans excès de SG1 à 123°C en estimant k_t , supposition moins rigoureuse compte tenu des incertitudes concernant cette constante. Cette méthode a été

réemployée par le même auteur pour des alcoxyamines PABu-SG1¹¹⁴ avec un excès de SG1. Toutes les valeurs trouvées ont été vérifiées par des simulations cinétiques sous les logiciels GEAR ou PREDICI.

En 2002, Chauvin¹¹⁵ et al. ont déterminé de manière originale les constantes K et k_c (et par déduction k_d) par un suivi en ligne (ACOMP : Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization Reaction) de la conversion, des masses molaires en masse et de la viscosité lors de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence de SG1. L'intérêt de la méthode réside dans l'analyse (η , M_w) de structures bien particulières comme des polymères en étoiles ou des polymères ramifiés.

c. Récapitulatif des différentes constantes de vitesse

Les tableaux suivants rassemblent les valeurs des constantes de vitesse k_d et k_c , et d'équilibre K déterminées par les différentes méthodes décrites auparavant en fonction du monomère et du nitroxyde étudiés. Ces tableaux faciliteront la lecture de qui souhaite utiliser des données cinétiques en PRC (PREDICI, ...).

Tableau 6 : Récapitulatif des constantes de dissociation k_d

Nitroxyde	Alcoxyamine	$A_d (s^{-1})$	$E_d (kJ.mol^{-1})$	$T (°C)$	$10^3 k_d (s^{-1})$	Méthodes	Références
TEMPO	PS-TEMPO	$3,0.10^{13}$	124	120	1	SEC, Mn	103
	PS-TEMPO	10^{16}	140	120	2,4	RPE	108
	PS-TEMPO			120	1	Simulations	110
	PS-TEMPO			110	0,41	SEC, Ip	107
	PS-TEMPO			110	0,38	SEC, Mn	104
SG1	PS-SG1	$2,0.10^{15}$	130	120	10	SEC, Mn	105
	PS-SG1	$1,0.10^{14}$	121	120	3,4	SEC, Mn	106
	PnABu-SG1	$1,7.10^{15}$	130	120	7,1	SEC, Mn	106
	PnABu-SG1			120	4,3	ACOMP,	115
DBN	PS-DBN	$3,8.10^{14}$	120	120	42	SEC, Mn	105
	PtABu-DBN			120	1	SEC, Mn	64

Tableau 7 : Récapitulatif des constantes K et k_c

Nitroxyde	Alcoxyamine	A_k (s^{-1})	E_k ($kJ.mol^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	K ($mol.L^{-1}$)	k_c ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	Méthodes	Références
TEMPO	PS-TEMPO			125	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$7,6 \cdot 10^7$	RPE	103,109
	PS-TEMPO			120	10^{-11}	$1 \cdot 10^8$	Simulation	110
SG1	PS-SG1			120	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^5$	RPE	106
	PS-SG1			120	$6,1 \cdot 10^{-9}$		Cinétique	113
	PS-SG1	$1,45 \cdot 10^7$	113,5		$1,18 \cdot 10^{-8}$		Cinétique	111
	PnABu-SG1			120	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^7$	RPE	106,
	PnABu-SG1	$4,93 \cdot 10^5$	119,3	120	$6,95 \cdot 10^{-11}$		Cinétique	114
	PnABu-SG1			120	$1,53 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^7$	ACOMP	115
DBN	PS-DBN			90	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^7$	RPE	65
Su-DBN	PS-SuDBN	$1,3 \cdot 10^6$	107	120	$8 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^5$	RPE	65

On peut noter dans ces deux tableaux que, pour les mêmes conditions expérimentales (T , système utilisé), les valeurs obtenues diffèrent d'une méthode à l'autre tout en restant cohérentes entre elles. Ces différences montrent que les méthodes de détermination ont leur importance –et leurs limitations- et qu'il faut donc porter attention aux hypothèses émises dans chacun des cas avant de les utiliser.

D'autre part, ces données cinétiques permettent de caractériser précisément les systèmes étudiés. En effet, Fischer^{120,116} a fait le lien entre les caractères « vivant » et contrôlé d'une polymérisation selon les valeurs que prennent les constantes k_c , k_d , K par rapport à celles de propagation et de terminaison. Il a montré qu'il est possible d'avoir une polymérisation « vivante » produisant peu de chaînes mortes tout en ayant une large distribution des masses molaires. Selon le monomère utilisé (à k_p et k_t donnés), le caractère « vivant » peut être déterminé par la constante d'équilibre $K=k_d/k_c$ qui ne doit pas être trop élevée. D'un autre côté, le contrôle de la polymérisation est assuré par le produit $k_d k_c$ qui doit rester inférieur à une valeur limite propre à chaque monomère. Plusieurs cas limites peuvent se présenter :

-A K donnée, une trop faible valeur de k_d et donc une trop longue période d'amorçage entraîne la formation de nouvelles chaînes au cours de la polymérisation. Les chaînes seront « vivantes » mais avec une large distribution des masses molaires.

-Au contraire pour un produit $k_c k_d$ constant, une augmentation de k_d peut augmenter la vitesse de polymérisation au détriment d'une proportion plus importante de chaînes mortes. Les masses molaires seront alors contrôlées, mais les polymères ne seront pas capables de réamorcer de nouvelles chaînes.

Les valeurs que prennent k_d et k_c sont donc cruciales au bon déroulement de la polymérisation et à son contrôle. Les résultats de ce paragraphe montrent bien que chaque couple nitroxyde/monomère possède une énergie de liaison qui lui est caractéristique, ce qui implique des cinétiques et une vitesse de polymérisation propres.

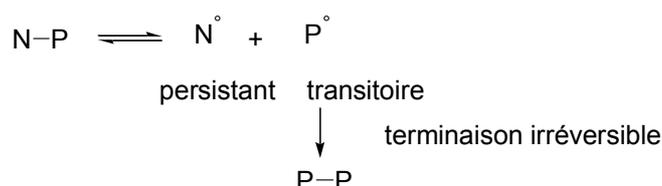
2. Vitesse de polymérisation et concentrations en radicaux théoriques

a. Equations théoriques générales et importance des réactions de terminaison

1) Effet Radical Persistent

L'Effet Radical Persistent est un concept bien développé par H.Fischer qui permet d'expliquer les tendances inhabituelles de certains systèmes radicalaires. Il intervient dans des systèmes où coexistent initialement en quantité égale un radical transitoire P° et un radical dit persistant N° (Schéma 27).

Schéma 27 : Modèle de l'Effet Radical Persistent



Le radical persistant ne peut pas réagir sur lui-même mais peut se coupler avec le radical transitoire ; en revanche, ce dernier disparaît progressivement par réaction avec lui-même. De ce fait, on assiste à une lente accumulation du radical persistant qui rend moins probable la terminaison bimoléculaire des radicaux transitoires à mesure que le temps passe.

Ce concept peut être transposé à un système de polymérisation radicalaire contrôlée composé d'une alkoxyamine et de monomère où aucun radical N° n'est présent au début de la réaction. Sous l'influence de la température, l'alkoxyamine de départ génère des nitroxydes persistants N° et des radicaux amorceurs P°_0 dans les mêmes proportions. $[P^\circ_0]$ et $[N^\circ]$ croissent linéairement avec le temps par décomposition de l'alkoxyamine ; ce régime ne dure que

quelques millisecondes. P°_0 peut additionner une unité monomère pour donner un radical P° . Ces deux radicaux sont supposés être cinétiquement identiques et seront notés P° .

A partir de cet instant, l'effet radical persistant intervient. La concentration en P° diminue par terminaison irréversible alors que celle en N° va croissante. L'excès de radicaux nitroxyles ainsi formé favorise alors la réaction entre N° et P° vers la formation des espèces P-N. Les radicaux P° sont dès lors fortement enclin à se combiner majoritairement avec les espèces N° . Leur concentration chute et les réactions de terminaison irréversibles deviennent de plus en plus improbables.

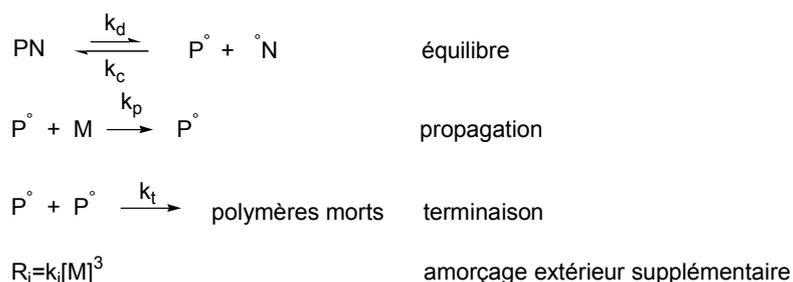
Si initialement, le milieu contient du nitroxyde libre, le temps d'atteinte d'un pseudo état stationnaire est plus court, voire nul si trop de nitroxyde est présent dans le milieu.

L'observation de l'effet radical persistant en polymérisation a été en premier lieu reconnu par Johnson et al.¹¹⁷ puis par Fukuda¹⁰⁹ et Matyjaszewski¹¹⁰ pour la polymérisation du styrène avec le TEMPO. Plus récemment, Fischer^{118,119,120} a établi une analyse théorique plus détaillée de l'effet radical persistant en PRC. Le lecteur peut se référer à une étude plus complète dans sa revue¹²¹. La suite de cette partie se réfère à l'ensemble de ces travaux et a pour but de faire le point sur les cinétiques d'une polymérisation en présence de nitroxyde.

2) Equations théoriques

Une polymérisation en présence d'alcoxyamine peut être décrite par les réactions suivantes¹²² :

Schéma 28 : Réactions possibles pour un système en présence de nitroxyde



où R_i est la vitesse d'amorçage -supposée constante- des radicaux non issus de la décomposition de l'alcoxyamine (amorçage spontané du monomère par exemple), et k_t est la constante de vitesse de terminaison entre deux radicaux polymères. Nous considérerons par la suite que le degré de polymérisation n'intervient pas dans la notation de P° . Par définition, les vitesses instantanées des radicaux N° et P° s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{d[N^\circ]}{dt} = k_d[P-N] - k_c[P^\circ][N^\circ] \quad (III)$$

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = k_d[P-N] - k_c[P^\circ][N^\circ] + R_i - k_t[P^\circ]^2 \quad (IV)$$

Les constantes de vitesse sont supposées indépendantes de la longueur des chaînes ou d'autres facteurs tels la viscosité. Généralement, la concentration $[P^\circ]$ (10^{-8} - 10^{-7} M) est largement inférieure à celle en N° ce qui revient à négliger $d[P^\circ]/dt$ devant $d[N^\circ]/dt$. La soustraction des équations (III) et (IV) donne alors :

$$\frac{d[N^\circ]}{dt} = k_t[P^\circ]^2 - R_i \quad (V)$$

En prenant en compte la constante d'équilibre K ,

$$K = \frac{[P^\circ][N^\circ]}{[P-N]}$$

et en supposant que le nombre de chaînes mortes est faible par rapport à celui des chaînes vivantes, $[P-N] \approx [P-N]_0 = [I]_0$, l'équation (V) s'écrit alors:

$$\boxed{\frac{d[N^\circ]}{dt} = k_t \frac{(K[I]_0)^2}{[N^\circ]^2} - R_i} \quad (VI)$$

L'intégration de cette équation donne les résultats suivants :

$$\text{Ln} \left[\frac{(1+z)(1-z_0)}{(1-z)(1+z_0)} \right] - 2(z-z_0) = bt \quad (VII)$$

avec

$$z = \left(\frac{R_i}{k_t K^2 [I]_0^2} \right)^{1/2} [N^\circ] \quad b = \frac{2R_i^{3/2}}{(k_t K^2 [I]_0^2)^{1/2}}$$

L'équation (VII) est applicable à tous les systèmes à base de nitroxyde. Selon les couples nitroxyde/monomère et les conditions expérimentales utilisées, cette équation peut se simplifier selon le cas de figure considéré. Le détail des calculs, établi par Fischer, est mentionné dans les références **118, 119, 120**. Les résultats théoriques de ces intégrations sont décrits ci-dessous. Leur vérification expérimentale sera détaillée dans le paragraphe suivant.

♣1^{er} cas : R_i non négligeable (noté « $R_i > 0$ »), $[N^\circ]_0 = 0$ et $bt \gg 1$ (cas de l'état dit stationnaire)

Selon ces conditions, les concentrations en N° et P° sont égales à :

$$[N^\circ] = (K[I]_0) \left(\frac{k_t}{R_i} \right)^{1/2}$$

$$[P^\circ] = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2}$$

Dans ce cas, la vitesse de polymérisation $R_p = k_p[M][P^\circ]$, est indépendante de la réaction d'activation réversible et est identique à celle d'un système conventionnel. L'état stationnaire en radicaux P° dépend uniquement des réactions d'amorçage parasite R_i et de terminaison k_t . L'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ vs temps est donnée selon l'expression :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} t \quad (VIII)$$

On peut noter qu'elle suit une loi linéaire du premier ordre en fonction du temps.

♣ 2^{ème} cas : R_i négligeable et $[N^\circ]_0 = 0$

En tenant compte de ces conditions, l'intégration de l'équation (VII) donne les expressions suivantes :

$$[N^\circ] = (3k_t K^2 [I]_0^2)^{1/3} t^{1/3}$$

$$[P^\circ] = \left(\frac{K[I]_0}{3k_t}\right)^{1/3} t^{-1/3}$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{K[I]_0}{3k_t}\right)^{1/3} t^{2/3} \quad (IX)$$

On peut noter, contrairement au cas précédent, une baisse permanente de la concentration en radicaux propageants P° (à la puissance $-1/3$), due aux réactions de terminaison. La courbe logarithmique de la conversion n'évolue plus linéairement avec le temps mais dénote d'une certaine courbure initiale, signe de la baisse de la concentration en radicaux P° (Figure 2).

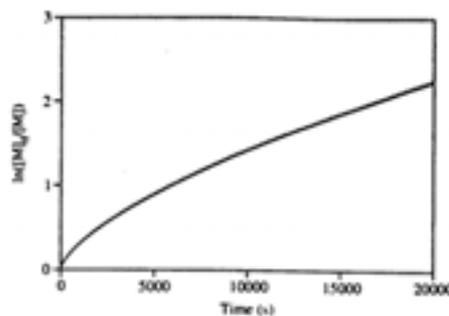


Figure 2 : Tracé de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps dans le cas n°2

En pratique, il n'est pas toujours évident de distinguer une loi en $t^{2/3}$ de celle en t (équations (VIII) et (IX)).

♣ 3^{ème} cas : R_i négligeable et $[N^\circ]_0 \gg \gg 0$ (excès initial de nitroxyde)

Dans ces conditions expérimentales, l'intégration de l'équation (VII) donne :

$$\boxed{\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \left(\frac{k_p K [I]_0}{[N^\circ]_0} \right) t \quad (X)}$$

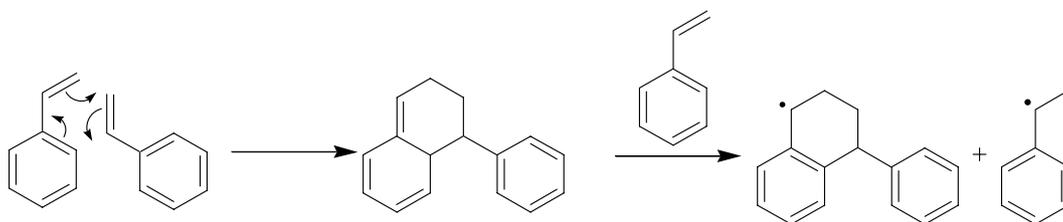
Dans ce cas, l'allure de $\ln([M]_0/[M])$ suit une loi linéaire en t. En introduisant un excès de nitroxyde, l'événement terminaison est minimisé jusqu'à ne plus apparaître dans les équations cinétiques.

La partie suivante concerne une vérification expérimentale et descriptive des trois cas détaillés précédemment.

b. Cas 1 : Système avec un amorçage extérieur non négligeable

Comme nous l'avons décrit auparavant, chaque couple nitroxyde/monomère possède ses propres constantes de vitesse k_d , k_c liées à l'équilibre entre espèces dormantes et actives. Cependant, pour certains couples, la valeur de la constante de vitesse de dissociation peut être trop faible comparée à celle d'une création indépendante des radicaux (par exemple la création thermique de radicaux par autopolymérisation du styrène selon le mécanisme de Mayo Lewis (Schéma 29)); la vitesse de polymérisation ne dépendra alors plus de la concentration initiale en alcoxyamine et sera dominée par cet amorçage extérieur. Ce paragraphe se réfère donc à des systèmes dont la constante de dissociation est faible, voire très faible : styrène/TEMPO, PtABu/DBN par exemple (Tableau 6, page 34).

Schéma 29 : Mécanisme de l'autoamorçage du styrène proposé par Mayo Lewis



Catala⁶³ fut l'un des premiers auteurs à remarquer que, lors de la polymérisation du styrène amorcée par une alcoxyamine à base de styrène et de DBN à 90°C ($k_d=2,04.10^{-3}s^{-1}$), R_p est indépendante de la concentration en alcoxyamine. Par la suite, Fukuda et Yamada¹⁰⁹ firent la

même observation pour la polymérisation du styrène en présence de TEMPO à 125°C. Parallèlement, l'équipe de Matyjaszewski¹¹⁰ vérifia ce phénomène pour le même système à partir de simulations sous le logiciel PREDICI.

Ainsi, la cinétique de polymérisation suit l'effet radical persistant et est décrite par l'équation (VIII). Elle est identique à celle issue d'une polymérisation radicalaire conventionnelle (cf chapitre précédent) et ne fait pas intervenir la concentration en alcoxyamine puisque l'amorçage extérieur impose sa vitesse. Une comparaison avec des expériences sans alcoxyamine^{109,110} montre bien que la vitesse de polymérisation est identique à celle d'un système amorcé thermiquement. Fukuda¹²³ a vérifié la constance de la concentration en radicaux polymères $[P^\circ]$ en présence de $[TEMPO]$ par des simulations sous le logiciel CRAY et a montré que cet état stationnaire était atteint en 5 min pour une concentration initiale en alcoxyamine de 50 mmol/L.

Dans ces systèmes, l'état stationnaire des chaînes polymères est assuré par la balance entre la production thermique de radicaux se recombinaut avec l'excès de nitroxyde et par la disparition de P° due aux réactions de terminaisons bimoléculaires. La clef du contrôle d'un tel système (monomère s'autopolymérisant et constantes d'équilibre relativement basses) repose ainsi sur un apport extérieur en radicaux.

Une autre manière de vérifier l'équation (VIII) consiste à ajouter dans le milieu un amorceur supplémentaire (R_i encore plus grand). Pour ce faire, Fukuda¹²⁴ a suivi l'influence de l'ajout de *tert*-butyl hydroperoxide (BHP) sur R_p pour la polymérisation du styrène en présence de TEMPO. Non seulement, la vitesse de polymérisation est multipliée par un facteur 3, mais le contrôle des masses reste inchangé avec cet ajout (profil de M_n en fonction de la conversion et indice de polymolécularité identiques). Ainsi, cette étude prouve que la vitesse de polymérisation en présence de TEMPO peut être largement augmentée sans entraver une perte de contrôle des masses molaires. De la même manière, Fukuda⁶⁴ a démontré que l'addition d'amorceur extérieur dicumyl peroxide (DCP) peut jouer le rôle d'accélérateur de la polymérisation de l'acrylate de *tert*-butyle à 120°C en présence de DBN sans modifier le contrôle de la polymérisation ou augmenter l'indice de polymolécularité, puisque l'évolution des masses molaires ne dépend pas de la concentration en amorceur mais plutôt de celle en TEMPO. D'autres auteurs se sont aussi intéressés à diminuer les temps de réaction d'un tel système. Pour ce faire, Georges et Veregin^{125,126} ont démontré l'avantage d'utiliser l'acide camphrosulfonique (CSA) pour diminuer l'excès de TEMPO créé au cours de la réaction. Par ce biais, la vitesse de polymérisation est largement augmentée par consommation du

nitroxyde par le CSA mais les indices de polymolécularité aussi ! Par ailleurs, l'ajout d'autres acides avait déjà fait l'objet d'études antérieures¹²⁷.

Jusque là, pour qu'un système appartienne au premier cas de résolution des équations de Fischer et Fukuda ($R_i > 0$), il a fallu comparer la vitesse de dissociation à celle de l'amorçage extérieur. Nous nous sommes donc particulièrement intéressés à des systèmes à faible k_d . Cependant, Fukuda a récemment montré que l'équation (VIII) est aussi valable¹¹² pour des systèmes à élevé k_d (et donc avec un R_i encore plus élevé) comme le couple styrène/SG1 en présence d'amorceur (BPO) supplémentaire dans le milieu.

c. Systèmes avec un amorçage extérieur négligeable (cas 2 et 3)

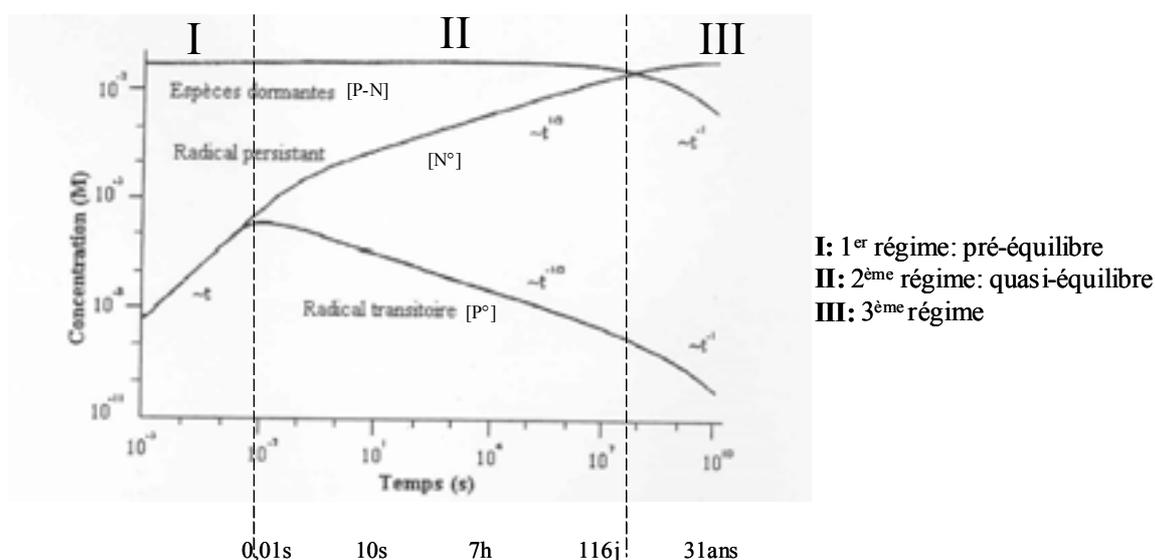
1) Cas 2 : Sans excès de nitroxyde

Pour certains systèmes, la constante de dissociation est si élevée que l'apport d'un amorçage extérieur comme celui thermique du styrène est négligeable. Ainsi, la vitesse de polymérisation est largement supérieure à celle de l'autopolymérisation du styrène par exemple et dépend de la seule concentration initiale en alcoxyamine. Le système suit un état non-stationnaire ($[P^\circ]$ évolue au cours du temps) selon l'équation (IX). Ce phénomène fut reporté en premier par Fischer¹¹⁸ par une analyse théorique de l'effet radical persistant. Fukuda¹²⁸ le démontra expérimentalement en présence d'une alcoxyamine à base de DBN et d'un dérivé du styrène possédant un substituant oligosaccharide (autopolymérisation du monomère négligeable). Les valeurs expérimentales ont vérifié l'équation (IX) et les vitesses de polymérisation se révélèrent donc dépendantes, contrairement au cas 1, de la concentration en alcoxyamine de départ. De plus, l'allure linéaire du tracé des masses molaires en fonction de la conversion varie avec la concentration en amorceur. Par la suite, Fischer¹²⁹ a prouvé expérimentalement les fondements de sa théorie par un descriptif de la décomposition de l'alcoxyamine cumyl-TEMPO (l' α -méthylstyrène étant connu pour ne pas s'autopolymériser). L'effet radical persistant fut aussi observé par Gnanou¹⁰⁶ pour les polymérisations du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle en présence de SG1. Une étude cinétique par RPE de la polymérisation a permis de suivre l'évolution des concentrations $[P^\circ]$ et $[N^\circ]$ en fonction du temps. Comme l'a montré théoriquement Fischer^{119,120}, trois régimes sont différenciables au cours de la polymérisation. Un cliché « parlant » représentant

l'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du temps est représenté sur le Schéma 30 :

♣ pendant la période de pré-équilibre (I) durant laquelle l'alcoxyamine se décompose, les concentrations en nitroxyde et en radicaux P° augmentent linéairement avec le temps. A mesure que les réactions de terminaison irréversibles entre P° interviennent dans le milieu, le nitroxyde s'accumule et déplace l'équilibre vers les formes dormantes (effet radical persistant).

Schéma 30 : Concentrations des différentes espèces en fonction du temps



♣ le deuxième régime (II) correspond à un état de quasi-équilibre, quasi car $[P^\circ]$ décroît toujours en fonction du temps du fait que les réactions de terminaison ne peuvent être évitées complètement (état non stationnaire). Cela signifie qu'après une croissance linéaire de $[P^\circ]$ avec la décomposition de l'alcoxyamine, $[P^\circ]$ décroît avec le temps passant donc par un maximum situé dans la région de la milliseconde.

♣ à la fin du processus (III), $[N^\circ]$ atteint la valeur initiale $[I]_0$.

Expérimentalement, lors de la polymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle à partir d'un macroamorceur à base de SG1 de $DP_n=35$, Gnanou et al.¹⁰⁶ ont confirmé le premier régime théorique du Schéma 30 par la mise en évidence d'un maximum de $[P^\circ]$ en début de polymérisation, dû aux réactions initiales de terminaison, clef du contrôle dans ce type de polymérisation. Cependant, au cours de la deuxième période, ces auteurs n'ont observé qu'une faible décroissance de la concentration en radicaux P° alors que le Schéma 30 et les équations théoriques (IX) prédisent une diminution de $[P^\circ]$ à la puissance $-1/3$ en fonction du

temps. Ainsi, les valeurs expérimentales semblent différer de la théorie car ce modèle ne tient pas compte des variations de k_t avec la longueur des chaînes ou avec la viscosité.

D'autre part, les équipes de Boutevin¹¹³ et de Fukuda¹¹² ont vérifié expérimentalement le deuxième régime du Schéma 30 et ont trouvé un ordre en 2/3 pour la variation de $\ln([M_0]/[M])$ avec le temps (équation (IX)) dans le cas de la polymérisation du styrène en présence de différentes concentrations en alcoxyamine styryle-SG1, ordre valable jusqu'à ce que la viscosité n'intervienne pas (diminution de k_t). Des simulations sous Predici ont validé le modèle pour de faibles conversions.

Dans une récente publication¹²⁰, Fischer a montré aussi la possibilité de prévoir par son modèle (cas 2) le temps requis pour un taux de chaînes mortes fixé :

$$t_\phi = \phi^3 \frac{[I]_0}{3k_t K^2}$$

où $\phi = [\text{polymères morts}]/[I]_0$ est le taux de chaînes mortes. Cette équation est d'un grand intérêt pour la synthèse de copolymères à blocs.

2) Cas 3: excès de nitroxyde

Boutevin¹¹¹ a étudié la cinétique de polymérisation du styrène en présence d'une macroalcoxyamine PS-SG1 et d'un excès de SG1 ($[SG1]/[PS-SG1]=2,6$) à 125°C et a montré que jusqu'à 20% de conversion, la cinétique suit la loi décrite par l'équation (X), à savoir une évolution linéaire de $\ln([M_0]/[M])$ avec le temps. Fukuda¹¹² a réalisé la même expérience ($[SG1]/[PS-SG1]=0,07$), mais à 80°C et a vérifié l'équation (X) au moins jusqu'à 6% de conversion. Boutevin a renouvelé son étude pour la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle¹¹⁴ avec un excès en SG1 de 0,8 et montré une variation linéaire jusqu'à 18% de conversion puis une déviation expliquée par la dégradation du nitroxyde ($k_{deg}=2,79 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 123°C).

d. Conclusions

A travers les différents cas possibles, il a été mis en évidence que la réaction de terminaison joue un rôle essentiel dans les cinétiques de polymérisation contrôlée par les nitroxydes et qu'elle ne peut donc pas être omise du mécanisme. En effet, elle intervient directement dans les équations cinétiques décrites précédemment (cas 1 et 2). A la différence d'un processus

anionique, la réaction de terminaison est cruciale en début de polymérisation pour l'établissement du quasi-équilibre (effet radical persistant) et donc pour le contrôle de la polymérisation.

e. Comparaison avec un mécanisme ATRP

L'effet radical persistant est un modèle qui s'applique aussi au cas de l'ATRP. Ainsi, les phénomènes cinétiques pour un mécanisme de dissociation/recombinaison sont aussi valables pour un mécanisme d'activation/désactivation en présence d'un catalyseur. Fischer et Klumpermann¹³⁰ ont montré que la cinétique de polymérisation du MMA à 90°C dépend fortement de l'excès de Cu(II) introduit initialement : pour de faibles quantités, les équations suivent des lois en $t^{2/3}$ (cas 2) et dans le cas contraire (cas 3), l'ordre cinétique vaut 1. Les mêmes phénomènes ont été observés pour les polymérisations du styrène¹³¹ et de l'acrylate de butyle¹³² à 110°C.

3. Indice de polymolécularité et constantes de vitesse

Comme pour l'étude de la vitesse de polymérisation, nous avons divisé notre paragraphe selon le type d'amorçage prédominant.

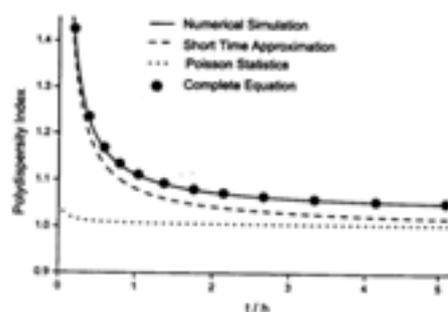
♣ Dans le cas où $R_i=0$ et $[N^\circ]_0=0$ (cas 2), Fischer^{119,120} a déterminé l'expression de l'indice de polymolécularité en fonction des constantes de vitesse et du degré de polymérisation. A partir de l'établissement de l'état de quasi-équilibre et pour des temps de réaction courts ou pour une faible conversion en monomère, l'indice de polymolécularité approche la limite :

$$Ip_0=1+\frac{1}{DP_n}+\frac{8}{3}(k_{at})^{-1} \quad (XI)$$

et pour des temps suffisamment longs :

$$Ip_\infty=1+\frac{[I]_0}{[M]_0}+\left(\frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_d k_c k_t}\right)^{1/2} \quad (XII)$$

L'équation (XII) fait intervenir une dépendance de Ip vis-à-vis de la réaction de terminaison, signe de l'effet radical persistant. On peut noter que des valeurs importantes de k_d et k_c ainsi qu'une constante de propagation faible favorisent un plus faible Ip . Le Schéma 31 retrace un exemple du profil de Ip avec le temps.

Schéma 31 : Allure de I_p en fonction du temps

♣ Dans le cas d'état stationnaire ($[N^o]_0 > 0$ (cas 3) ou $R_i > 0$ (cas 1)), I_p s'écrit pour de faibles conversions¹²⁴ :

$$I_{p0} = 1 + \frac{1}{DP_n} + 2(k_{at})^{-1} \quad (XIII)$$

Cette équation, qui souligne le fait que I_p est essentiellement contrôlé par le nombre de cycles d'activation/désactivation, a été vérifiée par Fukuda^{124,107}. De plus, cet auteur a montré que l'ajout d'amorceur dans le milieu ne modifie en rien les indices de polymolécularité. En revanche, une diminution de l'excès de TEMPO¹³³, par ajout d'acide dans le milieu par exemple¹²⁵ (pour augmenter la vitesse de polymérisation), fait accroître les I_p pour une même conversion. Fukuda¹²³ a détaillé l'influence de réactions parallèles (amorçage thermique, réactions de terminaison, ...) sur l'indice de polymolécularité par des simulations à l'aide du logiciel Monte-Carlo. Ces réactions contribuent d'autant plus à l'élargissement de la distribution que la concentration en espèces dormantes est faible. En effet, l'importance de l'amorçage thermique est plus visible à faible concentration en P-N.

Pour conclure sur ce paragraphe, nous pouvons souligner le fait que dans les cas 1 et 3 et à faible conversion, l'indice de polymolécularité est plus faible que dans le cas 2 (comparaison des équations (XI) et (XIII)), au détriment d'une vitesse de polymérisation plus lente ($R_{p,cas2} > R_{p,cas1}$ ou $R_{p,cas3}$) d'où l'intérêt d'ajouter un amorceur dans un système où l'amorçage extérieur R_i est négligeable dans le but unique de diminuer I_p ¹¹².

4. Concentration en espèces dormantes

Les chaînes dormantes constituent la majeure partie des espèces présentes dans le milieu réactionnel et la connaissance de leur proportion est susceptible de nous informer sur le bon suivi du contrôle ou non de la polymérisation.

Leur concentration peut être déterminée par extension de chaînes ou RMN, mais ces deux méthodes manquent de précision. En 1998, Zhu et Priddy¹³⁴ ont utilisé un chromophore capable de se coupler aussi bien sur le nitroxyde (TEMPO) que sur l'amorceur. Par un suivi en UV, cette méthode leur a permis d'analyser qualitativement et quantitativement les bouts de chaînes. Plus récemment, Parent¹³⁵ a marqué le TEMPO d'un chromophore fluorescent et a montré le déclin de la concentration en alcoxyamine à partir de 40% de conversion dû aux réactions de terminaison.

5. Variations des constantes cinétiques de polymérisation

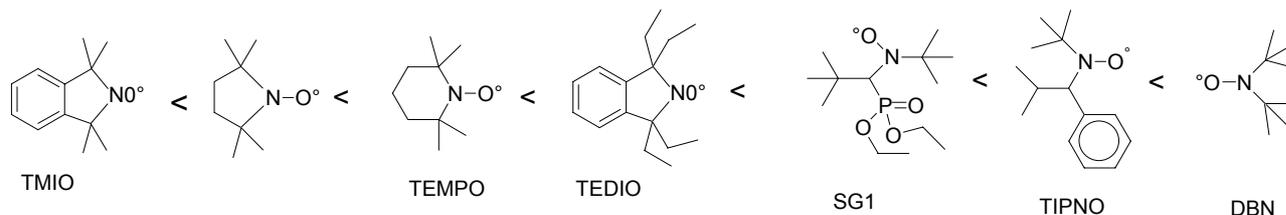
Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de paramètres extérieurs sur les constantes k_d , k_c , et k_t se rapportant aux réactions du Schéma 28. Ces constantes peuvent être contrôlées par la diffusion et donc dépendre de la viscosité et de la longueur des chaînes. En ce qui concerne k_p , vu le peu de publications se rapportant à ce sujet en PRC, nous supposons que la constante de propagation ne varie pas d'un système conventionnel à celui contrôlé et nous invitons donc le lecteur à se reporter au premier chapitre de cette étude bibliographique.

a. Variations de k_d

Les études qui ont été menées ici ne concernent que des alcoxyamines qui ne sont pas sous forme polymère et qui sont donc utilisées pour la réaction d'amorçage.

Influence de la structure du nitroxyde

Moad et Rizzardo¹³⁶ par HPLC et plus récemment Tordo et Fischer¹³⁷ par des mesures RPE ont montré que la vitesse de dissociation des alcoxyamines cycliques suivantes (Schéma 32) est d'autant plus rapide que la taille du cycle du nitroxyde est importante. En effet, la force de la liaison C-ON est d'autant plus faible que l'encombrement stérique est important. De plus, les nitroxydes à chaîne ouverte (DBN, SG1) s'avèrent posséder une plus grande vitesse d'homolyse. La structure du nitroxyde joue principalement sur l'énergie d'activation de dissociation.

Schéma 32 : Comparaison de k_d pour certains nitroxydes

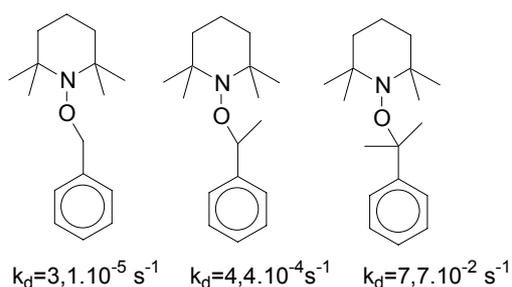
Ces auteurs ont souligné que l'augmentation de la taille des substituants en α du nitroxyde (entre TMIO et TEDIO) entraîne une décroissance de E_a et donc une augmentation de k_d .

Marque¹³⁸ a suivi l'impact que pouvait procurer l'introduction d'une fonction hydroxyle sur le TIPNO. Ces molécules capables de liaisons H intramoléculaires subissent alors un clivage plus rapide que leurs homologues non dotés de cette fonction.

Influence de la structure du contre-radical partant

Scaiano¹³⁹ a étudié l'impact de l'encombrement du carbone en α du TEMPO sur la constante de dissociation. La méthode utilisée a consisté à piéger le radical libéré par les alcoxyamines présentées sur le Schéma 33, par un autre nitroxyde l'hydroxy-TEMPO, et à mesurer par HPLC le rapport des deux alcoxyamines ainsi formées. L'énergie d'activation de dissociation s'avère diminuer à mesure que l'encombrement du carbone en α augmente, et le facteur préexponentiel qui reflète l'entropie d'activation varie en sens inverse. Ainsi, les vitesses de dissociation sont multipliées par 2500 en passant d'un carbone primaire à un tertiaire.

Schéma 33 : Alcoxyamines étudiées par Scaiano

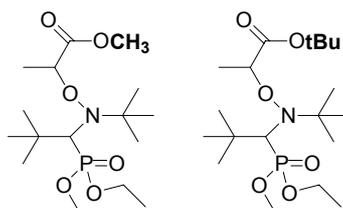


L'influence du carbone placé en α a également été examinée par Tordo^{137,140} dans les cas du TEMPO, du SG1 et du DBN. En effet, le clivage de la liaison C-ON est d'autant plus facile que la stabilité du radical partant s'accroît, d'où une diminution de l'énergie d'activation. Cet auteur a réussi à prédire E_a en fonction de la BDE (Bond Dissociation Energy) liée au radical partant (ce facteur mesure la stabilité du radical partant, en considérant l'énergie de

dissociation de la liaison C-H de l'alcane correspondant au radical). Marque¹³⁸ a ainsi étudié l'influence du substituant en position para sur le phényle pour des alcoxyamines du type styryle-TEMPO. La constante de vitesse de dissociation augmente selon la nature du substituant: $k_{d,OMe} < k_{d,H} \approx k_{d,Me} < k_{d,Br} < k_{d,COOMe}$.

Récemment, les travaux de Matyjaszewski⁷⁶ ont souligné le fait que remplacer un groupe méthyle par un *tert*-butyle dans la structure ci-dessous du contre-radical entraîne une diminution de k_d par 3.

Schéma 34 : Comparaison des alcoxyamines



Des études plus globales ont été menées par Tordo^{140,137} et Fischer¹⁴¹ : les constantes de dissociation d'alcoxyamines à base de TEMPO, SG1, TIPNO, DBN, TEDIO, et de TMIO (Schéma 32) avec différents substituants aussi bien sur le nitroxyde que sur le contre-radical, ont été mesurées par RPE et par spectroscopie d'absorption UV respectivement par ces deux auteurs. Tordo a établi une corrélation linéaire entre k_d et la température de clivage T_c de l'alcoxyamine.

Une autre méthode a été développée par Tordo¹⁴² afin de mesurer pour différents contre-radicaux la constante de dissociation d'une alcoxyamine à base de SG1 : la disparition de l'alcoxyamine a été suivie par RMN du ³¹P en présence d'un excès de radical piègeur (TEMPO, thiophénol par exemple).

Dépendance du solvant

Moad et Rizzardo¹³⁶ et plus récemment Marque¹³⁸ ont montré que la vitesse d'homolyse d'une alcoxyamine augmente avec la polarité du solvant : par exemple, elle est multipliée par 2 en passant d'un solvant apolaire au *t*-BuOH. De plus, Marque¹³⁸ a souligné que l'ajout d'acide camphrosulfonique dans le solvant n'a aucun effet sur la valeur de la constante k_d . Récemment, Tordo¹⁴³ et Bertin¹⁴⁴ ont mis en évidence que la constante de dissociation d'une alcoxyamine à base de SG1 ne semble pas affectée par la viscosité du solvant.

Dépendance de la longueur de chaîne

L'équipe de Bon¹⁰⁸ a mesuré par RPE la concentration en TEMPO libérée à partir d'une alcoxyamine en présence d'un capteur de radical (oxygène). Elle a montré que k_d est neuf fois supérieure pour une alcoxyamine de longueur 7600g/mol que pour son homologue simple. Cette dépendance de la longueur de chaîne reflète surtout une grande différence du facteur préexponentiel $\log A$ lié à l'entropie du système, et donc de la mobilité des chaînes. Le tableau suivant donne différentes valeurs de k_d en fonction de la taille des alcoxyamines:

Tableau 8 : Influence de la longueur de chaîne sur k_d

<i>Alcoxyamines</i>	<i>Longueur de chaîne (g/mol)</i>	<i>$10^3 k_d (s^{-1})$ à 120°C</i>	<i>Références</i>
PS-TEMPO	321	0,23	108
	1700	1	103
	7600	2,4	108
PS-SG1	398	5,5	137
	1960	11	105
	3300	3,4	106

Devant ces résultats contradictoires, Tordo¹⁴⁵ a essayé de clarifier la situation en étudiant l'influence de la longueur des chaînes sur k_d pour des alcoxyamines de type PS-SG1 par un suivi de la libération de SG1 par RPE en présence d'oxygène ou de TEMPO. Globalement, les valeurs de k_d semblent invariantes avec la longueur des chaînes, mais cet auteur a souligné un manque de précision dans la méthode d'analyse. En revanche, pour des alcoxyamines à base d'acrylate, une légère déviation de k_d avec les masses molaires a été décelée par Bertin¹⁴⁴ mais aucune raison n'a pu en être donnée.

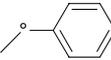
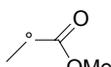
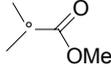
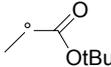
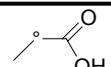
Etude des diastéréoisomères

Tordo et Fischer^{137,146} ont différencié par RMN ¹H ou par RPE chaque alcoxyamine à base de SG1 comme des mélanges racémiques de deux énantiomères auxquels ils ont attribué des constantes de dissociation différentes. Récemment, Tordo¹⁴² a montré l'intérêt d'utiliser la RMN ³¹P : elle permet une distinction plus simple de ces diastéréoisomères.

Récapitulatif des valeurs déterminées pour les alcoxyamines simples à base de SG1

Compte tenu du grand nombre de valeurs déterminées à ce jour, nous avons choisi uniquement de donner un récapitulatif concernant le SG1 puisque ce nitroxyde fait l'objet de cette thèse.

Tableau 9 : Récapitulatif des constantes k_d liées au SG1 pour des alcoxyamines de faibles masses

<i>Alcoxyamine (R-SG1)</i>	$A_d(10^{14} s^{-1})$	$E_d(kJ/mol)$	$T(^{\circ}C)$	$k_d (s^{-1})$	<i>Références</i>
	2,6	134,6	120	$3,3 \cdot 10^{-4}$	137
			120	$3,3 \cdot 10^{-4}$	141
	1,9	124,5	120	$5,5 \cdot 10^{-3}$	137
			120	$5,3 \cdot 10^{-3}$	141
			98	$7,9 \cdot 10^{-4(1)}$	142
			98	$8,5 \cdot 10^{-4(2)}$	
	2,4	162,3	120	$6,4 \cdot 10^{-8}$	140
	2,4	149,1	120	$3,6 \cdot 10^{-6}$	140
	3,5 ⁽¹⁾	128,4 ⁽¹⁾	120	$3 \cdot 10^{-3(1)}$	137
				2,6 ⁽²⁾	
	126,1 ⁽¹⁾	110	$8 \cdot 10^{-4(1)}$	142	
			130,5 ⁽²⁾		$3 \cdot 10^{-4(2)}$
			120	$5 \cdot 10^{-2}$	141
			120	$3 \cdot 10^{-5(1)}$	76
				$1,5 \cdot 10^{-4(2)}$	
		132,8 ⁽¹⁾	120	$5,3 \cdot 10^{-4(1)}$	142
		130,7 ⁽²⁾		$10,3 \cdot 10^{-4(2)}$	
		127,4	90	$1,1 \cdot 10^{-4}$	142
	2,4	139,7	120	$6,5 \cdot 10^{-5}$	140
$CH_3-(CH_2)_5^{\circ}$	2,4	169,2	120	$8 \cdot 10^{-9}$	140

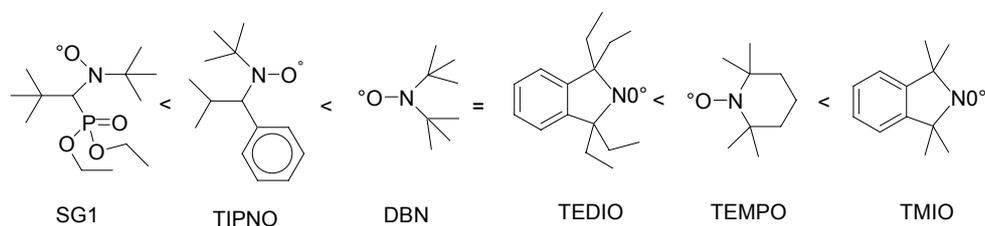
(1): isomères RR et SS ; (2): isomères RS et SR

b. Variations de k_c

Les réactions de recombinaison entre les radicaux centrés sur un carbone et un nitroxyde font l'objet de ce paragraphe. En général, ces réactions sont très rapides et sont contrôlées par la diffusion ($\approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Elles sont dépendantes de la polarité¹⁴⁷ du solvant du fait de la formation de liaisons H entre le nitroxyde et le solvant (plus lentes dans un solvant polaire, d'un facteur 6 entre l'isooctane et l'acétonitrile par exemple). Contrairement à k_d , k_c diminue avec la viscosité¹⁴⁷ du solvant. De plus, l'ajout d'acide¹⁴⁸ dans le milieu entraîne aussi une diminution de k_c : par exemple, après l'addition de 0,04M d'acide camphrosulfonique, k_c est divisée par 1,5.

La méthode de mesure de k_c utilisée par Ingold^{149,150} ainsi que par Scaiano et Georges¹⁵¹ repose sur le principe de la photolyse par laser pulsé (Laser Flash Photolysis) : le radical étudié est généré à partir d'une alcoxyamine grâce aux pulses d'un laser en présence d'un excès de nitroxyde, dans le but de favoriser la recombinaison des formes dormantes. La quantité de radicaux formés en quelques microsecondes, mesurée par UV à différentes concentrations initiales en nitroxyde, permet de déterminer k_c . La nature du contre-radical influence la constante de recombinaison. En effet, k_c pour un radical aliphatique (acrylique par exemple) est 30 fois supérieure à celle d'un radical benzylique (styryle) à cause d'un manque de stabilisation par résonance. Ces auteurs ont démontré que k_c diminue avec l'encombrement stérique du contre-radical. De plus, Fischer¹⁴¹ et Ingold¹⁴⁹ ont montré que les nitroxydes suivaient une réactivité croissante avec l'effet stérique induit par leur structure.

Schéma 35 : Comparaison des nitroxydes



Fischer¹⁴¹ a déterminé l'influence de la température sur k_c pour plusieurs nitroxydes et contre-radicaux et a observé un comportement inhabituel ne suivant pas la loi d'Arrhénius (A faible et E_a proche de 0 voire négative). Il a expliqué ce phénomène par un diagramme énergétique

particulier (en deux étapes avec un intermédiaire réactionnel ou en une étape sans barrière à franchir).

Très peu de publications reportent l'influence de la longueur de chaîne sur k_c . Cependant, dans le tableau suivant, nous avons noté quelques valeurs signes de cet effet :

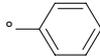
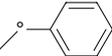
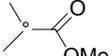
Tableau 10 : Influence de la longueur des chaînes sur k_c

Alcoxyamines	Longueur de chaîne (g/mol)	T (°C)	k_c ($M^{-1}s^{-1}$)	Références
PS-TEMPO	260	125	$2,5 \cdot 10^8$	141
	1700	125	$7,6 \cdot 10^7$	103
PS-SG1	398	120	$3,7 \cdot 10^6$	141
	3300	120	$5,7 \cdot 10^5$	106

L'effet de la longueur des chaînes fait diminuer k_c d'un facteur 3 à 6 suivant la masse du polymère.

Dans le tableau suivant, nous récapitulons les valeurs de k_c concernant des alcoxyamines à base de SG1 pour différents contre-radicaux et solvants.

Tableau 11 : Récapitulatif de k_c concernant les alcoxyamines à base de SG1¹⁴¹ à 120°C

Alcoxyamine	Solvant	k_c ($M^{-1}s^{-1}$)
	TBB ⁽¹⁾	$1,6 \cdot 10^7$
	TBB	$3,7 \cdot 10^6$
	ACN ⁽²⁾	$1,8 \cdot 10^6$

(1) : *tert*-butylbenzène ; (2) : acétonitrile

c. Variations de k_t

Les publications se rapportant à l'étude de k_t en polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes sont rares. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre concernant la polymérisation conventionnelle, k_t décroît avec la longueur des chaînes et la viscosité du milieu. Cet effet conduit à une autoaccélération de la polymérisation appelé effet de gel. Dans un processus « vivant », les chaînes croissent continûment avec la conversion. Ainsi, excepté pour de très hautes conversions, l'effet d'une augmentation de la viscosité ne devrait pas être observé. Par exemple, Georges¹⁵² et al. n'ont relevé aucun effet de gel pour la polymérisation

du styrène en masse en présence de TEMPO jusqu'à des masses molaires de 80 000g/mol et à 80% de conversion. Ils ont donc supposé que k_t devait rester constante au cours de la polymérisation. De plus, Fukuda¹¹² a obtenu une valeur constante au cours de la réaction ($k_t=3.0 \cdot 10^8 M^{-1} s^{-1}$) pour un système PS/SG1 en masse à 80°C ($M_n=2200g/mol$). Au cours de cette thèse, notre travail a consisté aussi à déterminer k_t pour un système PS/SG1 mais en milieu solvant¹⁵³ à 120°C, et fera l'objet du deuxième chapitre de ce manuscrit.

Les travaux en ATRP concernant la valeur de k_t au cours de la polymérisation sont beaucoup plus abondantes. Il est utile de préciser que les équations de Fischer et Fukuda avec les 3 cas différents (page 39) sont parfaitement applicables à l'ATRP. A partir de ces équations, Klumperman et Fischer¹³⁰ ont montré que k_t est constant au cours de la polymérisation du MMA à 90°C dans le toluène ($M_{nvisée}=10\ 000g/mol$) et ce jusqu'à 83% de conversion ($k_t=8,9 \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}$). Klumperman¹³² et Shipp¹³¹ ont obtenu, en parallèle, encore une valeur constante de k_t pour des systèmes à base de styrène et d'ABu en milieu solvant ($k_{t,styrène}=6 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$ et $k_{t,ABu}=6 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ à 110°C) pour des masses visées de l'ordre de 11 000 g/mol.

En revanche, d'autres auteurs ont montré que k_t varie avec la longueur des chaînes. Les premiers travaux de Matyjaszewski¹⁵⁴ se rapportant à cet aspect se sont appuyés sur l'étude de Gilbert¹⁵⁵ qui donna une expression empirique des coefficients de diffusion d'oligomères en fonction du DP_n , expression invariante avec la température (25 et 50°C) et la nature du monomère. Durant ses simulations, Matyjaszewski utilisa alors l'expression suivante de k_t en fonction du DP_n :

$$k_t(DP_n)=k_t(0)DP_n^{-\left(0,664+2,02\frac{DP_n}{DP_{visé}}\right)} \quad (XIV)$$

où $k_t(0)$ est la constante de terminaison de deux radicaux α -méthylbenzyles. Cette équation a aussi été reprise par l'équipe de Gnanou¹⁰⁶ pour des simulations du système PS-SG1 en masse ($M_{n,visée}=100\ 000g/mol$) et a semblé approcher globalement les valeurs expérimentales. Fischer¹²⁰ a repris l'expression (XIV) avec un paramètre variable β pour des cinétiques du type du cas 2 et donc pour une évolution de $\ln([M]_0/[M])$ à la puissance 2/3 :

$$k_t(DP_n)=k_t(0)DP_n^{-(0,6+\beta C(t))} \quad (XV)$$

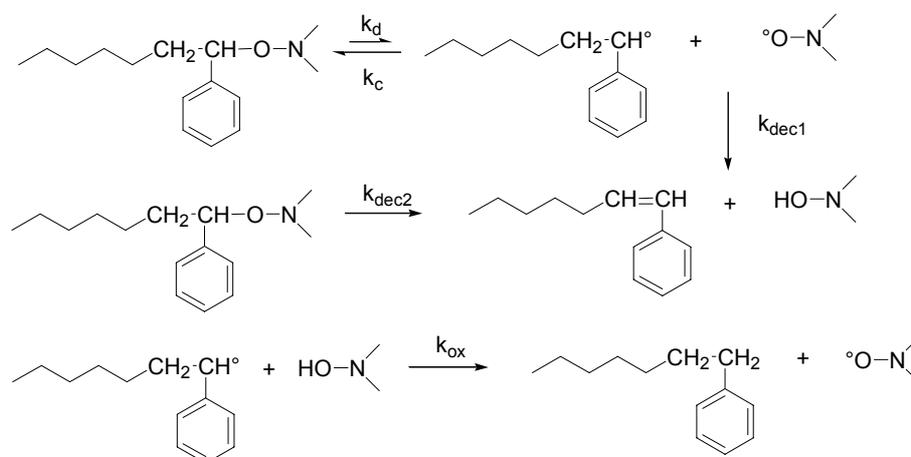
La décroissance de k_t touche particulièrement les cinétiques de polymérisation : plus β augmente, plus le profil de $\ln([M]_0/[M])$ semble linéaire dans le temps. En revanche, cela n'affecte ni les masses molaires, ni les indices de polymolécularité.

Le deuxième paramètre après la longueur des chaînes qui touche la constante k_t , est la viscosité. Cette dernière dépend à la fois de la conversion et des masses molaires. Jusqu'à présent, en PRC, aucun travail n'a retracé l'influence de la viscosité sur cette constante, exception faite de notre étude qui fait l'objet de la deuxième partie de ce manuscrit de thèse.

6. Réactions secondaires

En polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, les chaînes sous forme dormante peuvent se décomposer par abstraction du proton placé en β du radical polymère par le nitroxyde selon le Schéma 36. Cette décomposition produit alors un polymère « mort » insaturé en bout de chaîne et une hydroxylamine. Cette dernière peut subir par la suite une oxydation par les chaînes en croissance¹⁵⁶ ($k_{ox}=35M^{-1}$ à $90^\circ C$).

Schéma 36 : Décomposition d'une alkoxyamine à base de polystyrène par abstraction du proton en β



La décomposition peut se produire par dismutation directe entre le nitroxyde et le radical polymère pendant la réaction de recombinaison réversible (k_{dec1}) et/ou par fragmentation directe de l'alkoxyamine (k_{dec2}). Ce dernier scénario semble être le plus probable d'après Scaiano¹⁵⁷, résultat controversé par Fukuda¹⁵⁸ et Fischer¹⁵⁹ qui estiment la contribution de la réaction unimoléculaire à 15%. Ces réactions de décomposition furent en premier lieu observées par Li¹⁶⁰, puis étudiées cinétiquement par RMN par Fukuda¹⁶¹ pour des (macro)alkoxyamines à base de TEMPO et de styrène ($A_{dec} \approx 5.10^{14} s^{-1}$, $E_{dec} \approx 155 kJ.mol^{-1}$). Il montra que globalement k_{dec} dépend fortement d'un facteur stérique de l'unité monomère

proche du nitroxyde. Par la suite, Georges¹⁶² détailla par RPE et RMN les cinétiques de décomposition pour le même type d'alcoxyamines et montra l'importance de la présence d'oxygène lors de la réaction : cette dernière entraîne la formation d'acétophénone et d'alcool *sec*-phénéthyle à partir des radicaux styryles, au lieu d'un produit insaturé. Plus récemment, Ananchenko et Fischer¹⁵⁹ détaillèrent par RMN la décomposition de plusieurs alcoxyamines à base de TEMPO, en faisant varier le contre-radical alkyle (de type styrénique, acrylique et méthacrylique). Pour la polymérisation du styrène, la réaction de dismutation semble négligeable (0,3%), résultat déjà observé par Scaiano¹⁵⁷. En revanche, d'autres nitroxydes comme le SG1¹⁴⁶ ou le nitroxyde imidazolidinone⁷⁴ ne font preuve d'aucune réaction de dismutation avec le radical styryle en croissance. D'ailleurs, Fukuda¹⁵⁸ a souligné récemment que l'importance de la réaction de dismutation diffère d'un nitroxyde à l'autre.

Tableau 12 : Comparaison de k_d , k_{dec2} et p_{dec} pour différentes alcoxyamines à 140°C

Alcoxyamine	Solvant pour k_d	Solvant pour k_{dec2}	$10^3 k_d$ (s^{-1})	$10^5 k_{dec2}$ (s^{-1}) (Schéma 36)	$10^3 p_{dec}$ ($p_{dec}=k_{dec2}/k_d$)
Styrène-DBN	<i>Tert</i> -butylbenzène	Toluène -d ₈	87	75	8,6
Styrène-SG1	<i>Tert</i> -butylbenzène	Toluène -d ₈	34	5,3	1,6
Styrène-TEMPO	<i>Tert</i> -butylbenzène	Toluène -d ₈	3,8	4,5	12
Styrène-TEMPO	Acétonitrile	Acétonitrile-d ₃	8,8	10	12
Styrène-(HO-TEMPO)	<i>Tert</i> -butylbenzène	Toluène -d ₈	3,3	1,3	3,9

La valeur de p_{dec} décroît avec l'augmentation de la taille du nitroxyde, indiquant l'influence de l'effet stérique de ce dernier sur la réaction de dismutation (la réaction de dismutation en présence de SG1 est bien la plus défavorisée). D'après le Tableau 12, la polarité du solvant ne semble pas affecter p_{dec} . En revanche, même si le groupe hydroxyle sur le TEMPO n'a pas d'effet sur k_d , son influence sur p_{dec} n'est pas négligeable : une conformation plus encombrée due aux liaisons hydrogène intramoléculaires serait la cause de la diminution de p_{dec} .

D'autres études se sont intéressées aux conséquences qu'entraîne une telle réaction supplémentaire sur le cours de la polymérisation. Quel qu'en soit le mécanisme de décomposition, sa conséquence se révèle identique¹⁶³. Cette décomposition peut limiter le contrôle de la polymérisation¹¹⁰. Li¹⁶⁴ a montré par des simulations sur le logiciel Monte Carlo, le ralentissement des cinétiques de polymérisation ainsi que l'élargissement des indices de polymolécularité par la présence d'une telle réaction dans le système. En effet, l'existence

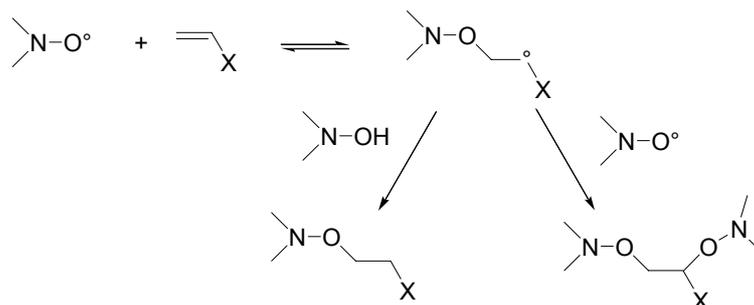
d'un plateau cinétique entraîne un arrêt de la croissance des masses molaires avec la conversion. Il est logique de constater que l'allure de ces dernières avec la conversion reste inchangée par cette réaction supplémentaire jusqu'à leur arrêt. Quant à Fischer¹⁶³, il est parvenu par des considérations mathématiques à prendre en compte cette réaction : par exemple, pour 2% de réaction de dismutation par rapport à celle de recombinaison réversible, une polymérisation s'arrête à 80% de conversion.

Des monomères autres que le styrène semblent donner lieu à de telles dismutations. C'est le cas de l'acrylate de *tert*-butyle⁶⁴ avec le DBN ($k_{\text{dec}}=1,1 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ à 120°C). Cependant, cette réaction de dismutation est beaucoup plus favorisée pour les monomères méthacryliques que pour le styrène ou les acryliques car dans ce cas, le nitroxyde arrache un proton du groupement méthyle beaucoup plus accessible. L'importance de cette réaction a été mise en évidence pour différents dérivés méthacryliques tels que le méthacrylate de méthyle¹⁶⁵ ou le méthacrylate de *n*-butyle¹⁶⁶. Pour ce dernier, Charleux a montré par une étude structurale (MALDI-TOF) que les poly(méthacrylates d'alkyle) synthétisés en présence de TEMPO sont tous porteurs d'une liaison insaturée terminale, et par une étude cinétique que la constante de dismutation atteint une valeur de $1,4 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 130°C. Par RMN¹H, Fukuda¹⁵⁸ a déterminé pour le système méthacrylate de *tert*-butyle/TEMPO une constante de dismutation égale à $1,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ à 80°C : en 15 cycles d'activation/désactivation, la moitié des alcoxyamines se sont décomposées. Fischer¹⁵⁹ a d'ailleurs estimé à 20% la proportion des réactions de dismutation (k_{dec}) par rapport à celles de recombinaison réversible (k_c) entre le TEMPO et les radicaux méthacryloyles.

Beaucoup de nitroxydes se sont avérés subir cette réaction de dismutation avec les méthacryliques¹⁶⁵, excepté le SG1. En effet, récemment, une étude¹⁴⁶ menée par Tordo et Fischer a montré que le manque de contrôle de la polymérisation du MMA en présence de SG1 n'est pas dû à une réaction de dismutation parasitaire mais plutôt à une constante d'équilibre ($K > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) trop grande entraînant une trop forte proportion de radicaux libres dans le milieu.

Parmi les autres réactions secondaires, nous pouvons aussi citer l'addition possible du nitroxyde sur un alcène. Scaiano¹⁶⁷ a mis en évidence cette réaction entre le TEMPO et le styrène entraînant la formation de l'adduit di-TEMPO suivant, capable d'amorcer la polymérisation :

Schéma 37 : Formation du di-TEMPO



Plus récemment, Jenkins¹⁶⁸ a montré que pour la polymérisation du styrène en présence de TMIO, il existe une perte de 32% de nitroxyde par cette réaction parasite.

D'autre part, des études récentes se sont intéressées aux réactions parasites lors de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle. En effet, la réaction de transfert au polymère est souvent à l'origine de structures ramifiées. Charleux¹⁶⁹ a démontré par RMN C¹³ et MALDI-TOF la présence de cette réaction pour une polymérisation de l'acrylate de butyle en présence de SG1 en masse et en miniémulsion. Seule une faible proportion de chaînes subit de telles réactions de transfert dont le mécanisme est essentiellement intramoléculaire.

Enfin, il est important de souligner qu'il ne faut jamais omettre dans les schémas cinétiques des polymérisations, des réactions de dégradation propre à chaque nitroxyde. Par exemple, le 4-oxo-TEMPO est connu pour se décomposer thermiquement en molécules inactives et en NO^{•57}. Ce dernier va par la suite modifier les vitesses de polymérisation ainsi que le profil des masses molaires avec la conversion. Ces déviations dues à une dégradation du nitroxyde ont aussi été observées lors de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en présence du SG1¹¹⁴.

Conclusion

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes a été étudiée par un bon nombre d'équipes scientifiques depuis ces dernières années. Dans ce chapitre, nous avons pu souligner les considérations aussi bien mécanistiques que cinétiques expliquant pourquoi un système nitroxyde/monomère peut assurer le contrôle d'une polymérisation. En effet, la compréhension de la cinétique de polymérisation du styrène en présence de TEMPO a montré l'importance de l'autopolymérisation thermique. En revanche, plusieurs auteurs sont en désaccord quant à l'explication cinétique de l'inaptitude de ce dernier à contrôler la

polymérisation de l'acrylate de butyle. Serait-ce l'absence d'autopolymérisation thermique de l'acrylate qui, aboutissant à un excès de TEMPO libre dans le milieu inhiberait la polymérisation ? D'autres défendent l'idée que la scission des chaînes dormantes n'est pas assez rapide par rapport à la vitesse de polymérisation. C'est cette limitation du TEMPO au styrène qui ont incité les chercheurs à la création de nouveaux nitroxydes. Des nitroxydes à plus fortes constantes de dissociation ont alors été synthétisés tels le SG1, le DBN et ont permis d'élargir la gamme des monomères contrôlés par les nitroxydes aux acryliques. Les méthacryliques posent encore des problèmes du fait de leur forte propension à participer à des réactions de dismutation et de leur faible constante de recombinaison avec le nitroxyde stoppant la polymérisation aux premiers instants. Quant au SG1, des considérations cinétiques sont à l'origine du manque de contrôle de la polymérisation des méthacrylates : le domaine de quasi-équilibre se termine avant d'avoir atteint de fortes conversion. Ainsi, différentes raisons cinétiques et mécanistiques peuvent être invoquées pour expliquer l'absence de contrôle pour un couple monomère/nitroxyde. La découverte d'un nitroxyde universel qui élargirait la gamme de monomères contrôlables demeure donc un objectif majoritaire. Cela explique sûrement l'engouement actuel vers la compréhension des mécanismes cinétiques à ce sujet.

REFERENCES

¹ Matyjaszewski, K. in "*Handbook of radical polymerization*", Wiley interscience, Matyjaszewski, Davis Ed. , **2002**, 361.

² Beuermann, S.; Buback, M. *Prog.Polym.Sci.* **2002**, 27, 191.

³ Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T.P.; Gilbert, R.G.; Hutchinson, R.A.; Kajiwarra, A.; Klumperman, B.; Russell, G.T. *Macromol.Chem.Phys.* **2000**, 201, 1355.

⁴ Yamada, B.; Kageoka, M.; Otsu, T. *Macromolecules* **1991**, 24, 5234.

⁵ Zammit, M.D.; Davis, T.P.; Willett, G.D.; O'Driscoll, K.F. *J.Polym.Sci. Polym.Chem.* **1997**, 35, 2311.

⁶ Yamazoe, H.; Zetterlund, P.B.; Yamada, B.; Hill, D.J.T.; Pomery, P.J. *Macromol.Chem.Phys.* **2001**, 202, 824.

⁷ Olaj, O.F.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol.Rapid.Commun.* **2000**, 21, 913.

⁸ Buback, M.; Kowollik, C.; Kurz, C.; Wahl, A. *Macromol.Chem.Phys.* **2000**, 201, 464.

⁹ Olaj, O.F.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol.Rapid.Commun.* **1998**, 19, 89.

¹⁰ Olaj, O.F.; Kornherr, Zifferer, G. *Macromolecules* **1999**, 32, 8800.

¹¹ Olaj, O.F.; Vana, P. *Macromol.Rapid.Commun.* **1998**, 19, 433.

¹² Olaj, O.F.; Vana, P.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol.Chem.Phys.* **1999**, 200, 2031.

¹³ Olaj, O.F.; Vana, P. *J.Polym.Sci. Part A: Polym.Chem.* **2000**, 38, 697.

¹⁴ Olaj, O.F.; Vana, P. *Macromol.Rapid.Commun.* **1998**, 19, 533.

- ¹⁵ Vana, P.; Davis, T.P.; Barner-Kowollik, C. *Macromol.Rapid.Commun.* **2002**, *23*, 952.
- ¹⁶ Zetterlund, P.B.; Yamazoe, H.; Yamada, B.; Hill, D.J.T.; Pomery, P.J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7686.
- ¹⁷ (a): Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Macromol.Chem., Rapid.Commun.* **1982**, *3*, 127. (b): Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Chem., Rapid.Commun.* **1982**, *3*, 133.
- ¹⁸ Otsu, T. *J.of.Polym.Sci.:Part A: Poly.Chem.* **2000**, *38*, 2121.
- ¹⁹ Otsu, T.; Yamashita, K.; Tsuda, K. *Macromolecules* **1986**, *19*, 287.
- ²⁰ Braun, D.; Lindner, H.J.; Tretner, H. *Eur.Polym.J.* **1989**, *25*, 725.
- ²¹ De Leon-Saenz, E.; Morales, G.; Guerrero-Santos, R. Gnanou, Y. *Macromol.Chem.Phys.* **2000**, *201*, 74.
- ²² Braun, D.; Skrzczek, T.; Steinhauer-Beisser, S.; Tretner, H. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 573.
- ²³ Guerrero-Santos, R.; Chaumont, P.R.; Herz, J.E.; Beinert, G.J. *Eur.Polym. J.* **1994**, *30*, 851.
- ²⁴ Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomn, D.H. *Polym.Bull.* **1982**, *6*, 589.
- ²⁵ Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5316.
- ²⁶ Druliner, J.D. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6079.
- ²⁷ Klapper, M.; Brand, T.; Steenbock, K.; Müllen, K. in “Controlled/Living Radical Polymerization”, ACS Symp.Series 768, K.Matyjaszewski Ed. **2000**, 153.
- ²⁸ Steenbock, M.; Klapper, M.; Mullen, K.; Bauer, C.; Hubrich, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5223.
- ²⁹ Kharasch, M.S.; Jensen, E.V.; Urry, W.H. *Sciences* **1945**, *102*, 128.
- ³⁰ Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- ³¹ Wang, J.S; Matyjaszewski, K. *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- ³² Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- ³³ Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- ³⁴ Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Wang, J.S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2093.
- ³⁵ Gaynor, S.G.; Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8051.
- ³⁶ Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2809.
- ³⁷ Cacioli, P.; Hawthorne, D.G.; Laslett, R.L.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. *J.Macromol.Sci.-Chem.* **1986**, *A23*, 839.
- ³⁸ Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C.L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5381.
- ³⁹ Le, TP.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. WO 9801478.
- ⁴⁰ Charmot, D.; Corpart, P.; Michelet, D.; Zard, S.Z.; Biadatti, T. WO 9858974.
- ⁴¹ Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M.A.; Thang, S.H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273.
- ⁴² Chong, Y.K.; Krstina, J.; Le, T.P.T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- ⁴³ Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, G.; Thang, S.H. in “Controlled/Living Radical Polymerization”, ACS Symp.Series 768, K.Matyjaszewski Ed. **2000**, 278.
- ⁴⁴ Chiefari, J.; Chong, Y.K.B.; 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.
- ⁴⁵ Wieland, P.C.; Raether, B.; Nuyken, O. *Macromol.Rapid.Commun.* **2001**, *22*, 700.
- ⁴⁶ Nuyken, O.; Wieland, P.C.; Heischkel, Y.; Raether, B. *Polym.Prepr.* **2002**, *43*, 84.

- ⁴⁷ Raether, B.; Nuyken, O.; Wieland, P.C.; Bremser W. *Macromol.Symp.* **2002**, *177*, 25.
- ⁴⁸ Bendix, M.; Christie, D.; Wolfgang, P.; Bremser, W.; Raether, R.B.; Strickmann, F. a) WO 00/37507, b) WO 00/39169, c) Braun, F.; Harenza, S.; Christie, D.; Modery, B.; Brinkmann, R.S. Raether, R.B. WO 01/44327.
- ⁴⁹ Bremser, W.; Raether, B. *Progress in Organic Coatings* **2002**, *45*, 95.
- ⁵⁰ Wieland, P.C.; Schafer, M.; Nuyken, O. *Macromol. Rapid. Commun.* **2002**, *23*, 809.
- ⁵¹ Viala, S.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Bremser, W.; Kruger, R.P. *Polymer* **2002**, *43*, 7231.
- ⁵² Wieland, P.C.; Nuyken, O.; Heischkel, Y.; Raether, B.; Strissel, C. in “*Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 854, K.Matyjaszewski Ed. **2003**, 619.
- ⁵³ Viala, S.; Antonietti, M.; Tauer, K.; Bremser, W. *Polymer* **2003**, *44*, 1339.
- ⁵⁴ Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 909.
- ⁵⁵ Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Polym.Mat.Sci.Eng.* **1993**, *68*, 6.
- ⁵⁶ Sogah, D.Y.; Puts, R.D.; Trimble, A.; Sherman, O. *Polym.Prepr.* **1997**, *38*, 731.
- ⁵⁷ Hun Han, C.; Drache, M.; Baethge, H.; Schmidt-Naake, G. *Macromol.Chem.Phys.* **1999**, *200*, 1779.
- ⁵⁸ Georges, M.K.; Listigovers, N.A.; Odell, P.G.; Hamer, G.K.; Quinlan, M.H.; Veregin, R.P.N. *Polym.Prepr.* **1997**, *38*, 454.
- ⁵⁹ Devonport, W.; Michalak, L.; Malmstrom, E.; Mate, M.; Kurdi, B.; Hawker, C.J.; Barclay, G.C.; Sinta, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1929.
- ⁶⁰ Malstrom, E.E.; Miller, R.D.; Hawker, C.J. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15225.
- ⁶¹ Keoshkerian, B.; Georges, M.; Quinlan, M.; Veregin, R.; Goodbrand, B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7559.
- ⁶² Keoshkerian, B.; Szkurhan, A.R.; Georges, M.K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6531.
- ⁶³ Catala, J.M.; Bubel, F.; Oulad Hammouch, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8441.
- ⁶⁴ Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 618.
- ⁶⁵ Drockenmuller, E. ; Catala, J.M. *Macromolecules* **2001**, *35* ,2461.
- ⁶⁶ Yamada, B.; Miura, Y.; Nobukane, Y.; Aota, M. in “*Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 685, K.Matyjaszewski Ed. **1998**, 200.
- ⁶⁷ Puts, R.D.; Sogah, D.Y. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3323.
- ⁶⁸ Cameron, N.R.; Reid, A.J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9890.
- ⁶⁹ Cameron, N.R.; Bacon, C.A.; Reid, A. in “*Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 854, K.Matyjaszewski Ed. **2003**, 452.
- ⁷⁰ Schulte, T.; Studer, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3078.
- ⁷¹ Puts, R.; Lai, J.; Nicholas, P.; Milam, J.; Tahilliani, S.; Masler, W.; Pourahmady, N. *Polym.Prepr.* **1999**, *40*, 323.
- ⁷² Miura, Y.; Mibae, S.; Moto, H.; Nakamura, N.; Yamada, B. *Polym.Bull.* **1999**, *42*, 17.
- ⁷³ Miura, Y.; Nakamura, N.; Taniguchi, I. *Macromolecules* **2001**, *34*, 447.
- ⁷⁴ Chong, Y.K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6895.
- ⁷⁵ Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. in “*Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 685, K.Matyjaszewski Ed. **1998**, 225.
- ⁷⁶ Ananchenko, G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8323.
- ⁷⁷ Diaz, T.; Fischer, A.; Jonquière, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2235.

- ⁷⁸ Schierholz, K.; Givhchi, M.; Fabre, P.; Nallet, F.; Papon, E.; Guerret, O.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5995.
- ⁷⁹ Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1141.
- ⁸⁰ Le Mercier, C.; Acerbis, S.; Bertin, D.; Chauvin, F.; Gimes, D.; Guerret, O.; Lansalot, M.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Fischer, H.; Tordo, P. *Macromol.Symp.* **2002**, *182*, 225.
- ⁸¹ Robin, S.; Gnanou Y. in “*Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 768, K.Matyjaszewski Ed. **2000**, 334.
- ⁸² Robin, S.; Gnanou, Y. *Macromol.Symp.* **2001**, *165*, 43.
- ⁸³ Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J-L.; Pirri, R.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3844.
- ⁸⁴ Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J-L.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7, 2481.
- ⁸⁵ Chevalier, C.; Robin, S.; Benoit, D.; Guerret, O.; Gnanou, Y. *Polimery* **2003**, *48*, 26.
- ⁸⁶ Benoit, D.; Chiplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, *121*, 3904.
- ⁸⁷ Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C.J. *Chem.Comm.* **2001**, 823.
- ⁸⁸ Harth, E.; Bosman, A.; Benoit, D.; Helms, B.; Fréchet, J.M.J.; Hawker, C.J. *Macromol.Symp.* **2001**, *174*, 85.
- ⁸⁹ Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R.M.; Chiplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C.J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 363.
- ⁹⁰ Matyjaszewski, K. in “*Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 768, K.Matyjaszewski Ed. **2000**, 123.
- ⁹¹ Bosman, A.W.; Heumann, A.; Klaerner, G.; Benoit, D.; Fréchet, J.M.J.; Hawker, C.J. *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *123*, 6461.
- ⁹² Benoit, D.; Hawker, C.J.; Huang, E.E.; Lin, Z.; Russell, T.P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1505.
- ⁹³ Jousset, S.; Catala, J.M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4705.
- ⁹⁴ Cresidio, S.; Aldabbagh, F.; Busfield, W.K.; Jenkins, I.D.; Thang, S.H.; Zayas-Holdsworth, C.; Zetterlund, P.B. *J.Polym.Sci: Part A: Polym.Chem.* **2001**, *39*, 1232.
- ⁹⁵ Detrembleur, C.; Teyssié, Ph.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1611.
- ⁹⁶ Detrembleur, C.; Claes, M.; Jerome, R. in “*Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 854, K.Matyjaszewski Ed. **2003**, 496.
- ⁹⁷ Detrembleur, C.; Mouithys-Mickalad, A.; Teyssié, Ph.; Jérôme, R. *e-Polymers* **2002**, no 004.
- ⁹⁸ Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Koulic, C.; Claes, M.; Hoebeke, M.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7214.
- ⁹⁹ Hawker, C.J. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, *116*, 1185.
- ¹⁰⁰ Hawker, C.; Barclay, A.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245.
- ¹⁰¹ Lutz, J.F.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Polym.Prepr.* **1999**, *40*, 319.
- ¹⁰² Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E. *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 3661.
- ¹⁰³ Goto, A.; Terauchi, T.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *Macromol.Rapid.Commun.* **1997**, *18*, 673.
- ¹⁰⁴ Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5183.
- ¹⁰⁵ Goto, A.; Fukuda, T. *Macromol.Chem.Phys.* **2000**, *201*, 2138.
- ¹⁰⁶ Benoit, D.; Robin, S.; Grimaldi, S.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122*, 5929.

- ¹⁰⁷ Goto, A.; Fukuda, T. *Macromol.Rapid.Comm.* **1997**, *18*, 683.
- ¹⁰⁸ Bon, S.A.F.; Chambard, G.; German, A.L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8269.
- ¹⁰⁹ Fukuda, T.; Terauci, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Kobatake, S.; Yamada, B. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6393.
- ¹¹⁰ Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661.
- ¹¹¹ Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.F.; Boutevin, B. *Macromol.Chem.Phys* **2000**, *201*, 662.
- ¹¹² Yoshikawa, C.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5801.
- ¹¹³ Lutz, J.F.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Macromol.Rapid.Comm.* **2001**, *22*, 189.
- ¹¹⁴ Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8866.
- ¹¹⁵ Chauvin, F.; Alb, A.M.; Bertin, D.; Tordo, P.; Reed, W.F. *Macromol.Chem.Phys.* **2002**, *203*, 2029.
- ¹¹⁶ Fischer, H. in “*Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*”, ACS Symp.Series 854, K.Matyjaszewski Ed. **2003**, 10.
- ¹¹⁷ Jonhson, C.H.J.; Moad, G.; Solomon, D.H.; Spurling, T.H.; Vearing, D. *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1215.
- ¹¹⁸ Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- ¹¹⁹ Fischer, H. *J.Polym. Sci, PartA: Polym.Chem.* **1999**, *37*, 1885.
- ¹²⁰ Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378.
- ¹²¹ Fischer, H. *Chem.Rev.* **2001**, *101*, 3581.
- ¹²² Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Macromol.Rapid.Comm.* **2000**, *21*, 151.
- ¹²³ Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *Polym.Prepr.* **1997**, *38*, 657.
- ¹²⁴ Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4272.
- ¹²⁵ Veregin, R.P.N.; Odell, P.G.; Michalak, L.M.; Georges, M.K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4161.
- ¹²⁶ Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K.; Saban, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228.
- ¹²⁷ Odell, P.G.; Veregin, R.P.N.; Michalak, L.L.; Brousmiche, D.; Georges, M.K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8453.
- ¹²⁸ Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Fukuda, T.; Goto, M.; Kobayashi, Akaike, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1064.
- ¹²⁹ Kothe, T.; Marque, S.; Martschke, R.; Popov, M.; Fischer, H. *J.Chem.Soc. Perkin Trans.* **1998**, *2*, 1553.
- ¹³⁰ Zhang, H.; Klumpermann, B.; Ming, W.; Fischer, H.; van der Linde, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6169.
- ¹³¹ Shipp, D.A.; Yu, X. *Polym.Prepr.* **2002**, *43*, 7.
- ¹³² Chambard, G.; Klumpermann, B.; German, A.L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3420.
- ¹³³ Veregin, R.P.N.; Odell, P.G.; Michalak, L.M.; Georges, M.K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2746.
- ¹³⁴ Zhu, Y.; Li, I.Q.; Howell, B.A.; Priddy, D.B. *ACS Symp. Ser.* **1998**, 685, 214.
- ¹³⁵ Scott, M.E.; Parent, J.S.; Hennigar, S.L.; Whitney, R.A.; Cunningham, M.F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7628.
- ¹³⁶ Moad, G.; Rizzardo, E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8722.
- ¹³⁷ Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4403.
- ¹³⁸ Marque, S.; Fischer, H.; Baier, E.; Studer, A. *J.Org.Chem.* **2001**, *66*, 1146.
- ¹³⁹ Skene, W.G.; Belt, S.T.; Connolly, T.J.; Hahn, P.; Scaiano, J.C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9103.
- ¹⁴⁰ Le Mercier, C.; Acerbis, S.; Bertin, D.; Chauvin, F.; Gigmes, D.; Guerret, O.; Lansalot, M.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Fischer, H.; Tordo, P. *Macromol.Symp.* **2002**, *182*, 225.

- ¹⁴¹ Sobek, J.; Martscke, R.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2849.
- ¹⁴² Bertin, D.; Gimes, D.; Marque, S.; Tordo, P. *e-Polymers* **2003**, no.002.
- ¹⁴³ Chauvin, F.; Gimes, D.; Marque, S.; Bertin, D.; Tordo, P. *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 80.
- ¹⁴⁴ Guerret, O.; Couturier, J.L.; Chauvin, F.; El-Bouazzy, H.; Bertin, D.; Gimes, D.; Marque, S.; Fischer, H.; Tordo, P. in "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization", ACS Symp. Series 854, K. Matyjaszewski Ed. **2003**, 412.
- ¹⁴⁵ Bertin, D.; Chauvin, F.; Marque, S.; Tordo, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3790.
- ¹⁴⁶ Ananchenko, G.S.; Souaille, M.; Fischer, H.; Le Mercier, C.; Tordo, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3264.
- ¹⁴⁷ Beckwith, A.L.J.; Bowry, V.W.; Ingold, K.U. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983.
- ¹⁴⁸ Baldovi, M.V.; Mohtat, N.; Scaiano, J.C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5497.
- ¹⁴⁹ Bowry, V.W.; Ingold, K.U. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4992.
- ¹⁵⁰ Chateaufneuf, J.; Luszyk, J.; Ingold, K.U. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1629.
- ¹⁵¹ Skene, W.G.; Scaiano, J.C.; Listigovers, N.A.; Kazmaier, P.M.; Georges, M.K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5065.
- ¹⁵² Saban, M.D.; Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Hamer, G.K.; Kazmaier, P.M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7032.
- ¹⁵³ Chevalier, C.; Guerret, O.; Gnanou, Y. in «Advances in Controlled/Living Radical Polymerization», ACS Symp. Series 854, K. Matyjaszewski Ed. **2003**, 424.
- ¹⁵⁴ Shipp, D.A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2848.
- ¹⁵⁵ Griffiths, M.C.; Strauch, J.; Monteiro, M.J.; Gilbert, R.G. *Macromolecules* **1998**, *7835*, 5.
- ¹⁵⁶ Gridnev, A.A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7651.
- ¹⁵⁷ Skene, W.G.; Scaiano, J.C.; Yap, G.P.A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3536.
- ¹⁵⁸ Goto, A.; Kwak, Y.; Yoshikawa, C.; Tsujii, Y.; Sugiura, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3520.
- ¹⁵⁹ Ananchenko, G.S.; Fischer, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3604.
- ¹⁶⁰ Li, I.; Howell, B.A.; Matyjaszewski, K.; Shigemoto, T.; Smith, P.B.; Priddy, D.B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6692.
- ¹⁶¹ Ohno, K.; Yoshinobu, T.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2503.
- ¹⁶² Moffat, K.A.; Hamer, G.K.; Georges, M.K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1004.
- ¹⁶³ Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2830.
- ¹⁶⁴ He, J.; Li, L.; Yang, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2286.
- ¹⁶⁵ Moad, G.; Anderson, A.G.; Ercole, F.; Johnson, C.H.J.; Krstina, J.; Moad, C.L.; Rizzardo, E.; Spurling, T.H.; Thang, S.H. in "Controlled/Living Radical Polymerization", ACS Symp. Series 685, K. Matyjaszewski Ed. **1998**, 332.
- ¹⁶⁶ Burguière, C.; Dourges, M.A.; Charleux, B.; Vairon, J.P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3883.
- ¹⁶⁷ Connolly, T.J.; Scaiano, J.C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1133.
- ¹⁶⁸ Aldabbagh, F.; Busfield, W.K.; Jenkins, I.D.; Thang, S.H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3673.
- ¹⁶⁹ Farcet, C.; Bellenev, J.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4912.

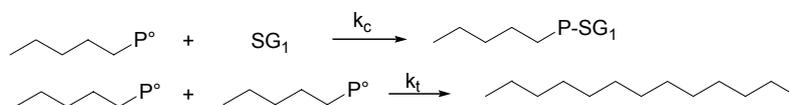
***CHAPITRE II : ETUDE DE LA POLYMERISATION
DU STYRENE EN MILIEU SOLVANT EN
PRESENCE DE SG1***

I. Problématique.....	66
II. Etude théorique en milieu inerte.....	67
1. Etude cinétique dans le tert-butylbenzène.....	67
2. Etude de la viscosité pour des masses visées de 10 000g/mol.....	74
3. Effet de la dilution sur k_t	76
a. Détermination de k_t	76
b. Vérification des valeurs de k_t	77
c. Influence de la dilution sur k_t	80
4. Taux de chaînes mortes.....	83
5. Conclusion.....	85
III. Etude dans l'éthylbenzène.....	86
1. Introduction.....	86
2. Etude cinétique.....	87
a. Etude pour des masses visées de 10 000g/mol.....	87
b. Etude pour des masses visées de 50 000g/mol.....	89
3. Détermination de k_{trS}	91
a. Simulations des masses molaires dans un solvant inerte.....	91
b. Simulations dans l'éthylbenzène.....	93

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons souligné la nécessité d'une bonne connaissance des paramètres cinétiques pour obtenir des polymères répondant aux objectifs fixés par l'expérimentateur. Dans le cas d'une polymérisation sous contrôle du SG1, les travaux précédents de D.Benoit¹ et S.Robin² ont montré que ce nitroxyde permet de contrôler la polymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle en masse. Outre la détermination des constantes de vitesse k_d et k_c impliquées dans l'équilibre d'échange, il est indispensable, au moment de passer au stade du pilote et à une phase industrielle, de connaître la constante de terminaison irréversible k_t et son évolution -s'il y en a une- en fonction de la dilution et de la conversion. En effet, la valeur de k_t conditionne la proportion de chaînes mortes, ce qui est un point déterminant dans la synthèse de copolymères à blocs par exemple.

I. Problématique

Jusqu'à présent, les études cinétiques qui ont été menées en présence de SG1, concernaient des polymérisations en masse. Avec l'augmentation de la conversion, la forte hausse de la viscosité du milieu peut poser problème en termes de process (transport et mélange de matière). Aussi, la synthèse de polymères jusqu'à de hautes conversions en milieu industriel nécessite-t-elle de travailler en milieu solvant. Or il se trouve que, parmi toutes les réactions à prendre en compte dans une polymérisation radicalaire contrôlée, les réactions de recombinaison entre radicaux sont les plus affectées par un changement de viscosité puisque contrôlées par la diffusion des chaînes. Comment prévoir dans ces conditions la variation des constantes de vitesse de recombinaison (k_c) et de terminaison irréversible (k_t) avec la dilution ?



Comme la réaction de recombinaison irréversible fait intervenir deux macroradicaux, sa constante de vitesse k_t devrait normalement être la plus touchée par un changement de viscosité (selon la dilution du milieu et la conversion). Ainsi, l'équation suivante (I) qui retrace l'opportunité qu'ont les chaînes de croître avant de mourir par terminaison et donc la qualité du contrôle de la polymérisation, sera affectée par la dilution selon le terme k_p/k_t .

¹ Benoit, D. *thèse de doctorat*, Université de Bordeaux 1, France, **1997**.

² Robin, S. *thèse de doctorat*, Université de Bordeaux 1, France, **2000**.

$$\frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M][P^\circ]}{k_t[P^\circ]^2} = \frac{k_p[M]}{k_t[P^\circ]} \quad (I)$$

L'objectif de ce travail a consisté à étudier l'effet de la dilution sur la constante de terminaison k_t . Comment varie-t-elle avec un changement de viscosité et quelles en sont les conséquences sur le contrôle de la polymérisation? Voilà les questions auxquelles nous essaierons de répondre tout au long de ce chapitre.

Nous nous sommes focalisés sur la polymérisation du styrène et avons assimilé les réactions de terminaison à celles de recombinaison ; en effet, les réactions de dismutation sont considérées comme négligeables pour les systèmes à base de styrène³.

A notre connaissance aucune équipe n'a encore envisagé de conduire une telle étude dans un système radicalaire contrôlé. Beaucoup de groupes se sont intéressés à l'influence de la nature du solvant sur les constantes cinétiques que ce soit en polymérisation radicalaire classique⁴ ou bien en ATRP⁵. En revanche, l'influence de la dilution à savoir celle de la proportion de solvant introduit fut uniquement décrite par Buback⁶ en 1995 pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle sous haute pression, travaux auxquels nous nous référerons souvent par la suite.

II. Etude théorique en milieu inerte

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude théorique sur l'influence de la dilution puisque le solvant employé est le *tert*-butylbenzène, solvant connu pour être inerte vis-à-vis des radicaux du milieu. Le styrène est utilisé comme monomère de référence.

1. Etude cinétique dans le *tert*-butylbenzène

Une série de polymérisations du styrène a été effectuée à 120°C à différentes dilutions en *tert*-butylbenzène en présence de MONAMS, alcoxyamine à base de SG1 (Schéma 1). Le ratio $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]$ a été gardé constant de telle sorte que pour chaque expérience/dilution, la masse visée soit identique.

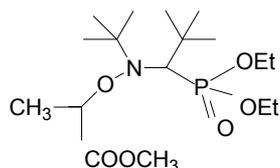
³ Moad, G., Solomon D.H., editors, "The Chemistry of Free Radical Polymerization", 1995, Pergamon, Oxford.

⁴ Olaj, O.F.; Zoder, M.; Vana, P. *Macromolecules* 2001, 34, 441.

⁵ Chambard, G.; Klumperman, B.; German, A.L. *Macromolecules* 2000, 33, 4417.

⁶ Beuermann, S.; Buback, M. Russell, G.T. *Macromol.Chem.Phys.* 1995, 196, 2493.

Schéma 1 : Structure de l'alcoxyamine MONAMS



f_{sty} représente la fraction molaire en styrène dans le milieu. Des prélèvements sont effectués à des temps réguliers afin de suivre la conversion et les masses molaires au cours de la polymérisation. La gamme des masses molaires visées s'étend de 10 000 à 100 000g/mol suivant le rapport initial $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]$.

Les graphes suivants présentent les résultats cinétiques obtenus avec un rapport initial $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=92$ (10 000g/mol visées à 100% de conversion).

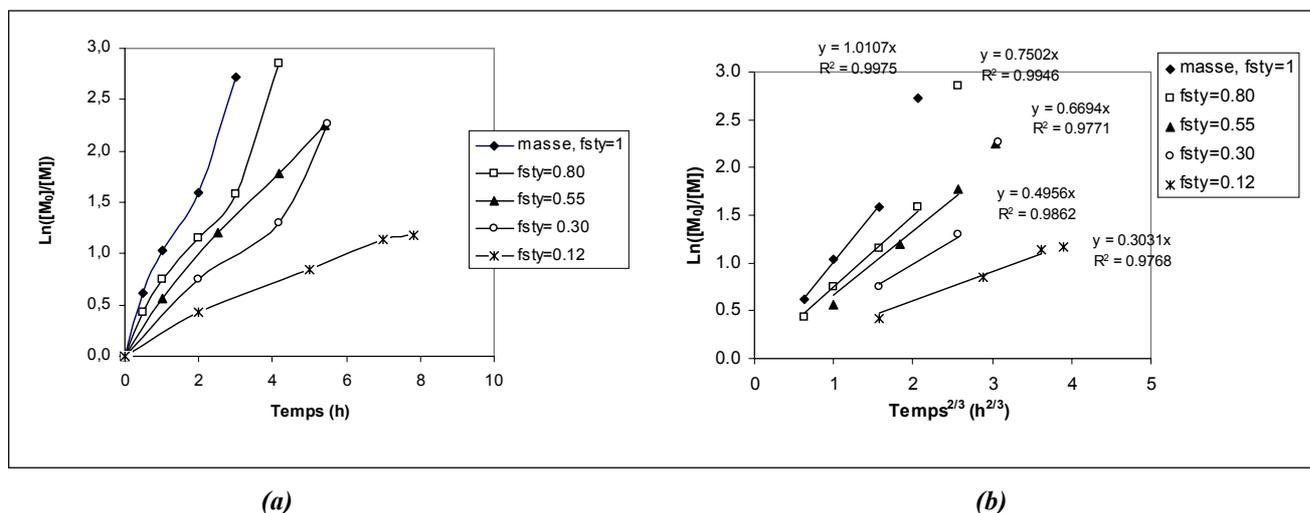


Figure 1 : $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction (a) du temps et (b) du temps^{2/3} pour la polymérisation du styrène à 120°C à différentes dilutions en *tert*-butylbenzène, $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=92$

De manière prévisible, la vitesse de polymérisation décroît avec la proportion de *tert*-butylbenzène. On peut noter que l'allure de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ vs temps n'est pas une droite passant par l'origine mais fait preuve d'une certaine courbure en début de polymérisation. Une telle évolution est le signe d'une baisse de la concentration en espèces propageantes décrite par l'effet radical persistant. Fischer⁷ et Fukuda⁸ ont en effet montré que dans un système où la vitesse d'amorçage extérieur (amorçage thermique du styrène dans notre cas) est négligeable -ce qui est le cas en présence de SG1⁹- les macroradicaux propageants ne

⁷ Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378.

⁸ Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Fukuda, T.; Goto, M.; Kobayashi, Akaike, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1064.

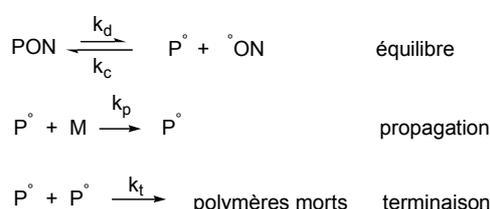
⁹ Benoit, D.; Robin, S.; Grimaldi, S.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122*, 5929.

suivent pas un état quasi-stationnaire mais décroissent en fonction du temps. Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique, ce modèle cinétique est établi dans le cas idéal (cas 2) où les constantes de vitesse sont indépendantes de la longueur des chaînes et de la viscosité. L'expression logarithmique de la conversion s'écrit alors :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{k_d [I]_0}{3 k_c k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad (II)$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation, k_d celle de dissociation, k_c celle de recombinaison réversible, et k_t celle de terminaison irréversible, toutes décrites par le schéma suivant :

Schéma 2 : Schéma réactionnel du système



Ainsi, sur la Figure 1b, une telle allure semble être confirmée. Excepté pour les points au delà de 90% de conversion, tous les autres s'alignent pour chaque dilution. Cette déviation à de fortes conversions peut être attribuée à une dégradation du SG1 en radicaux¹⁰, qui augmentent leur concentration globale dans le milieu.

Quant aux masses molaires (Figure 2 a), elles suivent la même allure linéaire avec la conversion et ce quelle que soit la dilution envisagée. Aucune réaction de transfert n'est donc à signaler même en présence d'une forte proportion de solvant. Fort heureusement, l'allure des masses molaires au cours de la polymérisation ne semble pas perturbée en milieu dilué.

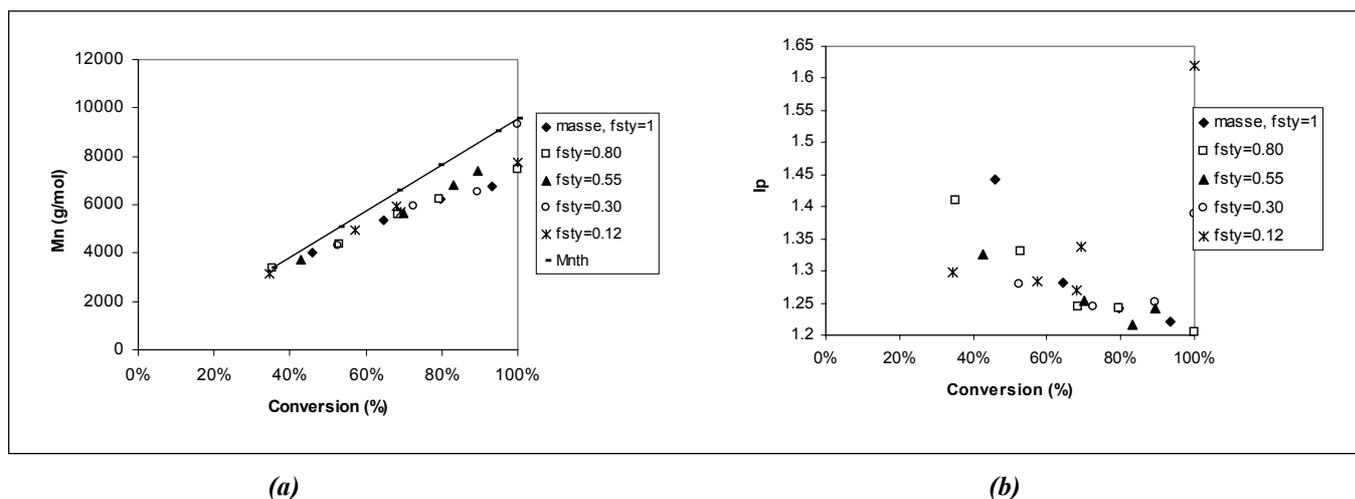


Figure 2 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène à différentes dilutions, $T=120^\circ\text{C}$, $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=92$

¹⁰ Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8866.

En revanche, on peut noter une légère déviation des masses molaires expérimentales par rapport à celles calculées théoriquement due à une création continue de radicaux dans le milieu. Cet apport en radicaux ne provient ni de l'autopolymérisation thermique du styrène - qui ne peut intervenir pour de fortes dilutions- ni d'un transfert quelconque au solvant mais certainement, comme nous l'avons remarqué précédemment, de la dégradation du SG1 en radicaux, capables d'amorcer de nouvelles chaînes.

La Figure 2b retrace l'allure des indices de polymolécularité avec la conversion pour chaque dilution. Ces derniers diminuent au cours de la polymérisation. De plus, à une conversion donnée, ils décroissent avec la dilution. Ces phénomènes sont conformes aux équations issues de l'effet radical persistant décrites par Fischer¹¹. En effet, à faibles conversions ou à des temps courts de réaction, nous vérifions l'équation suivante:

$$Ip_0 = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{8}{3}(k_{at})^{-1} \quad (III)$$

Jusqu'à 2h de polymérisation, la courbe $(Ip - (1 + 1/DP_n))^{-1}$ en fonction du temps (Figure 3), est bien une droite dont la pente donne une valeur de k_d égale à $6,68 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$, valeur en accord avec celles de la littérature comprises entre $3,4^9$ et $10 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ¹². Ainsi pour une même conversion, plus le milieu est dilué, plus les distributions des masses molaires sont étroites.

Pour des temps suffisamment longs, Fischer a proposé l'expression suivante :

$$Ip_\infty = 1 + \frac{[I]_0}{[M]_0} + \left(\frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_a k_c k_t} \right)^{1/2} \quad (IV)$$

qui fait intervenir la dilution dans le terme $([I]_0/k_t)^{1/2}$. En revanche, il est difficile de comparer cette expression à nos résultats expérimentaux car elle ne tient pas compte de la dégradation du nitroxyde.

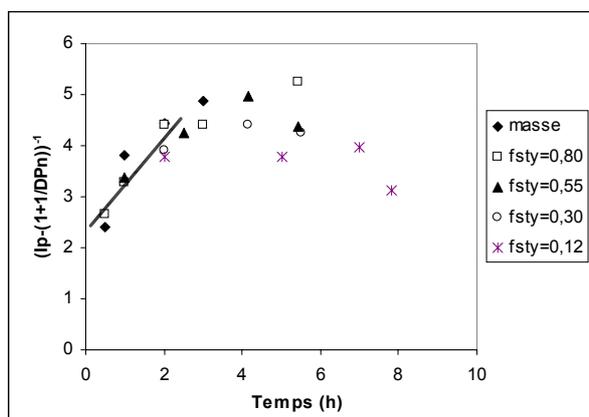


Figure 3 : Evolution de $(Ip - (1 + 1/DP_n))^{-1}$ en fonction du temps

¹¹ Fischer, H. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885

¹² Goto, A.; Fukuda, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2138.

Une étude similaire a été réalisée en visant des masses molaires plus élevées afin de vérifier si la cinétique de la polymérisation du styrène suit les lois de l'effet radical persistant, et si le modèle de Fischer s'applique pour de plus fortes masses molaires. Des expériences ont donc été effectuées à 120°C en préparant une solution mère constituée de MONAMS et de styrène avec un ratio $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 483$ ($M_{n\text{visée}} = 50\ 000\text{g/mol}$ à 100% de conversion) et 989 ($M_{n\text{visée}} = 100\ 000\text{g/mol}$ à 100% de conversion), diluée à différentes proportions dans le *tert*-butylbenzène. Sur la Figure 4 sont représentées les courbes $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps^{2/3} pour les deux types de masses molaires visées.

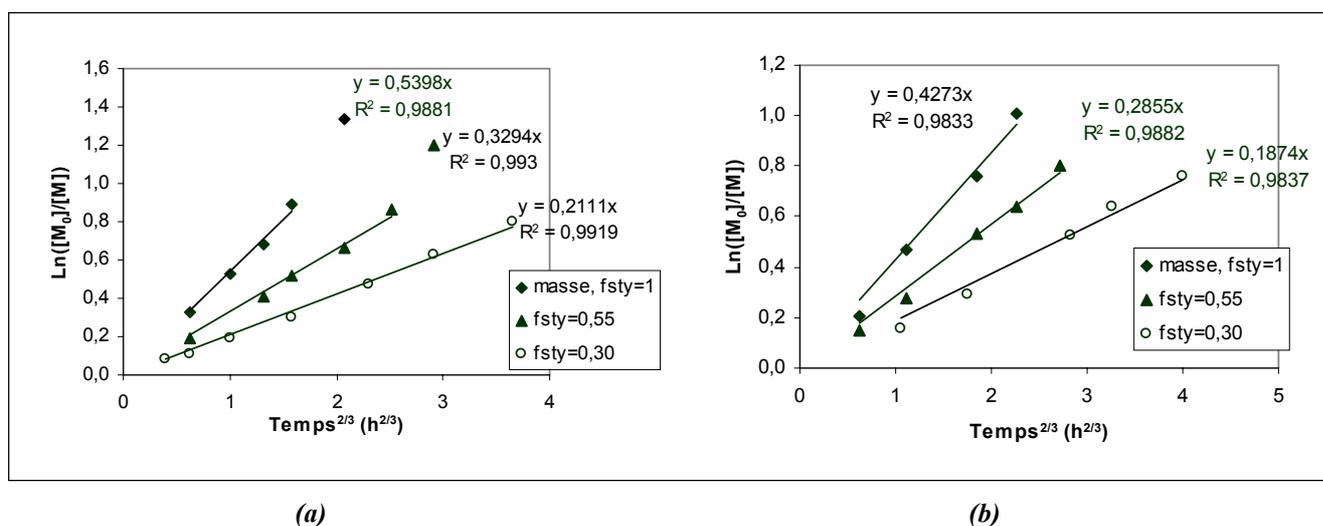


Figure 4 : Suivis de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps^{2/3} pour la polymérisation du styrène à différentes dilutions, $T=120^\circ\text{C}$, (a) : $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 483$, (b) : $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 989$

Sans surprise, nous observons un ralentissement des vitesses de polymérisation avec la dilution. Nos expériences suivent bien une loi en $t^{2/3}$ caractéristique de l'effet radical persistant, même pour des masses molaires élevées préparées en milieu non dilué. Récemment, Boutevin¹³ a validé expérimentalement l'effet radical persistant pour la polymérisation du styrène en masse sous contrôle du SG1 jusqu'à une valeur seuil en conversion et en masses molaires largement inférieure à nos résultats expérimentaux (par exemple, 33% de conversion pour des masses molaires visées de 100 000g/mol). Cette différence peut s'expliquer par des considérations expérimentales différentes (mélangeage, exothermicité, ...)

¹³ Lutz, J.F.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Macromol.Rapid.Commun.* **2001**, 22, 189.

Par ailleurs, nous avons tracé pour ces deux types de polymérisation, les courbes des M_n et I_p en fonction de la conversion. Sur la Figure 5, les masses molaires croissent linéairement avec la conversion et ce indépendamment de la dilution. On peut noter qu'elles s'éloignent de celles calculées théoriquement ; pour les mêmes raisons que précédemment, nous pensons que cet apport en radicaux provient d'une dégradation du nitroxyde en espèces actives.

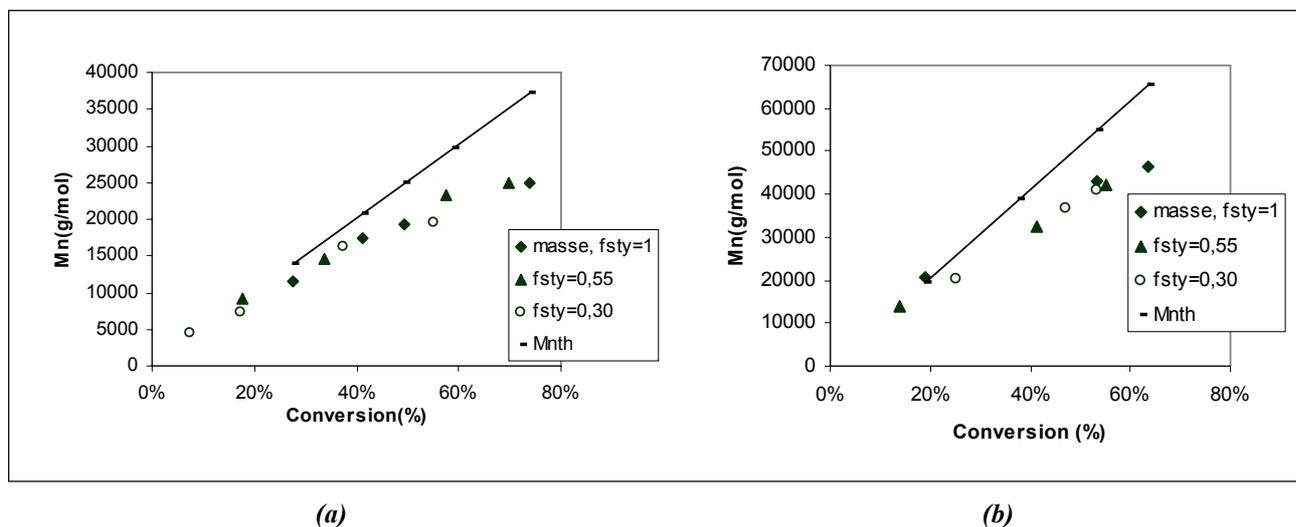


Figure 5 : Suivis des masses molaires en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène à différentes dilutions, $T=120^\circ\text{C}$, (a) $[\text{styrene}]_0/[\text{MONAMS}]=483$, (b) $[\text{styrene}]_0/[\text{MONAMS}]=989$

Pour le rapport $[\text{styrene}]_0/[\text{MONAMS}]=483$, les allures des courbes expérimentales I_p en fonction de la conversion (Figure 6) sont en accord avec le modèle cinétique de l'effet radical persistant. Par exemple, pour des masses visées de 50 000g/mol et de faibles conversions, les points expérimentaux suivent l'équation (III). Le tracé de I_p en fonction du temps⁻¹ donne une droite à partir de laquelle on peut déterminer k_d . Une valeur égale à $5,41 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, conforme à celles trouvées auparavant, a été obtenue.

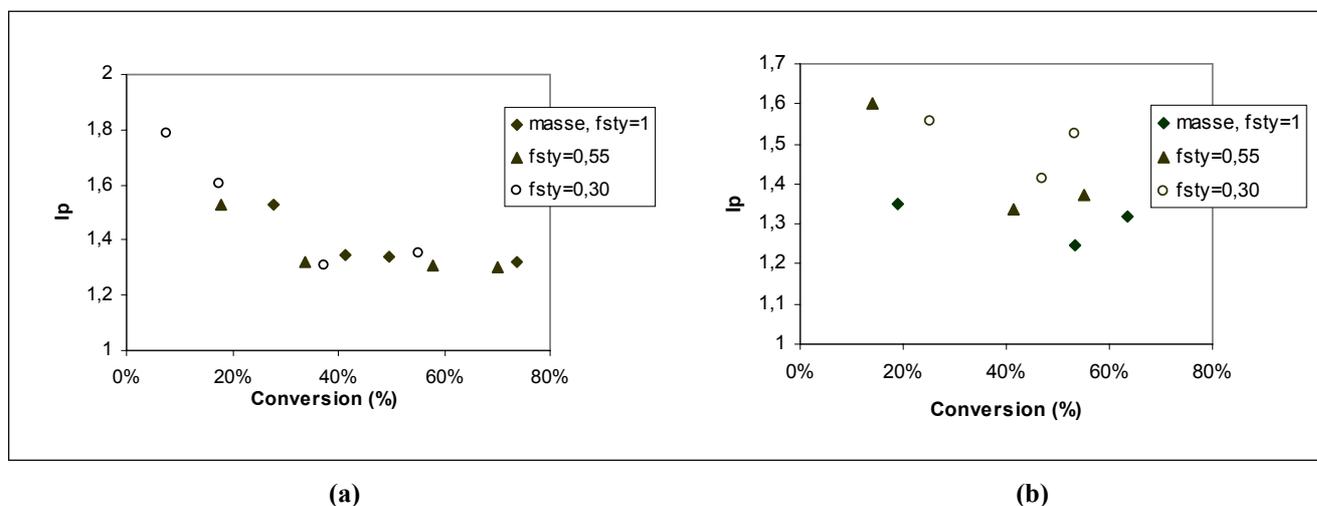


Figure 6 : Suivis des indices de polymolécularité en fonction de la conversion pour la polymérisation du styrène à différentes dilutions, $T=120^\circ\text{C}$, (a) $[\text{styrene}]_0/[\text{MONAMS}]=483$, (b) $[\text{styrene}]_0/[\text{MONAMS}]=989$

Cette étude cinétique nous permet d'affirmer que la polymérisation du styrène en masse comme celle en milieu dilué en présence de SG1 suit bien le modèle cinétique de l'effet radical persistant jusqu'à de hautes conversions et même pour des masses molaires expérimentales relativement élevées (50 000g/mol). Ainsi, l'expression (II) décrit parfaitement ces systèmes.

Dans notre système expérimental, les constantes impliquées dans l'équation (II) peuvent-elles varier en fonction de la dilution ? Davis et O'Driscoll¹⁴ ont montré que l'introduction d'une grande quantité de solvant avait peu d'impact sur la constante de propagation du styrène. De plus, les travaux de Yamada¹⁵ ont démontré que la valeur de k_p du styrène reste constante jusqu'à 80% de conversion à 70°C. On peut donc considérer lors de nos expériences, que k_p garde la même valeur quelles que soient la dilution et la conversion. Concernant la constante de dissociation, Tordo a montré récemment que k_d ne semble affectée ni par un quelconque changement de viscosité¹⁶, ni par la longueur des chaînes¹⁷. Quant à la constante de recombinaison réversible k_c , vu le peu de travaux concernant sa variation avec la viscosité ou la longueur des chaînes, nous la supposons constante. Puisque le tracé de $\ln([M]_0/[M])$ est linéaire au cours du temps^{2/3}, les considérations sur l'invariance de k_p , k_d et k_c nous amènent donc à penser que pour chaque dilution/expérience, la constante de terminaison k_t demeure constante au cours de la polymérisation. Aucune déviation de k_t due à une hausse de la viscosité ou à l'accroissement des masses molaires n'est ainsi observée. Comme nous l'avons mentionné dans la partie bibliographique, les observations faisant état d'une variation de k_t en PRC font actuellement l'objet de controverses. Mais le fait est que la constante de terminaison k_t déterminée expérimentalement dans notre système reste invariante tout au long de la polymérisation.

Pour conforter ces observations, il nous a semblé essentiel de suivre l'évolution de la viscosité avec la conversion afin de voir dans quelle échelle de viscosité nous avons travaillé. L'étude suivante concerne des masses molaires de l'ordre de 10 000g/mol mais les remarques qui en découlent sont valables à de plus fortes Mn.

¹⁴ Zammit, M.D.; Davis, T.P.; Willett, G.D.; O'Driscoll, K.F. *J.Polym.Sci., Polym.Chem.* **1997**, *35*, 2311.

¹⁵ Yamazoe, H.; Zetterlund, P.B.; Yamada, B.; Hill, D.J.T.; Pomery, P.J. *Macromol.Chem.Phys.* **2001**, *202*, 824.

¹⁶ Chauvin, F.; Gigmes, D.; Marque, S.; Bertin, D.; Tordo, P. *Polym.Prepr.* **2002**, *43*, 80.

¹⁷ Bertin, D.; Chauvin, F.; Marque, S.; Tordo, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3790.

2. Etude de la viscosité pour des masses visées de 10 000g/mol

Pour des raisons pratiques, les mesures de viscosité n'ont pu être réalisées directement au sein du milieu de réaction ; on peut noter qu'en 2002, Reed et Tordo¹⁸ ont utilisé un appareil original capable de mesurer en continu la viscosité d'un milieu de polymérisation. Pour notre part, nous avons assimilé les échantillons prélevés au cours d'une polymérisation à des solutions de polystyrène standard de mêmes masses molaires et à mêmes concentrations en monomère et en solvant. Les mesures de viscosité η ont été effectuées à 120°C à l'aide d'un viscosimètre dont la sollicitation est apportée par deux plateaux parallèles. La Figure 7 retrace un exemple de suivi de la viscosité avec la vitesse de cisaillement γ° .

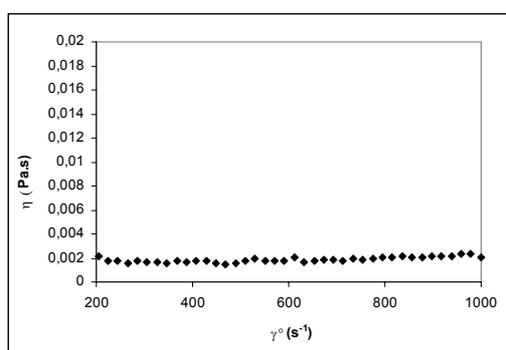


Figure 7 : Evolution de la viscosité en fonction de γ° à 120°C pour l'échantillon à $f_{sty}=0,75$ et 32,5% de conversion

Quelle que soit la concentration en polymère, les analyses des échantillons donnent une valeur de η indépendante de la vitesse de déformation γ° ; cela est la caractéristique d'un fluide newtonien. A partir de ces données, nous avons tracé l'évolution de η avec la conversion, ainsi que les courbes logarithmiques correspondantes (Figure 8).

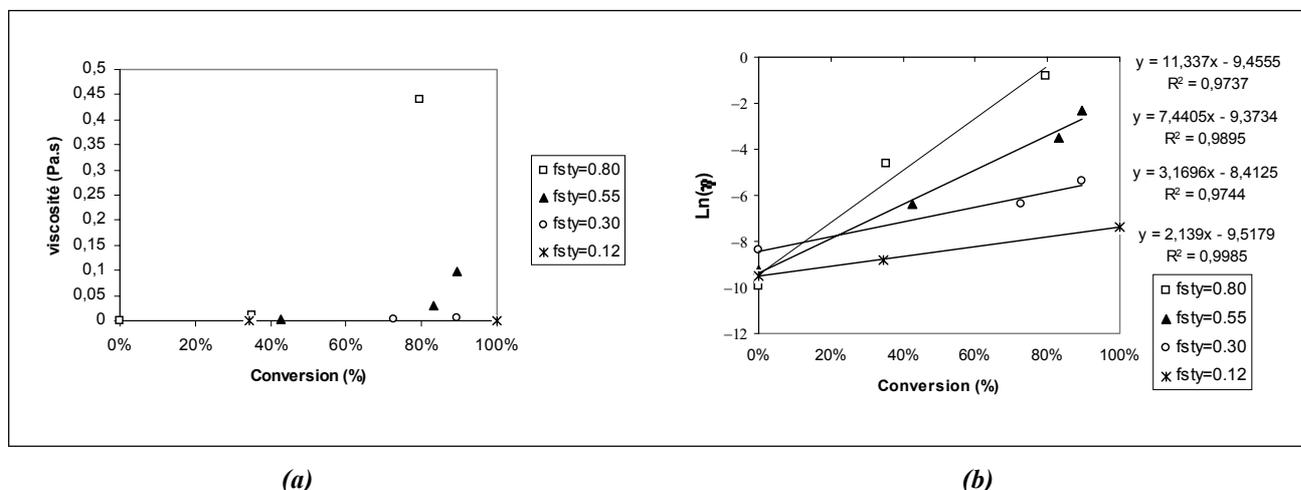


Figure 8 : Evolutions de η (a) et $\ln(\eta)$ (b) en fonction de la conversion, $T=120^\circ\text{C}$

¹⁸ Chauvin, F.; Alb, A.M.; Bertin, D.; Tordo, P.; Reed, W.F. *Macromol.Chem.Phys.* **2002**, 203, 2029.

Sans surprise, pour une dilution donnée, la viscosité croît avec la conversion. Dans la littérature, la viscosité réduite ($\eta_R = \eta / \eta^0$ avec η^0 la viscosité du solvant pur) d'un milieu de polymérisation est souvent reliée à la conversion suivant l'équation (V):

$$\ln \eta_R = C_\eta * \text{conv} \quad (V)$$

où C_η est une constante et conv, la conversion en polymère.

Nous vérifions bien sur la Figure 8b la linéarité de $\ln \eta$ avec la conversion selon l'équation (V). De plus, pour une conversion donnée, la viscosité décroît avec une augmentation de la dilution. Sur la Figure 9, nous observons une dépendance linéaire de C_η -pente des droites de la Figure 8b- avec la dilution, tendance qui a déjà été remarquée par Buback⁶ pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle sous haute pression. De ce fait, pour une dilution donnée, il est possible de prévoir la viscosité du milieu au cours de la polymérisation.

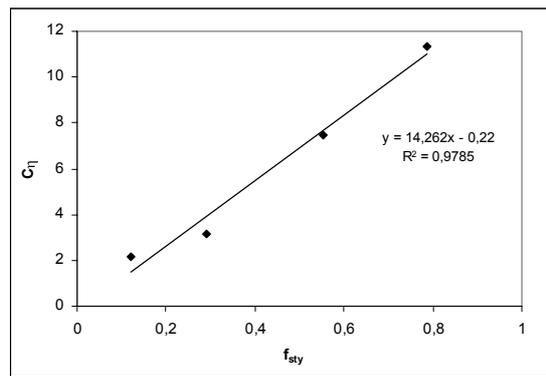


Figure 9 : Variation de C_η avec la proportion en styrène

Ainsi, cette étude du suivi de la viscosité avec la conversion pour chaque dilution a permis de souligner la croissance de cette dernière aussi bien avec la conversion qu'avec une proportion décroissante en solvant. L'augmentation de viscosité constatée au cours des polymérisations effectuées à 120°C n'est manifestement pas suffisamment importante pour provoquer comme dans l'effet Trommsdorf, une diminution de la constante de terminaison k_t qui reste ainsi invariante. La suite logique de cette étude consiste donc à déterminer précisément la valeur de cette constante.

3. Effet de la dilution sur k_t

a. Détermination de k_t

L'expression de $\ln([M]_0/[M])$ que nous avons présentée précédemment (équation (II)) décrit précisément et cela sur une large plage de conversions nos systèmes de polymérisation en milieu dilué pour des masses molaires visées comprises entre 10 000g/mol et 100 000g/mol. A partir de la pente des droites $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps^{2/3} (Figure 1 (b) et Figure 4), il est possible de déterminer la constante de terminaison k_t correspondant à chaque dilution :

$$pente = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{k_d [I]_0}{3 k_c k_t} \right)^{1/3} \quad (VI)$$

La connaissance exacte des constantes de vitesse k_p , k_d , k_c impliquées dans le schéma réactionnel (2) est nécessaire : déterminée dans la littérature, leur valeur est référencée dans le Tableau 2. Nous avons fait figurer dans le Tableau 1, les valeurs de k_t déterminées expérimentalement par cette méthode.

Tableau 1 : Valeurs de k_t ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) déterminées expérimentalement à partir des courbes cinétiques

<i>Dilution</i>	<i>Mn_{visées}=10 000g/mol</i>	<i>Mn_{visées}=50 000g/mol</i>	<i>Mn_{visées}=100 000g/mol</i>
<i>Masse, $f_{sty}=1$</i>	1,80 .10 ⁸	2,11 .10 ⁸	2,07 .10 ⁸
<i>$f_{sty}=0,80$</i>	3,09 .10 ⁸		
<i>$f_{sty}=0,55$</i>	2,90 .10 ⁸	4,64 .10 ⁸	3,72 .10 ⁸
<i>$f_{sty}=0,30$</i>	3,57 .10 ⁸	8,81 .10 ⁸	6,37 .10 ⁸
<i>$f_{sty}=0,12$</i>	6,25 .10 ⁸		

Pour chaque gamme de masse molaire visée ou pour chaque rapport [styrène]₀/[MONAMS] considéré, k_t augmente avec la dilution du milieu d'un facteur 3 à 4 au maximum. Ce phénomène sera expliqué par la suite.

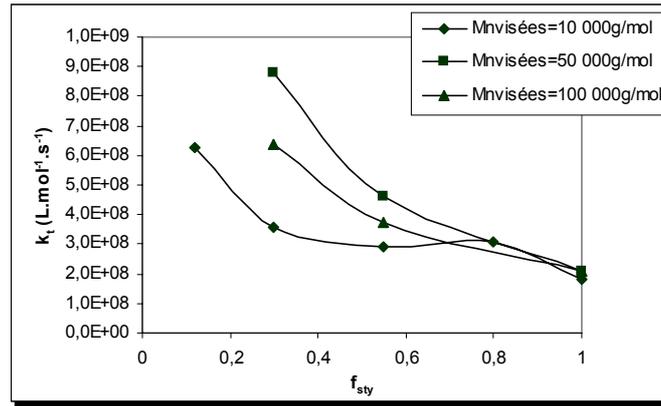


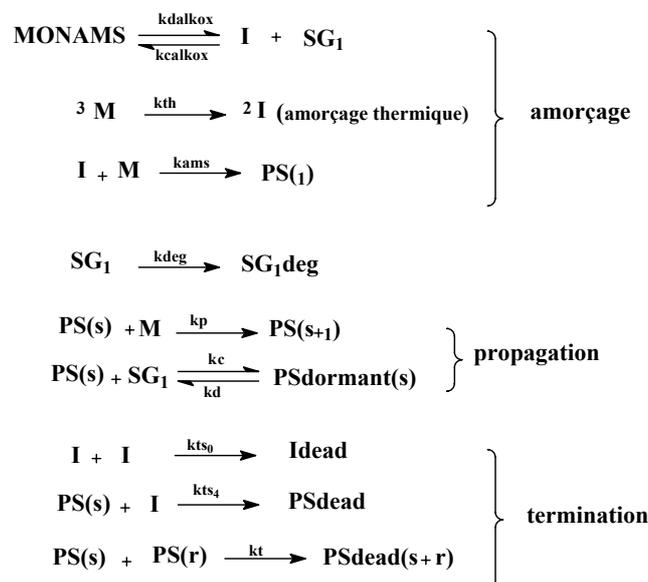
Figure 10 : Evolution des valeurs de k_t en fonction de la dilution pour chaque ratio $r=[styrène]_0/[MONAMS]$: $r=92$ $Mn_{visées}=10\ 000g/mol$, $r=483$ $Mn_{visées}=50\ 000g/mol$, $r=989$ $Mn_{visées}=100\ 000g/mol$

L'évolution de k_t avec la dilution est représentée sur la Figure 10. Pour les expériences conduites en masse ($f_{sty}=1$), on peut constater que les valeurs de k_t sont indépendantes de la masse molaire visée. Lorsque la dilution augmente, globalement, les valeurs de k_t semblent rester dans la même gamme quelles que soient les masses molaires visées : entre 2 et 9.10^8 $L.mol^{-1}.s^{-1}$, même si l'imprécision des mesures (conversions mesurées par gravimétrie) entraîne une certaine incertitude dans celles de la détermination de k_t .

b. Vérification des valeurs de k_t

Par la suite, nous avons mené une étude par simulation informatique sur le logiciel PREDICI afin d'évaluer la fiabilité des constantes de terminaison que nous venons de déterminer pour chaque dilution. Le schéma de modélisation que nous avons imposé au logiciel est décrit ci-dessous :

Schéma 3 : Schéma de simulation de la polymérisation du styrène contrôlée par le SG1



où s et r sont les degrés de polymérisation des espèces considérées.

Dans ces simulations, nous avons pris en compte l'autopolymérisation thermique du styrène (même si elle n'a pas d'impact sur la cinétique globale de polymérisation), ainsi que la dégradation du SG1 en molécules inactives. A partir du schéma réactionnel ci-dessus et des constantes de vitesse dont les valeurs ont été référencées dans la littérature (Tableau 2), nous avons pu déterminer la valeur de k_t .

Tableau 2 : Valeurs des constantes de vitesse impliquées dans le Schéma 3 à 120°C

<i>Constantes</i>	<i>Valeur</i>	<i>Références</i>
$k_{\text{dalcox}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$9,88.10^{-4}$	19,20
$k_{\text{calcox}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$5,6.10^6$	19
$k_{\text{th}} \text{ (L}^2\text{.mol}^{-2}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,2.10^{-10}$	21
$k_{\text{ams}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$5,12.10^5$	9,22
$k_{\text{deg}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2,79.10^{-5}$	10
$k_p \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	2036	23
$k_c \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$5,7.10^5$	9
$k_d \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$8,26.10^{-3}$	9
$k_{\text{tS0}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$2,5.10^9$	24
$k_{\text{tS4}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	1.10^9	24
k_t	À déterminer	

Les variations de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps ont été simulées pour différentes valeurs de k_t . Le logiciel nous fournit alors la valeur de k_t pour laquelle nous observons le meilleur accord entre les courbes cinétiques expérimentales et simulées. Sur la Figure 11, est représentée l'évolution de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ vs temps dans l'expérience où nous avons visé des masses molaires de l'ordre de 10 000g/mol ($[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=92$).

¹⁹ Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4403.

²⁰ Le Mercier, C.; Acerbis, S.; Bertin, D.; Chauvin, F.; Gignes, D.; Guerret, O.; Lansalot, M.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Fischer, H.; Tordo, P. *Macromol.Symp.* **2002**, *182*, 225.

²¹ Hui, A.; Hamielec, A. *J.Appl.Polym.Sci.* **1972**, *16*, 749.

²² Kaszas, G.; Foldes-Berezsnick, T.; Tudos, F. *Eur.Polym.J.* **1984**, *20*, 395.

²³ 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.

²⁴ Shipp, D.A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2948.

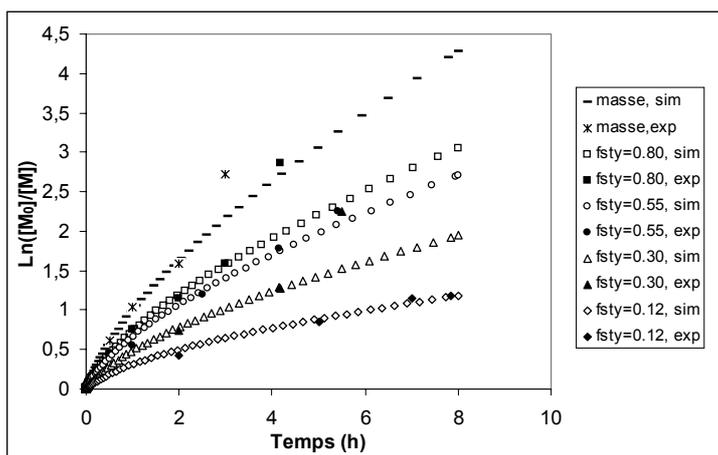


Figure 11 : Suivi de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps à différentes dilutions, à 120°C , ($[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 92$)

Quelles que soient les dilutions considérées, nous observons une bonne approximation des courbes expérimentales par celles simulées par le logiciel PREDICI. Ces courbes s'incurvent en début de polymérisation signe que le schéma cinétique imposé au logiciel correspond bien au modèle décrit par l'effet radical persistant. En revanche, elles s'écartent des courbes expérimentales en fin de polymérisation (conversion > 90%) et ne révèlent pas d'accélération comme au plan expérimental : les molécules générées par la dégradation du SG1 sont en effet considérées par le logiciel, inertes dans notre modèle. La réaction de dégradation du nitroxyde imposée au logiciel se traduit par une décroissance de la concentration en SG1.

Des simulations identiques ont été réalisées pour des masses molaires supérieures. Comme le montre la Figure 12, nos simulations sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux jusqu'à de fortes conversions pour les expériences où nous avons visé 50 000g/mol et 100 000g/mol.

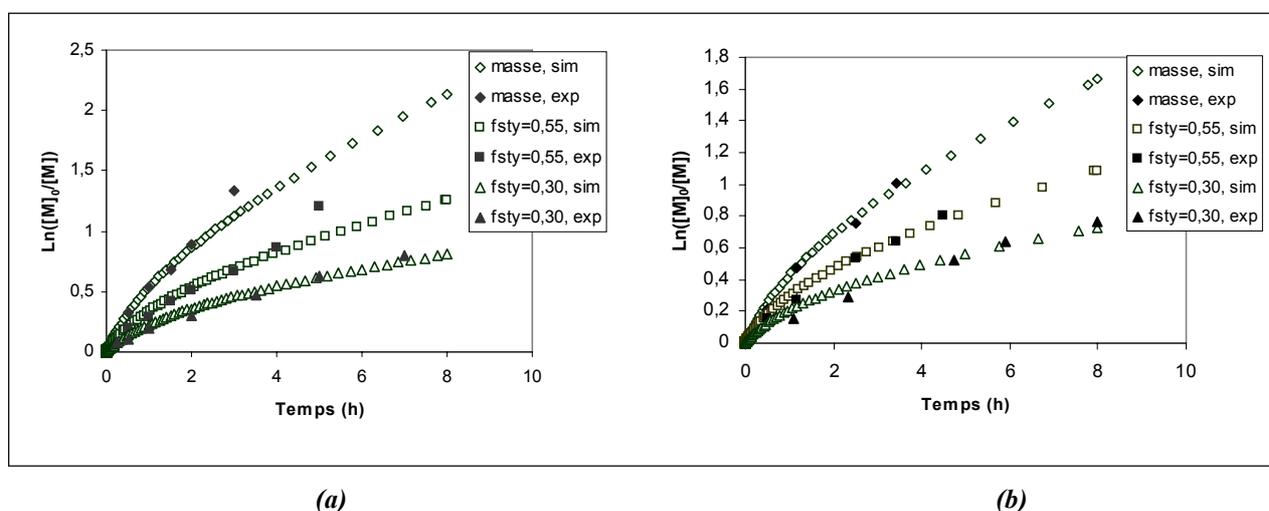


Figure 12 : Suivis de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps à différentes dilutions, à 120°C , (a) : $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 483$, (b) : $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 989$

Ainsi, nous vérifions par l’outil informatique, que la polymérisation du styrène en masse et en milieu dilué à 120°C, en présence de MONAMS est un système idéal qui suit le modèle de l’effet radical persistant. Ceci confirme bien le fait que la constante de vitesse de terminaison reste constante au cours de la polymérisation et ne semble pas affectée ni par la hausse de la viscosité, ni par la croissance des masses molaires. Le tableau suivant récapitule les valeurs de k_t déterminées par les simulations et celles calculées par les courbes cinétiques expérimentales :

Tableau 3 : Valeurs de k_t déterminées par PREDICI et expérimentalement

$Mn_{visées}$	Dilution- f_{sty}	k_t déterminées par les simulations ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	k_t déterminées expérimentalement ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
10 000g/mol	1	$1,75.10^8$	$1,80.10^8$
	0,80	$3,22.10^8$	$3,09.10^8$
	0,55	$2,96.10^8$	$2,90.10^8$
	0,30	$3,41.10^8$	$3,57.10^8$
	0,12	$4,56.10^8$	$6,25.10^8$
50 000g/mol	1	$2,11.10^8$	$2,11.10^8$
	0,55	$3,72.10^8$	$4,64.10^8$
	0,30	$5,00.10^8$	$8,81.10^8$
100 000g/mol	1	$2,02.10^8$	$2,07.10^8$
	0,55	$2,58.10^8$	$3,72.10^8$
	0,30	$3,01.10^8$	$6,37.10^8$

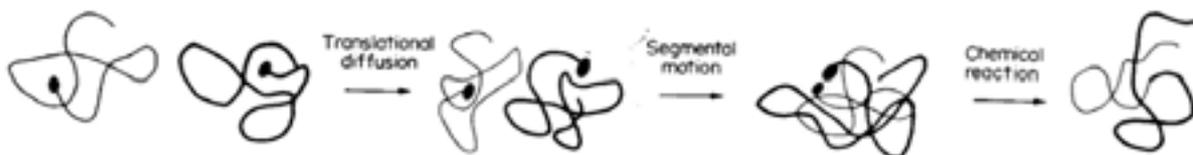
Quelles que soient les masses molaires visées, les valeurs de k_t déterminées par les simulations sont très proches de celles obtenues expérimentalement. On peut noter qu’elles diffèrent légèrement avec la dilution du milieu. Pour chaque rapport $[styrene]_0/[MONAMS]$ fixé, elle reste constante au cours de la polymérisation et donc n’est pas affectée par la viscosité, mais augmente très nettement avec la dilution du milieu. C’est cette constatation *a priori* contradictoire que nous allons expliquer dans la suite de ce travail.

c. Influence de la dilution sur k_t

Avant de détailler l’étude de l’impact de la dilution sur la constante de terminaison k_t , il nous a semblé judicieux de rappeler quelques notions sur ses possibles variations avec la conversion.

Buback^{25,26} est le premier à avoir proposé un modèle cinétique lié à la diffusion du milieu en polymérisation radicalaire conventionnelle. Les étapes de diffusion peuvent être distinguées et classées en 3 types (Schéma 4) :

Schéma 4 : Représentation schématique de la réaction de terminaison



- la *diffusion de translation (TD)* des radicaux pendant laquelle deux chaînes entrent en collision,
- la *diffusion des segments (SD)* pendant laquelle les bouts de chaînes et donc les sites radicalaires se mettent en position, capables de réagir entre eux,
- la *réaction chimique (CR)* des deux radicaux.

L'étape de réaction la plus lente déterminera la vitesse globale de réaction. Buback donne alors l'expression cinétique suivante :

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}} \quad (VII)$$

où k_{TD} , k_{SD} et k_{CR} sont les constantes de vitesse correspondantes. La figure suivante donne l'allure de k_t avec la conversion dans les différents régimes de contrôle.

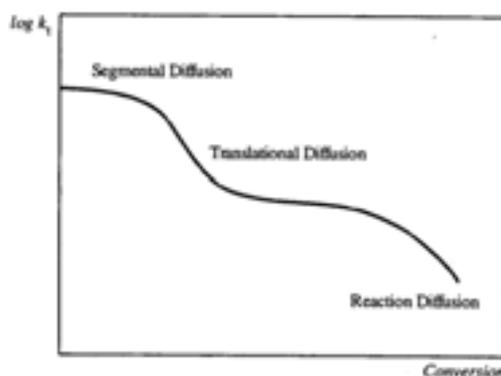


Figure 13 : Dépendance de k_t avec la conversion

En début de polymérisation, la diffusion des macroradicaux est rapide, la mobilité segmentielle (celles des bouts de chaînes) contrôle alors la réaction de terminaison : k_t est

²⁵ Buback, M. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1575.

²⁶ Buback, M.; Kuchta, F.D. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1455.

constante et proche de k_{SD} . A de plus fortes conversions, lorsque la viscosité augmente, la contribution de la diffusion translationnelle devient dominante par manque de mobilité des centres de masse (effet de gel), période caractérisée par une forte auto-accélération de la réaction. Enfin, à très fortes conversions, le milieu est si visqueux que les chaînes ne sont plus capables de se mouvoir via la diffusion translationnelle. Ce processus est dénommé diffusion réactionnelle.

Récemment, l'encombrement stérique du substituant des (méth)acrylates d'alkyles s'est avéré influencer la valeur de k_t et la longueur du plateau initial de diffusion segmentielle²⁷ ; Buback a montré au cours de ses travaux que l'effet de gêne stérique des unités monomères c'est à dire la protection du site radicalaire, est responsable de la faible sensibilité de k_t vis-à-vis de la diffusion des centres de masse et donc de la viscosité globale du milieu sur le plateau segmentiel. En début de polymérisation, k_t devrait dépendre en revanche de la viscosité à l'intérieur de la pelote (« intra-coil »), celle qui touche réellement le bout de chaîne, à savoir la viscosité du mélange de monomère et de solvant²⁷. D'ailleurs, une étude sur l'influence de la viscosité du solvant avait été réalisée par Fischer²⁸ pour la polymérisation du MMA à 0°C avec des solvants de diverses viscosités: à 0% de conversion, k_t s'avère croître de manière inversement proportionnelle à la viscosité du mélange solvant/monomère.

C'est cet effet de viscosité « intra-coil » qui joue un rôle majeur dans la variation de k_t sur le plateau segmentiel entre des polymérisations en masse et en milieu solvant, alors que la viscosité globale du milieu ne semble pas avoir d'influence. Ce phénomène de dépendance de k_t avec la dilution et de son invariabilité avec la conversion a été remarqué par Buback pour la polymérisation du MMA à 30°C sous 1000 bars dans le toluène⁶, et pour la polymérisation des acrylates de dodécyle^{29,30} et de butyle³¹ en solution dans le CO₂. Il note cependant que la valeur de k_t dans le cas de la polymérisation de l'acrylate de méthyle²⁹ ne subit aucune augmentation en milieu solvant CO₂, la nature du monomère joue donc un rôle dans les variations de k_t en milieu solvant.

Ainsi, ces considérations en polymérisation radicalaire conventionnelle peuvent très bien être appliquées à notre cas. Même si la viscosité augmente avec la conversion, elle n'atteint jamais le régime de vitrification qui aboutirait à une baisse de k_t : la réaction de terminaison reste toujours contrôlée par la diffusion segmentielle même pour de fortes conversions. Dans ce

²⁷ Buback, M. in "Controlled Radical Polymerization", ACS Symp. Series 768, K.Matyjaszowski, Ed, **2000**, 39.

²⁸ Fischer, J.P.; Schulz, G.V. *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **1970**, 73, 1077.

²⁹ Beuermann, S.; Buback, M. *Prog.Polym.Sci.* **2002**, 27, 191.

³⁰ Beuermann, S.; Buback, M.; Nelke, D. *En préparation.*

³¹ Beuermann, S.; Buback, M.; Schmaltz, C. *Ind.Eng.Chem.Res.* **1999**, 38, 3338.

type de diffusion, k_t croît avec la dilution, et ce de manière logarithmique (Figure 14) comme l'a montré Buback⁶, mais reste invariante avec la conversion.

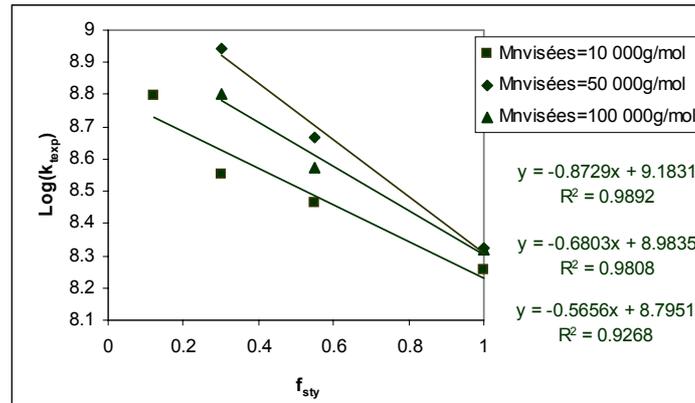
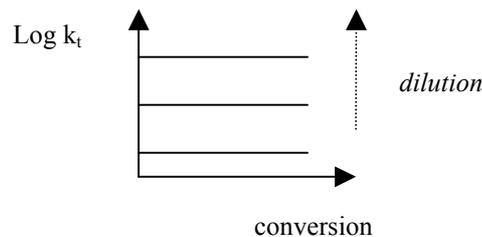


Figure 14 : Tracé de $\text{Log}(k_{texp})$ en fonction de f_{sty} pour les différentes masses molaires visées

Le schéma suivant résume l'évolution de la constante de terminaison observée lors des dilutions.



Dans cette étude, nous avons mis en évidence, pour la première fois, la similitude des phénomènes observés en milieu dilué qu'il s'agisse d'une polymérisation classique ou contrôlée.

4. Taux de chaînes mortes

Nous venons d'expliquer pourquoi la constante de terminaison k_t varie avec la dilution et non avec la conversion. Par la suite, nous allons appliquer la connaissance des valeurs de k_t au calcul de la proportion de chaînes mortes dans le milieu.

Pour ce faire, l'outil informatique est d'un très grand secours puisqu'il permet de suivre les concentrations de toutes les espèces en fonction du temps. On calcule alors ϕ , la proportion de chaînes mortes de la manière suivante :

$$\phi = \frac{[PS_{dead}]}{[MONAMS]} \quad (VIII)$$

Nous avons tracé sur la Figure 15 les résultats des simulations par le logiciel PREDICI pour des masses molaires visées de 10 000g/mol.

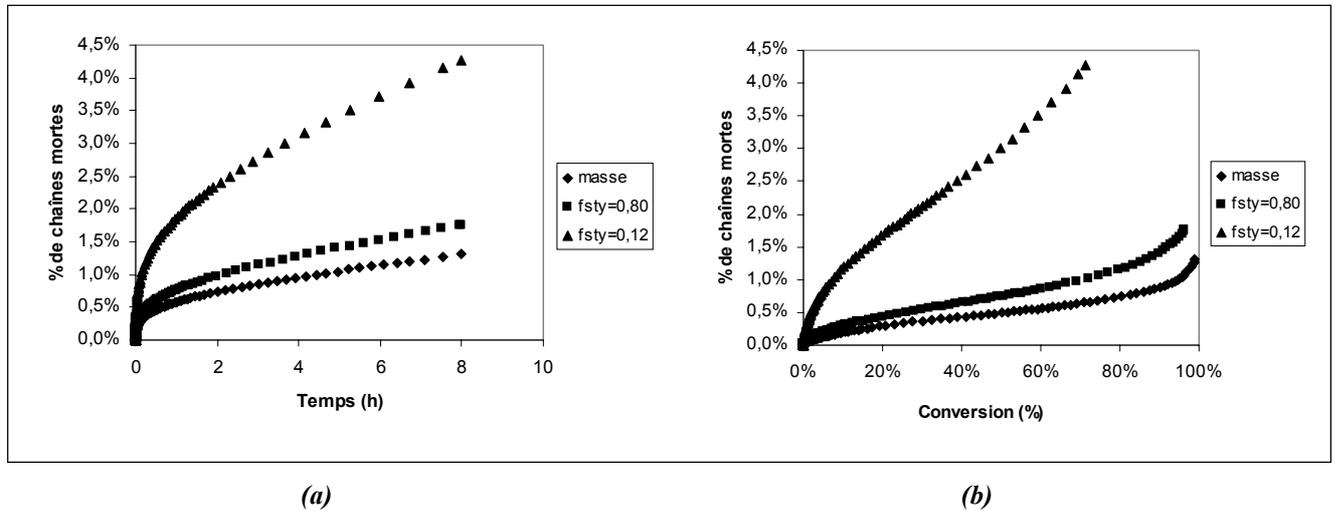


Figure 15 : Suivi du pourcentage de chaînes mortes en fonction (a) du temps et (b) de la conversion, pour la polymérisation du styrène à 120°C à différentes dilutions en tert-butylbenzène, $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=92$

Nous constatons qu'en début de polymérisation, les chaînes mortes se forment rapidement puis leur vitesse d'apparition reste constante par la suite. Ces observations suivent bien les lois de l'effet radical persistant : dans les premiers instants, un bon nombre de chaînes se recombinent assurant un excès de SG1 au système, puis lorsque le quasi-équilibre de contrôle est établi, les réactions de terminaison qui interviennent malgré la présence du nitroxyde en excès sont à l'origine d'une augmentation continue de la proportion des chaînes mortes dans le milieu.

Sur nos courbes simulées (Figure 15), nous vérifions de plus que le pourcentage de chaînes mortes augmente avec la dilution du milieu, d'un facteur 3 par exemple en diluant par 10.

Des simulations similaires ont été effectuées pour des masses molaires plus élevées. La Figure 16 présente le même profil que précédemment avec des pourcentages de chaînes mortes légèrement plus élevés puisque les valeurs des constantes k_t sont légèrement supérieures (cf Tableau 3).

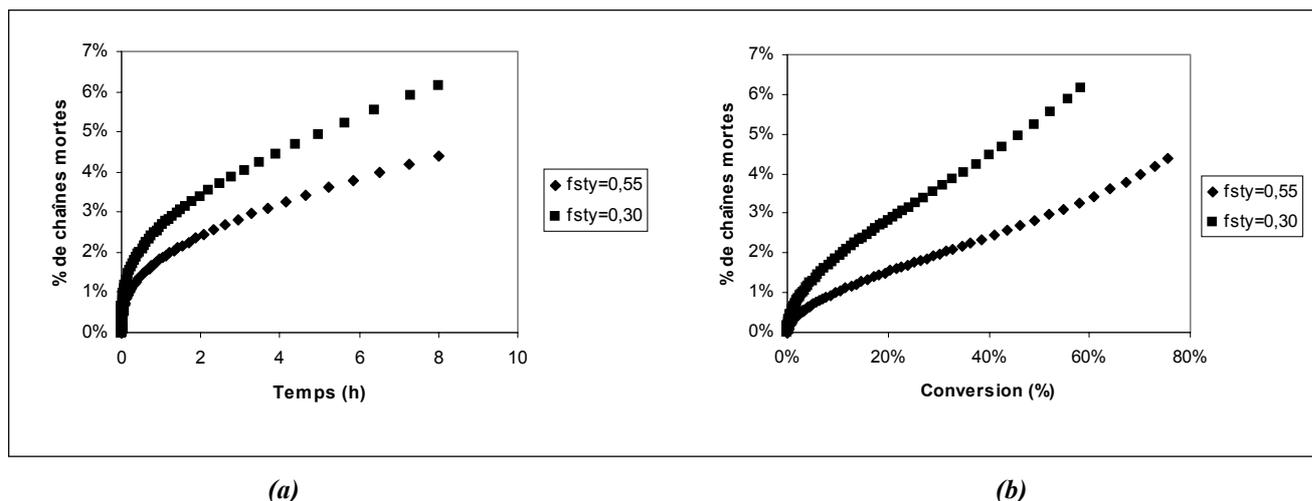


Figure 16 : Suivi du pourcentage de chaînes mortes en fonction (a) du temps et (b) de la conversion, pour la polymérisation du styrène à 120°C à différentes dilutions en tert-butylbenzène, $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=483$

5. Conclusion

Dans cette partie où le modèle théorique de Fischer a pu être confronté à la réalité expérimentale, nous nous sommes attachés aux conséquences que pouvait amener une dilution du milieu réactionnel dans un solvant inerte. Plusieurs avantages en découlent : non seulement l'augmentation de viscosité observée à de hautes conversions et les difficultés qu'elle entraîne ont pu être palliées, mais l'allure des masses molaires avec la conversion reste inchangée et, à une même conversion, leur distribution en est même plus étroite. En revanche, l'introduction d'un solvant ralentit fortement les vitesses de polymérisation et contribue à augmenter la constante de terminaison k_t : dans ces conditions, la proportion de chaînes mortes croît. L'expérimentateur doit donc trouver un compromis entre des temps de réaction qui ne doivent pas être trop longs, un pourcentage de chaînes mortes qui ne doit pas être trop élevé et une viscosité qui ne soit pas synonyme d'un coût énergétique trop élevé.

Cette étude nous a permis de montrer que dans le domaine où nous travaillons (T , $Mn_{\text{visées}}$, ...), k_t reste indépendante de la viscosité globale du milieu mais varie avec la dilution initiale. Les valeurs de k_t déterminées expérimentalement ont été vérifiées par des simulations et leur concordance nous a permis de déterminer le pourcentage de chaînes mortes dues à la dilution. Il nous faut souligner ici que le logiciel PREDICI est un outil très précieux dans la prédiction de résultats expérimentaux.

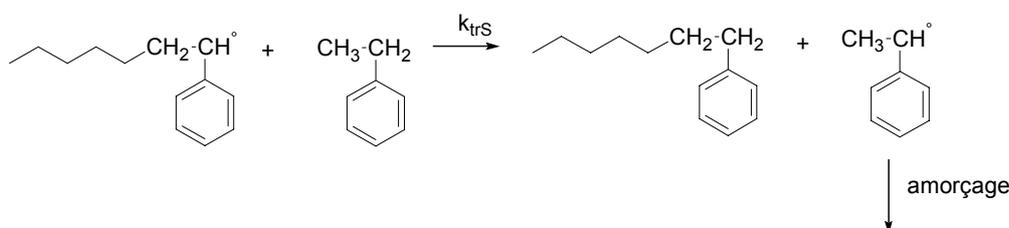
La suite de ce travail est tournée vers une approche plus pratique consacrée à des dilutions dans l'éthylbenzène.

III. Etude dans l'éthylbenzène

1. Introduction

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressés à une étude sur l'influence de la dilution sur la polymérisation du styrène en présence de SG1 en milieu *tert*-butylbenzène. Ce paragraphe concerne une étude similaire mais dans un solvant différent à savoir l'éthylbenzène qui, pour des questions de coût, a plus de chances d'être utilisé dans l'industrie que le *tert*-butylbenzène. Il est cependant connu pour provoquer des réactions de transfert (Schéma 5) et il était important de connaître la pénalité -en termes de pourcentage de chaînes mortes- que peut entraîner son utilisation.

Schéma 5 : Réaction de transfert due à l'utilisation de l'éthylbenzène



Le tableau suivant rappelle les constantes de transfert^{32,33} $C_s = k_{trS}/k_p$ propres à certains solvants à 60°C vis-à-vis de radicaux styryles.

Tableau 4 : Constantes de transfert au solvant pour la polymérisation du styrène à 60°C

<i>Solvant</i>	<i>C_s(*10⁴)</i>
Benzène	0,018-0,04
<i>Tert</i> -butylbenzène	0,04-0,06
Acétone	0,32
Ethylbenzène	0,67-0,83
<i>m</i> -xylène	0,78
Cumène	0,8-3,88
<i>p</i> -xylène	0,84
Toluène	0,105-2,05
Acétate d'éthyle	5,7
Triéthylamine	7,1

³² Handbook of Polymer Science 4th Edition

³³ Barner-Kowollik, C.; Vana, P.; Davis, T.P. in "Handbook of radical polymerisation", Wiley interscience, Matyjaszewski, Davis Ed. , 2002, 187.

Ce tableau montre que comparativement au *tert*-butylbenzène, une dilution dans l'éthylbenzène entraîne 10 fois plus de réactions de transfert à 60°C. La suite de ce travail concerne donc une étude cinétique en milieu solvant non inerte vis-à-vis des radicaux.

2. Etude cinétique

a. Etude pour des masses visées de 10 000g/mol

Une série de polymérisations a été effectuée en diluant dans différentes proportions une solution mère constituée de styrène et de MONAMS ($[styrene]_0/[MONAMS]=92$) dans l'éthylbenzène. Sur la Figure 17 sont comparées les courbes $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps^{2/3} pour des dilutions dans l'éthylbenzène et dans le *tert*-butylbenzène. Le changement de solvant n'affecte pas les courbes cinétiques de conversion, qui suivent toujours une loi en $t^{3/3}$ prédite par Fischer et Fukuda.

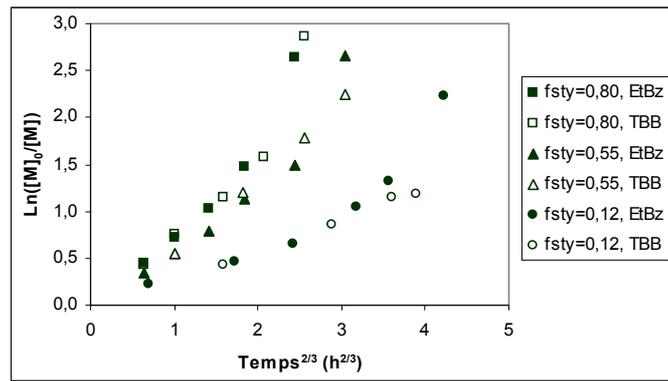


Figure 17 : Comparaison de $\ln([M]_0/[M])$ versus $t^{2/3}$ entre des dilutions dans l'éthylbenzène (EtBz) et dans le *tert*-butylbenzène (TBB) pour la polymérisation du styrène à 120°C, $[styrène]_0/[MONAMS]=92$

Les réactions de terminaison ne semblent pas être affectées par le changement de solvant car la concentration en radicaux est identique dans les deux cas. De plus, les réactions de transfert n'ont aucun impact sur les vitesses de polymérisation, leurs effets se vérifiant principalement sur les masses molaires.

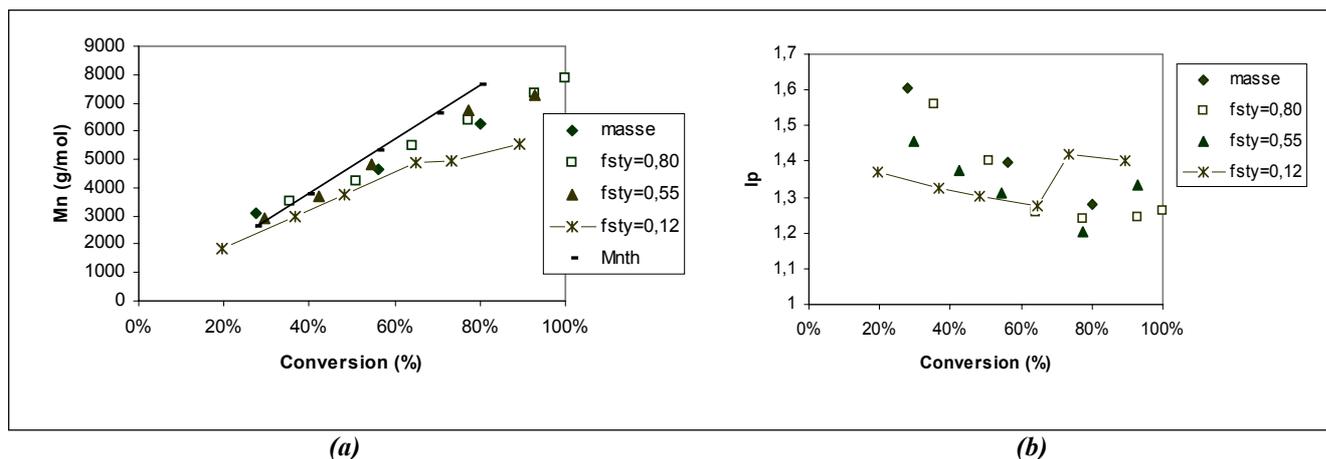
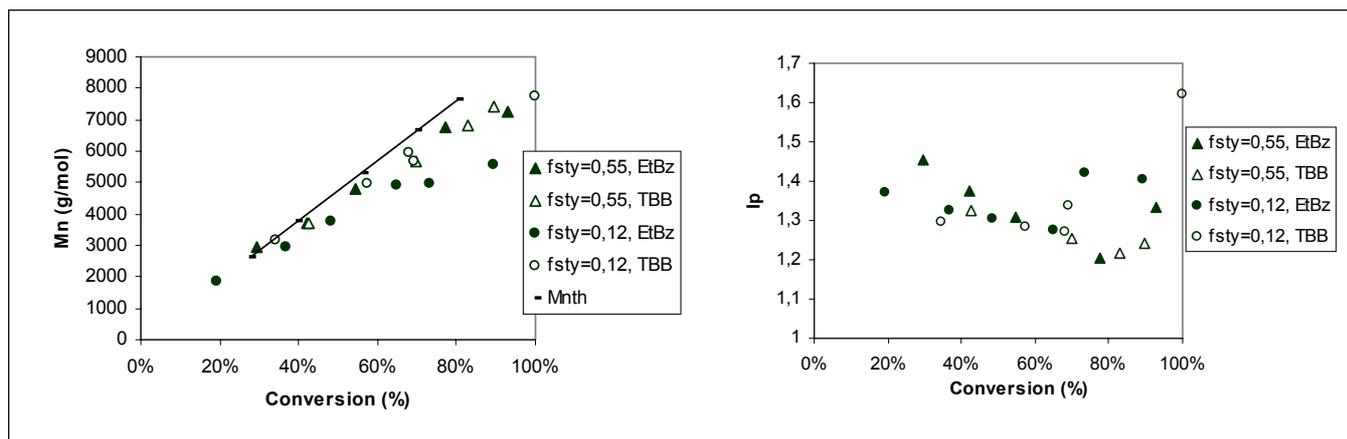


Figure 18 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion pour différentes dilutions dans l'éthylbenzène avec $[styrene]_0/[MONAMS]=92$ à $120^\circ C$

Sur les figures ci-dessus (Figure 18 a et b), il est clair que les réactions de transfert dues à l'éthylbenzène sont décelables à partir d'une forte dilution (0,90 d'éthylbenzène/0,10 de solution mère en volume, soit $f_{sty}=0,12$ molaire). En effet, pour cette dilution, les masses molaires tendent à plafonner en fonction de la conversion, et les indices de polymolécularité à augmenter (de 1,27 à 1,42), ces deux phénomènes étant observés à partir de 60% de conversion. Pour des dilutions inférieures ($f_{sty} \geq 0,55$), il semble que l'éthylbenzène n'ait qu'un faible impact, aussi bien sur les masses molaires que sur les indices de polymolécularité (on peut cependant noter pour $f_{sty}=0,55$ une légère hausse des indices de polymolécularité vers 85% de conversion). Leur allure respective avec la conversion est identique à celle dans un solvant inerte tel le *tert*-butylbenzène : les masses molaires croissent linéairement avec la conversion indépendamment de la dilution et les indices de polymolécularité voient leur valeur décroître avec la dilution.

Nous comparons sur la Figure 19 les valeurs des masses molaires ainsi que leur distribution pour des dilutions dans l'éthylbenzène et le *tert*-butylbenzène.



(a) (b)
 Figure 19 : Comparisons du suivi de Mn (a) et de Ip (b) avec la conversion, entre des dilutions dans l'éthylbenzène (EtBz) et dans le tert-butylbenzène (TBB) pour la polymérisation du styrène à 120°C, $[styrène]_0/[MONAMS] = 92$

Il est clair que la dilution-seuil à partir de laquelle la contribution des réactions de transfert dues à l'éthylbenzène devient importante, se situe pour une dilution supérieure à 50% volumique (ou $f_{sty} < 0,55$).

b. Etude pour des masses visées de 50 000g/mol

Une étude similaire a été réalisée en visant des masses molaires de 50 000g/mol ($[styrène]_0/[MONAMS] = 442$).

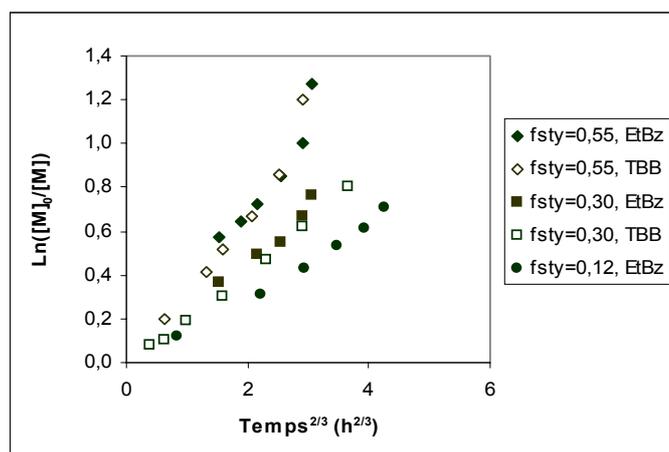


Figure 20 : Comparaison du tracé de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps^{2/3} entre des dilutions dans l'éthylbenzène (EtBz) et le tert-butylbenzène (TBB), pour la polymérisation du styrène à 120°C, $[styrène]_0/[MONAMS] = 442$

Comme précédemment, le changement de solvant du tert-butylbenzène en éthylbenzène ne modifie en rien les cinétiques de polymérisation. La Figure 20 montre une diminution de la

vitesse de polymérisation avec la dilution et les courbes cinétiques suivent les lois en $t^{2/3}$ (équation II), quelle que soit la dilution.

Les deux graphes suivants donnent le tracé des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction de la conversion.

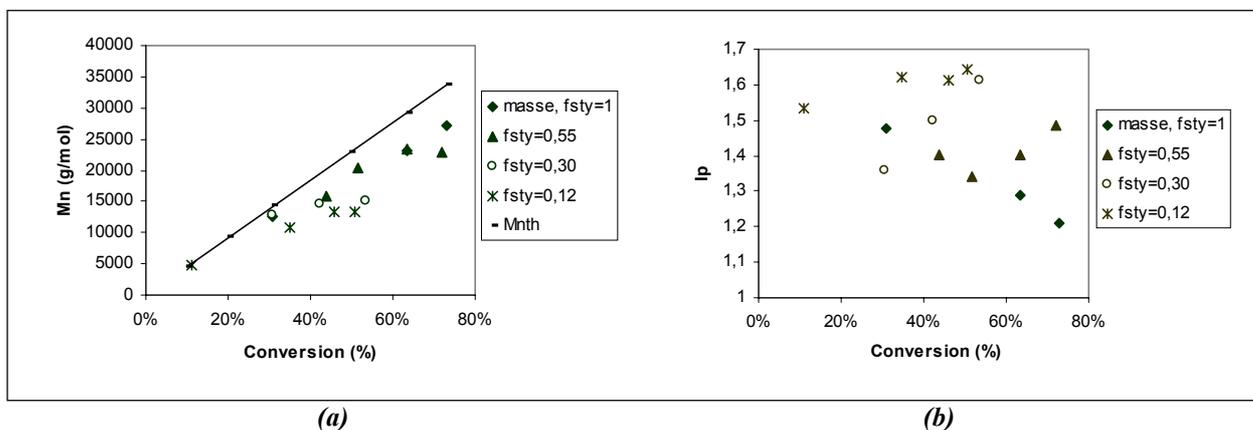


Figure 21 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion pour différentes dilutions dans l'éthylbenzène avec $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}]=442$ à 120°C

Sur ces courbes, est clairement décelable l'effet des réactions de transfert dues à l'éthylbenzène : plus les polymérisations sont diluées, plus leur effet sur les masses molaires (aplatissement) est visible dès des conversions modérées (à 63% pour $f_{\text{sty}}=0,55$, à 30% pour $f_{\text{sty}}=0,12$). Quant aux indices de polymolécularité, à la même conversion limite, ils voient leur valeur largement augmenter.

Les réactions parasites dues au solvant ont un impact décelable sur la polymérisation à partir d'une dilution de moitié en volume ($f_{\text{sty}}=0,55$), dilution bien moindre que celle de l'étude concernant des masses molaires de 10 000g/mol. Cette différence s'explique par une concentration en chaînes plus faible lorsque les masses molaires visées sont plus importantes.

Cette étude expérimentale détaillée décrit dans quelle proportion l'éthylbenzène influe sur la polymérisation du styrène en présence de SG1. Sur la Figure 22, nous avons tracé la masse molaire au plateau en fonction de la dilution. De plus, nous avons montré la gamme de variations des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction de la quantité initiale d'amorceur. Mais il serait encore plus intéressant de pouvoir prévoir ces changements sans effectuer d'expériences au préalable, ce qui fait l'objet de la partie suivante.

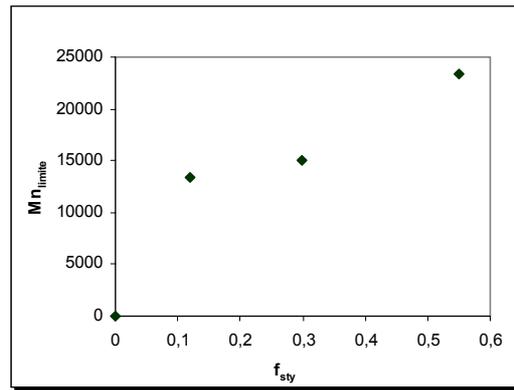


Figure 22 : Tracé de Mn_{limite} en fonction de la proportion en éthylbenzène, $[styrène]_0/[MONAMS]=442$ ($Mn_{visées}=50\ 000g/mol$).

3. Détermination de k_{trS}

Dans la suite de ce travail, notre objectif a consisté à déterminer k_{trS} , la constante de transfert liée au solvant, par le logiciel PREDICI. Pour ce faire, connaissant déjà k_t (en supposant que la constante de terminaison est identique dans le *tert*-butylbenzène et l'éthylbenzène, supposition raisonnable car les courbes $\ln([M]_0/[M])=f(t)$ sont identiques (Figure 17 et Figure 20), il est possible d'en déduire la constante de transfert à l'éthylbenzène par approximation entre les courbes des masses molaires simulées et expérimentales. Les cinétiques de polymérisation, quant à elles, ne sont en rien modifiées par ajout d'une réaction de transfert. Il suffit alors d'ajouter dans le schéma cinétique initial introduit dans le logiciel une réaction supplémentaire de transfert :

Schéma 6 : Réaction de transfert supplémentaire



a. Simulations des masses molaires dans un solvant inerte

Avant de travailler dans l'éthylbenzène, il a fallu parfaitement simuler le profil des masses molaires dans le *tert*-butylbenzène où aucune réaction de transfert n'a lieu. Avec le schéma cinétique décrit page 77, les courbes suivantes ont été obtenues pour des expériences en masse et diluées ($f_{sty}=0,12$).

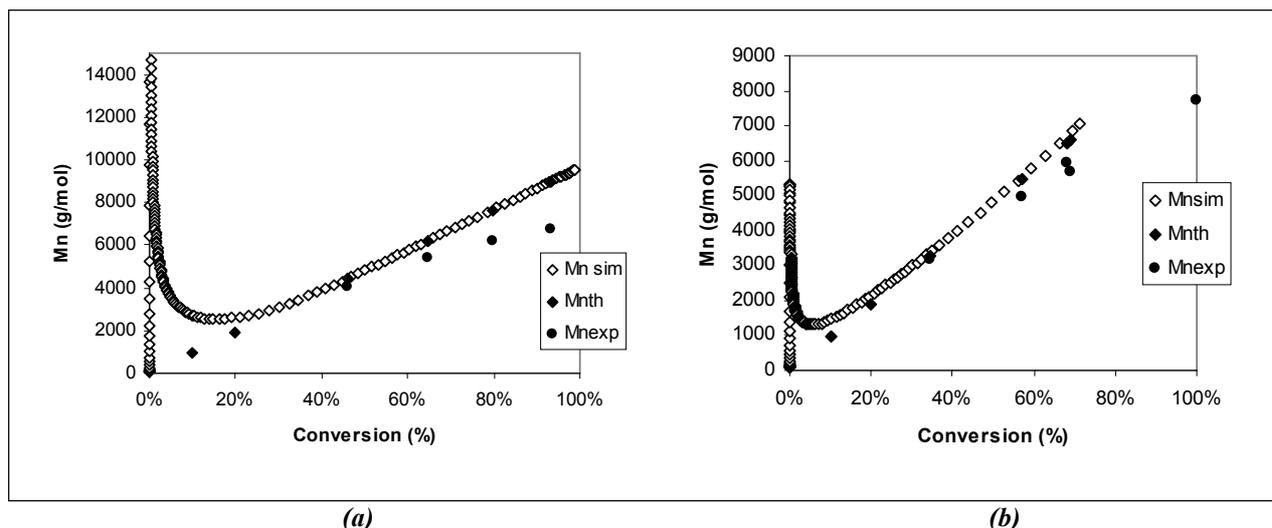
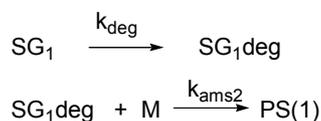


Figure 23 : Suivi des masses molaires avec la conversion, comparaison entre les masses molaires simulées, théoriques (calculées à partir de ratio [styrène]/[MONAMS]) et expérimentales, (a) en masse et (b) pour une dilution dans le tert-butylbenzène $f_{\text{sty}}=0,12$

L'allure globale des masses molaires simulées suit celle décrite par Fischer : les déviations observées aux temps très courts correspondent à la propagation de chaînes jusqu'à ce que l'alcoxyamine MONAMS soit complètement décomposée en polymère. Nous observons un très bon accord entre les masses molaires simulées sur le logiciel PREDICI et celles calculées théoriquement avec le rapport [styrène]/[MONAMS] pour les expériences effectuées en masse et en milieu fortement dilué. Notre schéma cinétique correspond donc bien à la réalité. En revanche, les déviations dues aux réactions de dégradation du SG1 ne sont pas prises en compte dans notre programme. Afin d'obtenir des simulations encore plus proches de la réalité, nous avons alors introduit dans notre schéma cinétique une réaction de réamorçage des chaînes par les radicaux issus de la dégradation (Schéma 7).

Schéma 7 : Réactions de dégradation du SG1



Des essais ont été tentés en faisant varier k_{deg} et k_{ams2} afin d'obtenir une approximation des masses molaires expérimentales par celles simulées. Malgré des variations importantes de ces constantes, aucune simulation n'a permis de faire baisser de manière suffisante le profil des masses molaires avec la conversion.

Compte tenu de ces résultats insatisfaisants, nous en avons conclu que les réactions de dégradation du nitroxyde sont certainement plus complexes que ce nous nous avons envisagé. Le schéma de dégradation décrit précédemment (Schéma 7) est à l'évidence simplifié à l'excès et ne permet pas d'approcher au mieux les masses molaires obtenues expérimentalement.

En dépit de ce problème, nous avons quand même poursuivi notre étude dans l'éthylbenzène. Par la suite, nous n'avons pas simulé les masses molaires expérimentales mais plutôt la différence de masses molaires ΔM_n due au transfert au solvant. Nous avons alors fondé notre approximation sur la baisse expérimentale des masses molaires entre les dilutions dans le *tert*-butylbenzène et celles dans l'éthylbenzène, baisse provoquée par la réaction de transfert. Nous avons recherché par des simulations la constante k_{trS} appropriée pour obtenir le même ΔM_n entre les masses molaires théoriques et simulées avec la réaction de transfert.

b. Simulations dans l'éthylbenzène

♣ pour des masses visées de 10 000g/mol

Comme nous l'avons vu auparavant, pour des masses molaires de l'ordre de 10 000g/mol, l'impact de la dilution dans l'éthylbenzène est décelable pour une forte dilution à savoir une proportion en styrène de 0,12 molaire. La figure suivante retrace les simulations effectuées à cette dilution en présence d'une réaction de transfert supplémentaire dans le schéma cinétique.

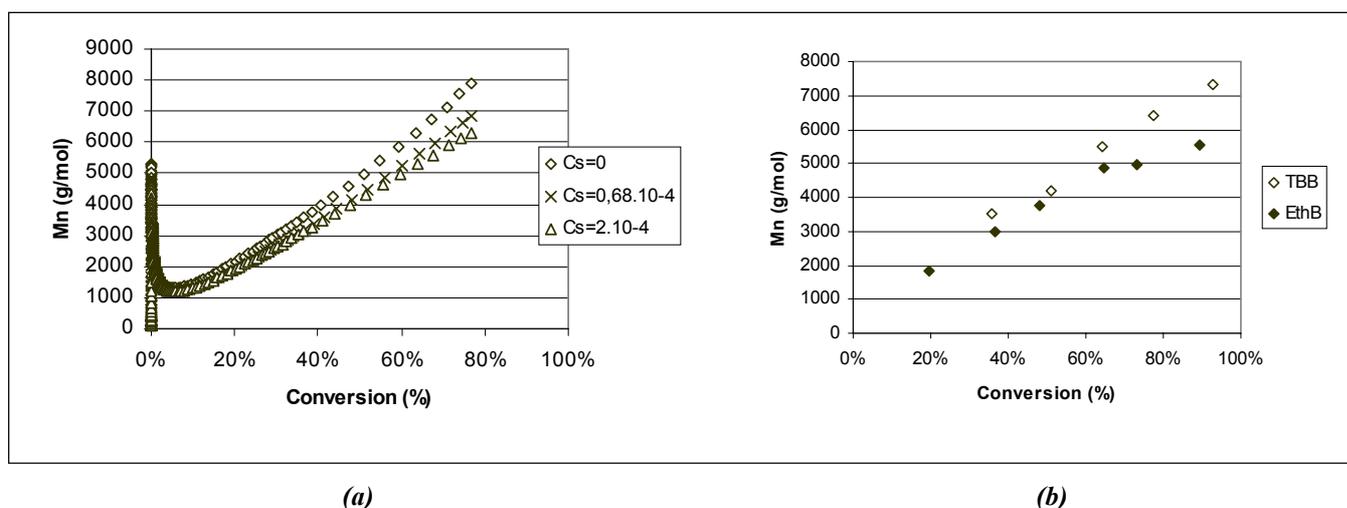


Figure 24 : Suivi des masses molaires avec la conversion dans l'éthylbenzène à la dilution $f_{sty}=0,12$, $[styrene]/[MONAMS]=92$, $T=120^\circ C$, (a) : valeurs simulées pour différentes k_{trS} , (b) : valeurs expérimentales

Les déviations des masses molaires (ΔM_n) dues à l'introduction d'éthylbenzène sont identiques entre les Figure 24a et Figure 24b pour une valeur de $C_S = k_{trS}/k_p$ égale à $0,68 \cdot 10^{-4}$ soit $k_{trS} = 0,138 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 120°C . Cette valeur est relativement faible comparée à celle du Tableau 4 mesurée à 60°C . Elle nous permet cependant de doser le pourcentage de chaînes mortes par transfert au solvant (Figure 25).

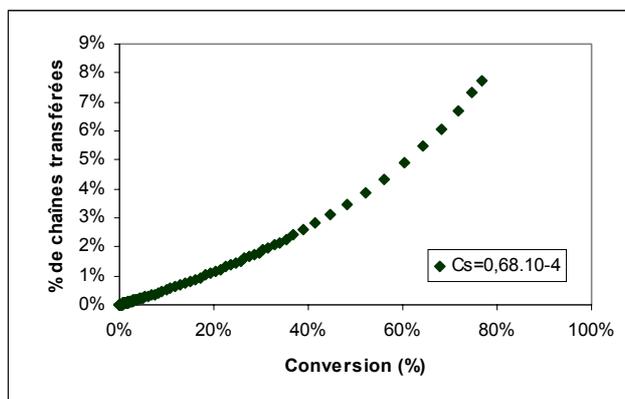


Figure 25 : Suivi du pourcentage de chaînes transférées en fonction de la conversion pour $C_S = 0,68 \cdot 10^{-4}$

Dans la suite de ce travail, nous allons vérifier si cette valeur de k_{trS} est compatible avec les autres expériences effectuées en milieu dilué pour de plus fortes masses molaires.

♣ pour des masses visées de 50 000g/mol

Des simulations de dilutions dans l'éthylbenzène, avec l'aide du logiciel PREDICI, ont donc été effectuées avec un ratio $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 442$. La figure suivante compare les courbes obtenues à celles expérimentales pour une forte dilution ($f_{sty} = 0,30$).

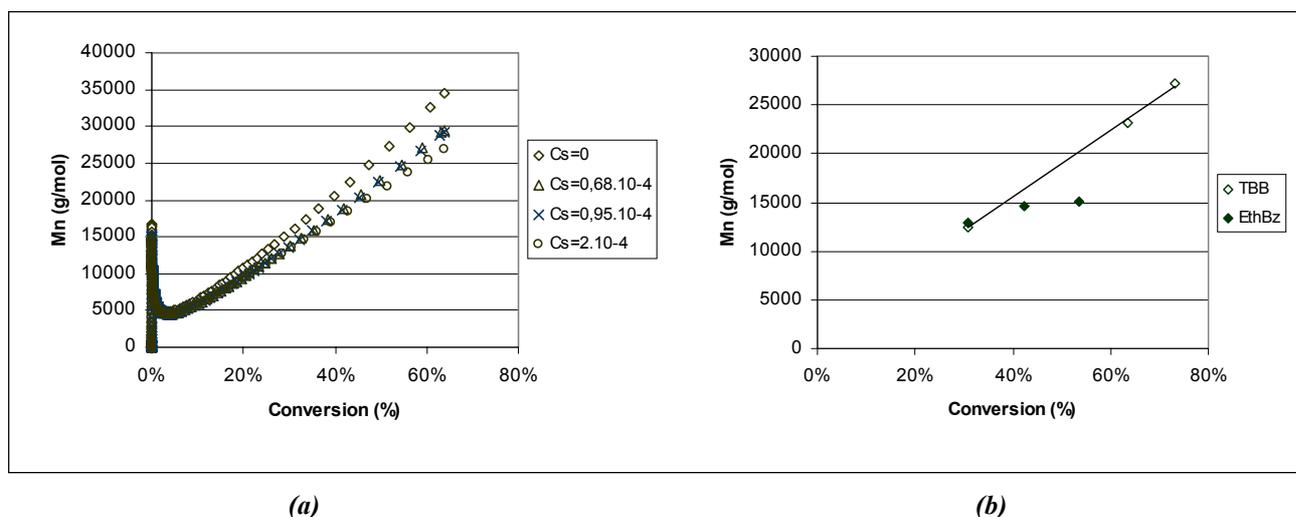


Figure 26 : Suivis des masses molaires avec la conversion dans l'éthylbenzène à la dilution $f_{sty} = 0,30$, $[\text{styrène}]_0/[\text{MONAMS}] = 442$, $T = 120^\circ\text{C}$, (a) : valeurs simulées pour différentes k_{trS} , (b) : valeurs expérimentales

La déviation des masses molaires obtenues par les simulations ($0,68 < C_s < 2$) correspondent à celle déterminée expérimentalement. Les valeurs de k_{trS} mesurées pour $Mn_{visées} = 10\ 000\text{g/mol}$ et $50\ 000\text{g/mol}$ sont donc en bon accord. Nous avons tracé sur la figure ci-dessous (Figure 27) la gamme de proportions de chaînes désactivées par transfert à l'éthylbenzène en fonction de l'avancée de la polymérisation pour les deux valeurs limites de k_{trS} .

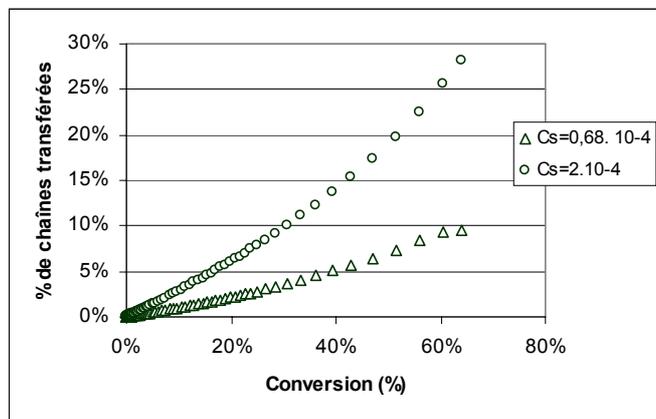


Figure 27 : Suivi du pourcentage de chaînes transférées en fonction de la conversion pour différentes valeurs de C_s

On peut noter que peu de précision dans la détermination de k_{trS} , qui est fondée sur les mesures de masses molaires par CES, peut induire de grandes variations sur les pourcentages de chaînes transférées. Les valeurs de k_{trS} ainsi que le pourcentage de chaînes transférées, obtenus par cette étude cinétique, sont donc à utiliser avec précaution. En revanche, ils donnent un ordre d'idée des grandeurs impliquées dans ce transfert.

Des simulations similaires ont été réalisées pour une dilution moindre dans l'éthylbenzène ($f_{sty} = 0,55$). De la même manière, les valeurs de k_{trS} dont la déviation des masses molaires ΔMn correspond le mieux à celles obtenues expérimentalement, se situent dans le domaine de C_s compris entre $0,54 \cdot 10^{-4}$ et $0,68 \cdot 10^{-4}$, gamme de valeurs en concordance avec celles déterminées auparavant.

Nous avons montré dans cette partie que l'utilisation d'éthylbenzène induit des réactions de transfert qui nuisent au contrôle apporté par le SG1. Leur effet se traduit par un plafonnement des masses molaires avec la conversion ainsi qu'un élargissement de leur distribution. Après une analyse descriptive de l'impact de l'éthylbenzène, nous avons réussi à simuler le cours de la polymérisation sur le logiciel PREDICI. Même si les valeurs des masses molaires simulées ne retracent pas exactement celles réelles, des valeurs de la constante de transfert k_{trS} ont pu être déterminées par cette méthode. Ainsi, connaissant k_{trS} et k_t , il ne sera plus nécessaire

d'effectuer des expériences dans l'éthylbenzène puisque le logiciel PREDICI permet de les simuler. Cet outil informatique est donc une aide précieuse pour toute détermination aussi bien des concentrations des espèces que de leur masses molaires.

De plus, lors de ces travaux, nous avons déterminé des valeurs de la constante de transfert à l'éthylbenzène à 120°C : $0,54 \cdot 10^{-4} < C_s < 2 \cdot 10^{-4}$ (ou $0,109 < k_{trs} < 0,407 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A notre surprise, elles sont aussi proches de celles du Tableau 4 mesurées à 60°C. Deux explications peuvent être possibles: les méthodes et conditions de mesure peuvent être très différentes³ ou l'énergie d'activation des constantes de transfert et de propagation sont très proches.

CONCLUSION

Le but de ce chapitre était d'étudier la polymérisation contrôlée du SG1 en milieu solvant et d'évaluer en particulier l'impact de la dilution sur la proportion de chaînes mortes dans le milieu réactionnel.

La première partie est consacrée à l'étude d'une polymérisation radicalaire contrôlée dans un solvant inerte, le *tert*-butylbenzène. Nous avons souligné l'impact de la dilution à travers une analyse descriptive et détaillée des cinétiques de polymérisation. Toutes s'avèrent suivre les lois prédites par l'effet du radical persistant. D'autre part, nous avons montré que dans nos conditions expérimentales, la longueur des chaînes ainsi que la viscosité globale du milieu réactionnel n'ont étonnamment aucune influence sur la constante de terminaison k_t . En revanche, cette dernière semble uniquement dépendre de la dilution initiale du milieu réactionnel. Ce constat qui avait été uniquement mentionné en polymérisation radicalaire classique a pu être fait pour la première fois en NMP, et pourrait très bien être généralisé à tout système radicalaire contrôlé (ATRP, RAFT). Des valeurs de k_t en fonction de la dilution ont été déterminées et vérifiées par des simulations numériques.

Après avoir étudié le cas idéal des réactions conduites dans un solvant inerte qui n'a aucune chance d'être employé en milieu industriel, nous nous sommes intéressés à l'éthylbenzène, solvant qui lui est utilisé industriellement. Les remarques précédentes sont donc applicables mais il faut noter des réactions de transfert intervenant en présence d'éthylbenzène. Nous avons alors décrit leur impact sur l'allure des masses molaires avec la conversion : leur influence est décelable à partir d'une conversion limite qui dépend de la masse molaire visée. Enfin, le logiciel PREDICI nous a permis d'évaluer la valeur de la constante de transfert à

l'éthylbenzène à 120°C. Il ressort de cette étude que nous sommes maintenant capables de prédire par le logiciel PREDICI toute polymérisation dans les solvants étudiés en terme aussi bien de cinétique (concentration des espèces en fonction du temps) que d'évolution des masses molaires.

Cette étude a fait l'objet d'un article dans un ouvrage récent dédié aux dernières avancées en matière de PRC³⁴.

³⁴ Chevalier, C.; Guerret, O.; Gnanou, Y. in «*Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*», ACS Symp.Series 854, K.Matyjaszewski Ed. **2003**, 424.

***CHAPITRE III : ETUDE DE LA RECOMBINAISON
REVERSIBLE D'UNE MACROALCOXYAMINE A
L'AIDE D' α -METHYLSTYRENE ET DE SES
DERIVES***

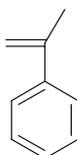
I.	Rappels bibliographiques sur l'α-méthylstyrène	101
1.	<i>Notions de dépropagation</i>	<i>101</i>
2.	<i>Particularités cinétiques de l'α-méthylstyrène</i>	<i>102</i>
3.	<i>Objectifs et approche de l'étude.....</i>	<i>102</i>
II.	Etude de la recombinaison réversible.....	105
1.	<i>Description expérimentale</i>	<i>105</i>
a.	En présence d' α -méthylstyrène.....	105
b.	Application aux dérivés de l' α -méthylstyrène	112
2.	<i>Description mécanistique.....</i>	<i>121</i>
3.	<i>Description cinétique</i>	<i>125</i>
a.	Etude modèle avec l' α -méthylstyrène.....	125
b.	Etude cinétique avec les dérivés substitués de l' α -méthylstyrène	130
c.	Etude cinétique avec l'atropate de méthyle.....	132
d.	Conclusions	133
4.	<i>Influence des paramètres extérieurs</i>	<i>133</i>
a.	Influence de la température	133
b.	Influence de la concentration en polystyrène	134
III.	Applications	136
1.	<i>Optimisation du couplage</i>	<i>136</i>
a.	Elimination du SG1 par précipitation.....	136
b.	Elimination du SG1 <i>in-situ</i> par ajout d'anhydride succinique	137
c.	Conclusions	140
2.	<i>Synthèse de polymères difonctionnels</i>	<i>140</i>
a.	Introduction	140
b.	Synthèse de polystyrène monofonctionnalisé	141
c.	Synthèse de polystyrène α,ω -difonctionnalisé.....	144
3.	<i>Synthèse de PS-<i>b</i>-PABu.....</i>	<i>145</i>
a.	Introduction	145
b.	Résultats	146
c.	Conclusions	148

Introduction

La connaissance complète des constantes cinétiques de polymérisation (k_c , k_d et k_t) des monomères styréniques et acryliques en présence de SG1 en masse et en milieu solvant et celle du taux de chaînes mortes en fonction de la dilution, ouvre la voie à une possible transposition de la synthèse de ces (co)polymères bien définis dans un contexte industriel. Cependant, le matériau obtenu en fin de polymérisation possède en extrémité de chaîne, une entité alcoxyamine thermiquement instable ce qui peut poser problème au moment de sa mise en forme. Le clivage d'une alcoxyamine styryle-SG1 peut par exemple être décelé dès 60°C¹. Le manque de stabilité de la liaison polymère-alcoxyamine et les conséquences telles le relargage du nitroxyde dans le matériau sont donc des paramètres à prendre en compte au moment d'envisager une application et le procédé de fabrication. Ainsi que l'ont tentée plusieurs équipes, l'élimination de la fonction alcoxyamine en fin de polymérisation est la voie la plus rationnelle. Certaines ont ainsi essayé de fonctionnaliser des PS-TEMPO par des entités plus stables, par échange du nitroxyde avec des groupes diphenyles² ou avec un hydrogène³. En 2001, Hawker⁴ a montré qu'il était possible de remplacer le TIPNO à hauteur de 90% par une fonction anhydride. La suppression du nitroxyde en extrémité de chaîne s'avère ainsi plus ou moins efficace suivant la méthode choisie.

Dans ce chapitre, nous présentons une méthode originale qui permet non seulement d'éliminer le nitroxyde, en l'occurrence le SG1, à l'extrémité des chaînes polymères mais aussi de les coupler. Ces deux phénomènes concomitants ont pu être réalisés grâce à l'utilisation de l' α -méthylstyrène (Schéma 1). Ce monomère avait déjà fait l'objet d'une étude succincte de couplage dans la préparation de macrodiols synthétisés par ATRP⁵. Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons les caractéristiques générales de ce monomère, les paragraphes suivants étant consacrés à son impact sur une macroalcoxyamine PS-SG1.

Schéma 1 : Structure de l' α -méthylstyrène



¹ Le Mercier, C. Doctorat, Université de Provence, 2000, Marseille.

² Beyou, E.; Jarroux, N.; Chaumont, P. *Macromol.Chem.Phys.* **2001**, 202, 974.

³ Malz, H.; Komber, H.; Voigt, D.; Pionteck, J. *Macromol.Chem.Phys.* **1998**, 199, 583.

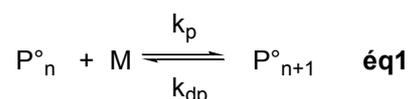
⁴ Harth, E.; Hawker, C.J.; Fan, W.; Waymouth, R.M. *Macromolecules* **2001**, 34, 3856.

⁵ Shim, A.K.; Coessens, V.; Pintauer, T.; Gaynor, S.; Matyjaszewski, K. *Polym.Prepr.* **1999**, 40, 456.

I. Rappels bibliographiques sur l' α -méthylstyrène

1. Notions de dépropagation

A la température plafond et au-delà, la réaction de propagation peut être considérée comme réversible et conduit à l'équilibre suivant :



où k_{dp} est la constante de vitesse opposée à celle de propagation (dépropagation).

La polymérisation est thermodynamiquement favorisée surtout lorsque l'énergie libre de polymérisation ΔG est négative :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (II)$$

La chaleur de polymérisation ΔH possède en général des valeurs négatives (exothermicité de la réaction) et assez élevées (-30 à -80 kJ/mol). L'entropie de la réaction, ΔS , est aussi négative puisque le monomère perd des degrés de liberté en s'adhérant au bout de la chaîne polymère. A température élevée ou lorsque ΔH est faible, le terme entropique peut excéder l'exothermicité de la réaction et aboutir à des valeurs positives de ΔG (équation (I)). T_c est la température « plafond » pour laquelle ΔG vaut zéro ($T_c = \Delta H / \Delta S$); au delà de cette température, aucune polymérisation n'a lieu. ΔG^0 représente la variation d'enthalpie libre correspondant à la transformation du monomère en polymère à l'état standard et $K = k_p / k_{dp}$ la constante d'équilibre de l'équation 1. Ainsi à $T = T_c$:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T_c \Delta S^0 = -RT_c \ln K \quad (III)$$

et comme K s'écrit

$$K = \frac{[P_{n+1}^\circ]}{[P_n^\circ][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (IV)$$

la dépendance de T_c avec la concentration en monomère s'exprime alors de la manière suivante :

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_c} \quad (V)$$

Il existe donc une température plafond correspondante à chaque concentration en monomère.

L' α -méthylstyrène est un exemple classique de monomère possédant une température plafond basse, de l'ordre de 61°C pour de l' α -méthylstyrène pur⁶, due à son encombrement stérique. Son homopolymérisation en masse est donc impossible à des températures supérieures à cette valeur-seuil.

2. Particularités cinétiques de l' α -méthylstyrène

Dans les années 60, des études ont porté sur la copolymérisation de l' α -méthylstyrène et du styrène à 60°C. L'extrapolation du suivi de la constante globale de terminaison k_t en fonction de la proportion d' α -méthylstyrène dans le milieu réactionnel a montré qu'à 100% d' α -méthylstyrène, k_t est 1000 fois supérieure à celle mesurée pour le styrène pur⁷. Par ailleurs, Moad et Solomon⁸ ont montré que parmi les réactions de terminaison, celle de recombinaison (k_{tc}) des radicaux α -méthylstyryles est entre 10 à 20 fois plus probable que la réaction de dismutation (k_{td}) à 60°C ($k_{tc}/k_{td} \approx 10-20$), ce qui est surprenant pour des radicaux tertiaires. Le mécanisme exact sera explicité par la suite.

3. Objectifs et approche de l'étude

Les propriétés remarquables de l' α -méthylstyrène telles qu'elles viennent d'être présentées, nous ont conduits à l'utiliser au-delà de sa température plafond en présence d'une macroalcoxyamine polystyryle de taille bien définie, préparée en présence de SG1. Nous avons tenté de mettre à profit sa forte propension à la recombinaison dans le but de coupler nos chaînes polymères après addition d'une unité terminale α -méthylstyrène sur les radicaux polystyryles. L'objectif de cette étude a consisté à favoriser cette réaction de couplage entre radicaux polymères terminés par une fonction α -méthylstyrène et à éliminer par cette même occasion le SG1 des extrémités de chaîne.

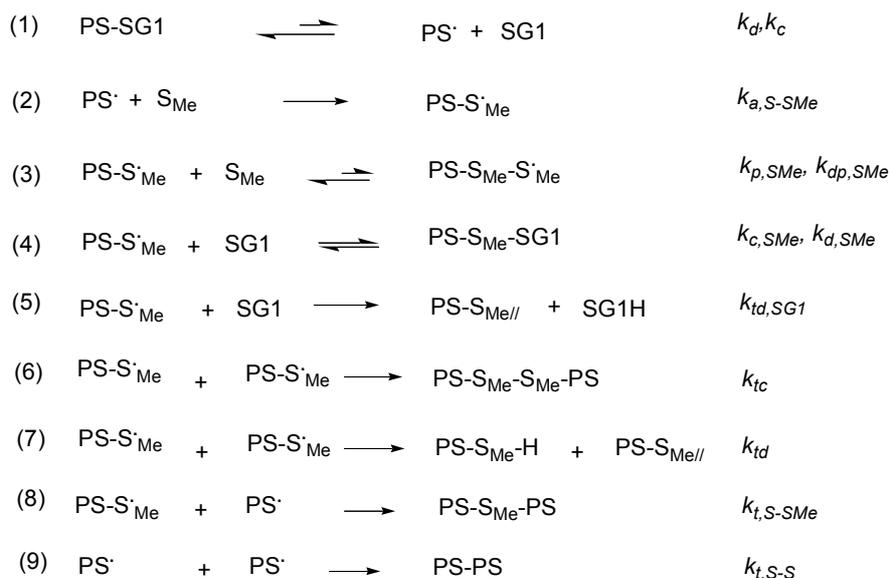
Après chauffage d'une macroalcoxyamine dans l' α -méthylstyrène, plusieurs réactions sont envisageables selon le schéma suivant :

⁶ Mc Cormick, H.W. *J.Polym.Sci.* **1957**, 25, 488.

⁷ O'Driscoll, K.F.; Dickson, J.R. *J.Macromol.Sci.Chem.* **1968**, 2, 449.

⁸ Moad, G. Solomon, D.H.; editors, « The Chemistry of radical Polymerization », **1995**, Pergamon, Oxford.

Schéma 2 : Réactions possibles en présence d' α -méthylstyrène



On s'attend à ce que le radical polymère formé par décomposition de l'alcoxyamine de départ additionne une unité α -méthylstyrène S_{me} en extrémité de chaîne (2). En 1972, J.P. Fischer⁹ a cependant noté que cette addition à 150°C pouvait être réversible en raison d'une réaction de dépropagation croisée possible entre $\text{PS}\cdot$ et S_{Me} .

Le radical $\text{PS-S}_{\text{Me}}\cdot$ a l'opportunité d'ajouter une autre unité α -méthylstyrène (3), mais à 120°C, l'équilibre de dépropagation est favorisé ce qui provoque un arrêt de la croissance des chaînes ($K = k_{dp, S_{\text{Me}}}/k_{p, S_{\text{Me}}} = 35$ à 120°C¹⁰). La seconde possibilité à considérer est la réaction du radical $\text{PS-S}_{\text{Me}}\cdot$ avec le SG1 libre (4) ; ils peuvent se recombinaison pour former une nouvelle alcoxyamine ou se dismuter donnant lieu à une espèce insaturée et une hydroxylamine (5). Concernant la première réaction, Fischer¹¹ a souligné que la recombinaison entre le SG1 et des radicaux tertiaires est fortement défavorisée (4). Pour la seconde réaction, les récents travaux de Tordo¹² montrèrent que les radicaux tertiaires méthacryloyles n'ont pas du tout tendance à se dismuter avec le SG1 (5), contrairement au cas du TEMPO¹³. Enfin, les radicaux $\text{PS-S}_{\text{Me}}\cdot$ peuvent subir des réactions de terminaison entre eux par recombinaison (6) et par dismutation (7). Bartlett¹⁴ a déterminé le rapport k_{tc}/k_{td} pour des radicaux cumyles entre

⁹ Fischer, J.P. *Makromol.Chem.* **1972**, 155, 211.

¹⁰ Martinet, F.; Guillot, J. *J.Appl.Polym.Sci.* **1997**, 65, 2297.

¹¹ Sobek, J.; Martschke, R.; Fischer, H. *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, 123, 2849

¹² Ananchenko, G.S.; Souaille, M.; Fischer, H.; Le Mercier, C.; Tordo, P. *J.Polym.Sci. Part A: Polym.Chem.* **2002**, 40, 3264.

¹³ Burguière, C.; Dourges, M.A.; Charleux, B.; Vairon, J.P. *Macromolecules* **1999**, 32, 3883.

¹⁴ Nelsen, S.F.; Bartlett, P.D. *J.Am.Chem.Soc.* **1966**, 88, 137.

20 et 170°C. Ce rapport ne semble pas dépendre de la température, signe que les énergies d'activation de recombinaison et de dismutation sont très proches ($k_{tc}/k_{td}\approx 17$). Les dernières réactions décrivent les réactions de terminaison des radicaux polystyryles entre eux (9) ou avec un radical PS-S^o_{Me} (8). Ces réactions sont minoritaires puisque la plupart de ces radicaux ont incorporé en bout de chaîne une unité α -méthylstyrène du fait de la concentration initiale des réactifs introduits.

Le tableau suivant rassemble les différentes données de la littérature relatives aux constantes de vitesse décrites dans le Schéma 2.

Tableau 1 : Constantes de vitesses impliquées dans le Schéma 2

<i>Constantes</i>	<i>Valeurs à 120°C</i>	<i>Références</i>
k_d (s ⁻¹)	8,26.10 ⁻³	15
k_c (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5,7.10 ⁵	15
$k_{a,S-SMe}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,77.10 ³	9
$k_{p,SMe}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	9,66.10 ²	9
	19,6	16
$k_{dp,SMe}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	3,4.10 ⁴	9
	7,14.10 ²	16
$k_{d,SMe}, k_{c,SMe}$?	
$k_{td,SG1}$?	
k_{tc} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2,5.10 ⁹	17
	4,16.10 ⁹	11
k_{td} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$k_{tc}/k_{td}\approx 17$	14
$k_{t,S-SMe}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	?	
$k_{t,S-S}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$\approx 10^8$	Chapitre II

Nous pouvons noter un écart important des valeurs de $k_{p,SMe}$ et de $k_{dp,SMe}$ mesurées par Davis¹⁶ et Fischer⁹. Le premier a utilisé la technique à laser pulsé (PLP) à des températures comprises entre 20 et 50°C alors que Fischer n'a mesuré $k_{p,SMe}$ par une programmation informatique qu'à des températures supérieures à celle plafond de l' α -méthylstyrène (entre 60 et 150°C).

¹⁵ Benoit, D.; Robin, S.; Grimaldi, S.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122*, 5929.

¹⁶ Kukulj, D.; Davis, T.P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5668.

¹⁷ Kothe, T.; Marque, S.; Martschke, R.; Popov, M.; Fischer, H. *J.Chem.Soc. Perkin Trans.* **1998**, *2*, 1553.

II. Etude de la recombinaison réversible

1. Description expérimentale

a. En présence d' α -méthylstyrène

Pour comprendre et vérifier les mécanismes réactionnels en présence d' α -méthylstyrène, deux expériences ont été menées en diluant à la concentration $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, une macroalcoxyamine PS-SG1 de masse molaire 2300g/mol, dont la synthèse est décrite dans la partie expérimentale, dans de l' α -méthylstyrène pur pour la première et dans du *tert*-butylbenzène pour la seconde, ce dernier étant un solvant connu pour être inerte vis-à-vis des radicaux du milieu réactionnel. Ces réactions sont réalisées après dégazage de l'oxygène et sous atmosphère d'azote. Afin de favoriser une grande vitesse de départ du SG1 et de se situer au dessus de la température plafond de l' α -méthylstyrène, la température de réaction est fixée à 120°C.

Pour ces deux expériences, des échantillons ont été prélevés du milieu réactionnel à temps réguliers et précipités dans du méthanol. Pour l'expérience dans l' α -méthylstyrène, le milieu se colore rapidement en orangé (au bout de 10 min). Cette couleur devient plus prononcée au cours du temps, signe de la présence de SG1 libre. En revanche, pour l'expérience témoin dans le solvant *tert*-butylbenzène, aucun changement de couleur n'est décelable.

♣ Pour déterminer les fonctionnalités en bout de chaîne, les échantillons des deux expériences ont été caractérisés par RMN¹H après précipitation dans du méthanol. Par superposition des spectres du précurseur ($t=0$) et d'un prélèvement dans l' α -méthylstyrène au bout de 20 minutes par exemple (Figure 1), on note la disparition du signal dû à la résonance des protons méthyliques **e**, **f**, **i**, **i'** (0,81, 0,97, 1,13 ppm) et du proton **g** en α du phosphore (3,14 et 3,27 ppm), attribués à la fonction alcoxyamine du précurseur. La Figure 1 atteste aussi de l'apparition à 0,9 ppm de protons méthyliques dus à l'incorporation d'unités α -méthylstyrène.

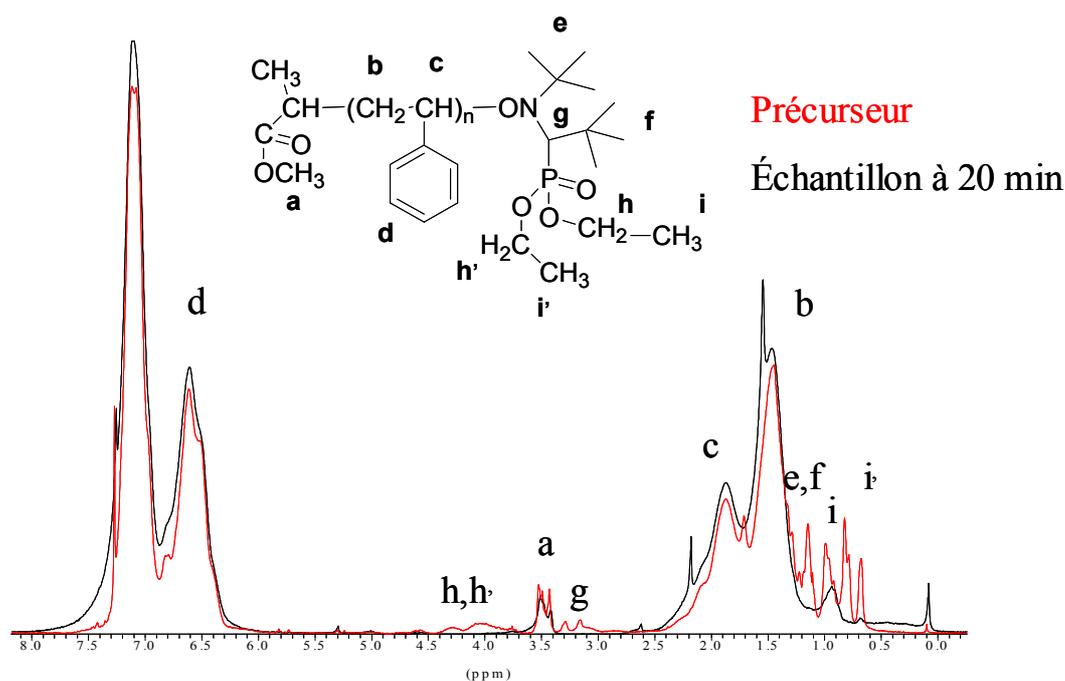


Figure 1 : Superposition des spectres RMN¹H du polymère précurseur et d'un échantillon dans l' α -méthylstyrène après 20 min, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{PS-SG1}]=5.10^{-2}\text{ mol/L}$

La proportion d'alcoxyamine dans le milieu est calculée par le rapport de l'aire du pic à 0,81 ppm (i') à celle du proton CH_3 (a) invariant de l'amorceur. En rapportant cette valeur à celle du précurseur initial PS-SG1, on peut établir un suivi cinétique de la disparition de la fonction alcoxyamine dans le milieu réactionnel (Figure 2). L'intégration des pics à 0,9 ppm permet de calculer le nombre d'unités α -méthylstyrène incorporées par chaîne de polymère (entre 1 et 2). Ces valeurs concordent avec l'existence d'un équilibre propagation/dépropagation.

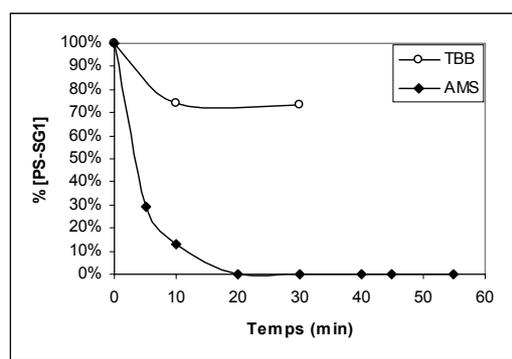


Figure 2 : Suivi de la disparition de la fonction alcoxyamine dans l' α -méthylstyrène (AMS) et dans le *tert*-butylbenzène (TBB), $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{PS-SG1}]=5.10^{-2}\text{ mol/L}$

La Figure 2 compare les vitesses de disparition de la fonction alcoxyamine dans le *tert*-butylbenzène (TBB) et dans l' α -méthylstyrène (AMS). Dans un solvant inerte tel le TBB (sans monomère), nous constatons une perte « naturelle » de la fonctionnalité de la

macroalcoxyamine. Cependant dans le cas de l' α -méthylstyrène, elle est beaucoup plus importante: en 20 min, il ne reste plus d'espèce PS-SG1 dans le milieu.

Parallèlement, des analyses par RMN ^{31}P ont été effectuées afin de confirmer ce taux d'alcoxyamine dans le milieu. Globalement, le pourcentage de PS-SG1 mesuré par RMN ^1H est sous estimé de quelques pourcents (limite de la sensibilité de la RMN).

♣ D'autre part, les masses molaires des échantillons ont été caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique (CES, abréviation que l'on adoptera par la suite) et leur évolution en fonction du temps est détaillée sur la figure et le tableau suivants :

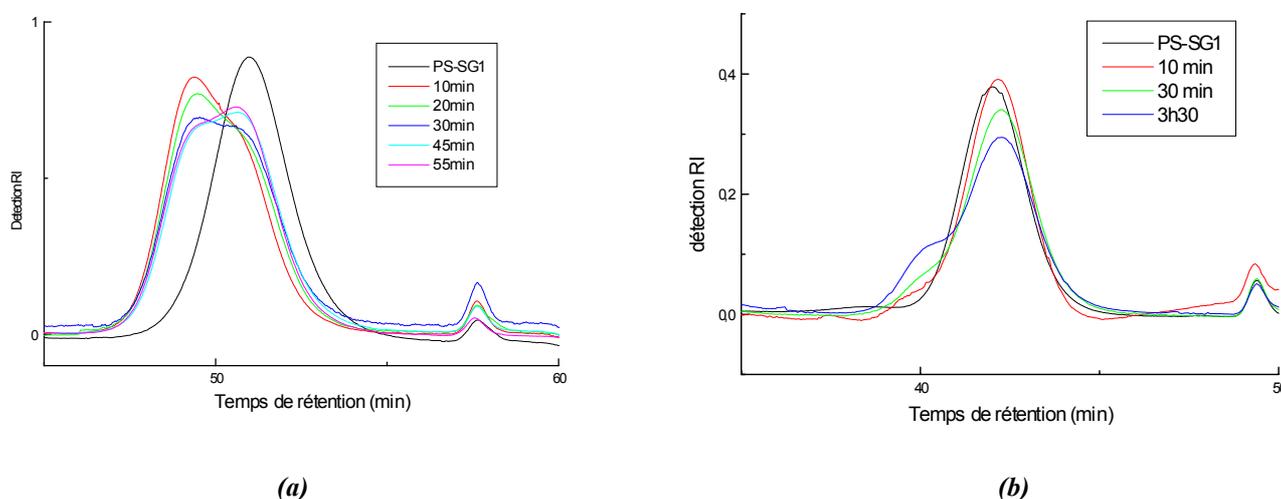


Figure 3 : Superpositions des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction du temps pour les expériences dans (a) l' α -méthylstyrène et dans (b) le tert-butylbenzène, $T=120^\circ\text{C}$, $[\text{PS-SG1}]=5.10^{-2}\text{mol/L}$

Tableau 2 : Caractéristiques des chromatogrammes d'exclusion stérique pour l'expérience dans l' α -méthylstyrène, $T=120^\circ\text{C}$, $[\text{PS-SG1}]=5.10^{-2}\text{mol/L}$

Temps (min)	Mn (g/mol)	Mp (g/mol)	Ip
0	2300	2550	1,22
10	3460	4830	1,24
20	3310	4740	1,27
30	3150	4590	1,26
45	3040	3050	1,27
55	3040	2990	1,27

Dans le tert-butylbenzène, la recombinaison « naturelle » des chaînes polystyryles est décelable mais n'a rien de comparable à celle observée en présence d' α -méthylstyrène (Figure 3 (a) et (b)). En effet, au bout de **10 min**, une partie des chaînes voit leurs masses

molaires doubler dans l' α -méthylstyrène, (Figure 3 (a)). Ce phénomène est particulièrement visible en comparant les masses molaires au pic (Tableau 2). Les radicaux issus de l'alcoxyamine de départ ont donc bien tendance à se recombinaison dans l' α -méthylstyrène mais ce couplage n'est pas total. En effet, nous observons un épaulement dans les plus faibles masses molaires, dont la masse au pic est légèrement supérieure à celle du pic précurseur. Au bout de **15 min**, la proportion de chaînes couplées décroît étonnement et les masses molaires globales diminuent. Pour un temps suffisamment long (19h20), la plupart des chaînes (93%) s'avèrent « retourner » à leur état de chaînes simples (Figure 4), de masses molaires différentes du macroamorceur.

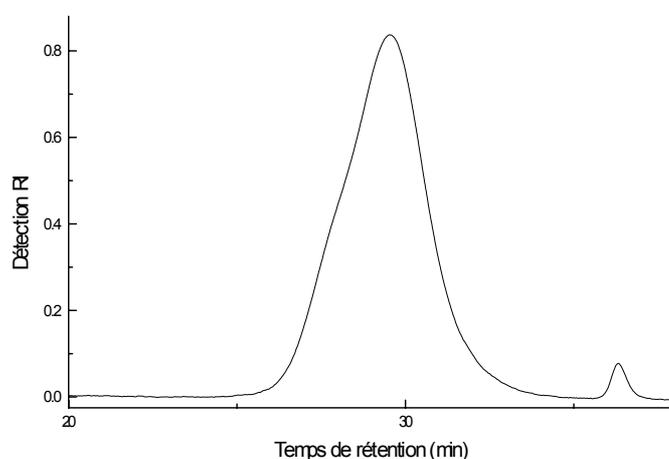


Figure 4 : Chromatogramme de l'échantillon à 19h20

Nous avons émis plusieurs hypothèses afin d'expliquer ce double phénomène surprenant de combinaison puis de « division » des chaînes :

- postulons que la réaction de dismutation entre le SG1 (ou un radical PS-S^o_{Me}) et un radical terminé par un motif α -méthylstyrène PS-S_{Me}^o soit extrêmement rapide et fournit immédiatement une double liaison terminale. Cette dernière pourrait alors subir une attaque par un radical polymère et former l'espèce radicalaire suivante :

Schéma 3 : Mécanisme de scission



Ce radical subirait alors une β -scission et pourrait être à l'origine d'une étoile à trois branches. Watanabe^{18,19} a d'ailleurs montré que cette espèce couplée radicalaire est particulièrement instable. Ce mécanisme de β -scission avait déjà été observé par Rizzardo^{20,21} à une température de 170°C sur des macromonomères ($M_n=3100\text{g/mol}$) de polystyrène synthétisé par transfert de chaîne. Il obtint des produits insaturés à hauteur de 90% au bout de 7h.

- la deuxième hypothèse consiste à considérer que la recombinaison entre deux radicaux polystyryles terminés par une unité α -méthylstyrène est réversible et aboutisse à un équilibre entre des formes recombinaisonnées et radicalaires. Entre deux cycles de fermeture, les radicaux polymères auraient alors la possibilité de réagir par dismutation entre eux ou avec le SG1. L'hypothèse d'une réaction de dismutation entre deux radicaux PS-S^o_{Me} est peu probable puisqu'il est connu dans la littérature qu'elle est défavorisée au profit de celle de recombinaison. De plus, l'hypothèse d'une réaction de dismutation entre le SG1 et les radicaux terminés par une unité α -méthylstyrène peut être écartée à partir du constat qu'un excès de SG1 même grand ne favorise pas la recombinaison des radicaux (Figure 5).

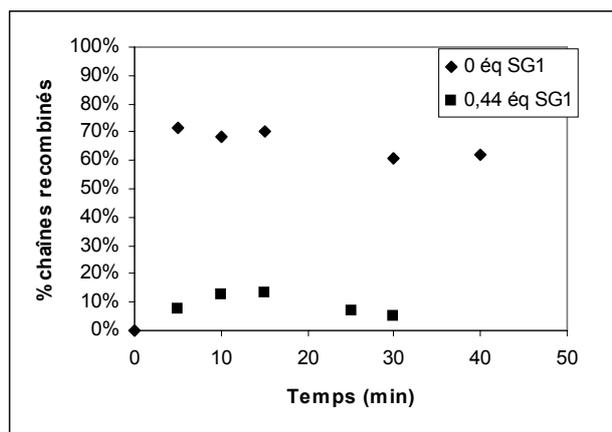


Figure 5 : Suivi de la proportion de chaînes recombinaisonnées obtenue par déconvolution des chromatogrammes pour différents équivalents de SG1 par rapport à la concentration en PS-SG1, $T=120^\circ\text{C}$, $[\text{PS-SG1}]=5.10^{-2}\text{M}$

Enfin, comme les conditions opératoires utilisées ne sont pas à même de provoquer une β -scission des chaînes (120°C), la deuxième hypothèse à savoir les chaînes polystyryles

¹⁸ Watanabe, Y.; Ishigaki, H.; Okada, H.; Suyama, S. *Chem.Lett.* **1993**, 1089.

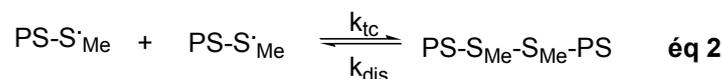
¹⁹ Suyama, S.; Ishigaki, H.; Watanabe, Y.; Nakamura, T. *Polym.J.* **1995**, 27, 503.

²⁰ Chiefari, J.; Jeffery, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. in « *Controlled/Living Radical Polymerization* », ACS Symp.Ser 768, Matyjaszewski Ed., **2000**, 297.

²¹ Chiefari, J.; Jeffery, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **1999**, 32, 7700.

subissant une **recombinaison réversible** en présence d' α -méthylstyrène est celle mise en jeu lors de nos réactions :

Schéma 4 : Réaction de recombinaison réversible en présence d' α -méthylstyrène



Ainsi, après ouverture de l'alcoxyamine, la plupart des chaînes incorporent de l' α -méthylstyrène : environ une unité par chaîne est détectée par RMN¹H. Grâce à leur unité terminale cumyle, ces radicaux se recombinent rapidement et ce, de manière réversible. Comme l'équilibre est relativement lent, entre deux fermetures de l'espèce recombinaisonnée, ces radicaux peuvent se désactiver soit par dismutation entre eux, soit par recombinaison irréversible avec un radical polystyryle. De ce fait, à partir du moment où le radical polystyryle a additionné une unité α -méthylstyrène, le radical nitroxyde semble se comporter comme un « spectateur » du radical PS-S^o_{Me} et n'agit plus sur le système.

De plus, il a été possible par RMN du proton de déceler une insaturation à environ 4,5 et 5 ppm (Figure 6) pour des temps de réaction supérieurs à l'heure. Nous attribuons ce signal à la double liaison terminale issue de la réaction de dismutation entre deux radicaux terminés par une unité α -méthylstyrène. Cependant, il est à noter que les pics relatifs à cette double liaison sont parfois larges, signe de la présence de plusieurs espèces insaturées. L'explication en sera donnée ultérieurement dans notre étude.

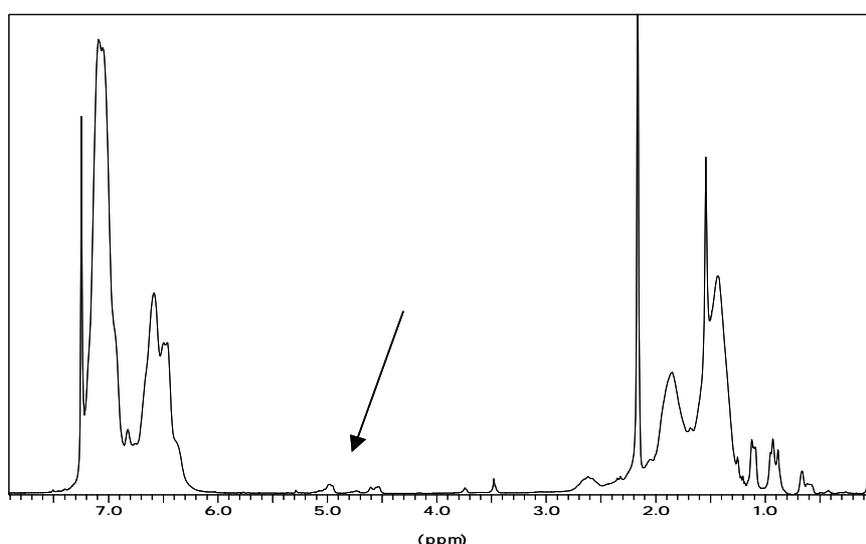


Figure 6 : RMN¹H (400 Mz) d'un échantillon à 5h de réaction [PS-SG1]=5.10⁻² mol/L, T=120°C

Dans la littérature²², cette insaturation a déjà été observée sur des polystyrènes dans l'acétone d⁶ à 4,7 et 5,1 ppm alors que pour notre part, elle est exactement détectée à 4,47 ppm et 4,9 ppm ; la même différence de déplacement chimique est cependant observable. Nous pouvons donc déterminer la proportion de chaînes dismutées dans le milieu.

Par conséquent, par déconvolution des pics obtenus par CES, il est possible de suivre le pourcentage de chaînes ayant subi la recombinaison réversible. D'autre part, on peut déterminer les pourcentages d'alcoxyamine par RMN du proton. Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Bilan des pourcentages des espèces du milieu réactionnel

Temps (min)	% polymère couplé (déconvolution CES)	% alcoxyamine PS-SG1 (RMN¹H)	% polymère dismuté =1-(% polymère couplé+% alcoxyamine PS-SG1)
5	72%	29%	/
10	68%	13%	19%
20	65%	0%	35%
30	61%	0%	39%
15h30	18%	0%	82%

La proportion de chaînes dismutées est calculée par différence des pourcentages obtenus. Nous avons comparé cette valeur à celle résultant de l'intégration des pics relatifs à la double liaison. Compte tenu de la sensibilité de la RMN, il n'est pas toujours aisé de les déceler et de les intégrer correctement, surtout pour des temps de réaction inférieurs à l'heure. En revanche, pour des temps suffisamment longs, nous avons une réelle concordance entre ces deux valeurs. Par exemple, au bout de 15h30, nous mesurons 44% de chaînes insaturées dans le milieu, et selon le Tableau 3, 41% des chaînes polymères possèdent une double liaison.

Parallèlement à ces analyses, nous avons tenté de caractériser nos échantillons par MALDI-TOF. Malheureusement, la liaison issue du couplage entre deux chaînes s'est révélée trop sensible à l'impact du laser et aucune masse molaire double n'a été détectée. De plus, il est connu que la liaison styryle-alcoxyamine subit des fragmentations sous l'influence du laser. Compte tenu de ces constatations, seuls les échantillons ne contenant plus de polymères couplés ni d'alcoxyamine (en fait, ceux obtenus pour des temps de réaction longs) ont pu être

²² Rizzardo, E.; Meijs, G.F.; Thang, S.H, *Macromol.Symp.* **1995**, 98, 101.

analysés par cette voie. Les spectres ont alors révélé la présence de doubles liaisons terminales issues de l'addition d'une unité d' α -méthylstyrène.

Ainsi, nous avons montré dans cette partie que l' α -méthylstyrène est un agent de couplage très prometteur. Le pourcentage de chaînes recombinaisonnées à 72% obtenu après 5 min n'est certainement pas optimal et nous n'avons pas cherché à l'optimiser dans un premier temps. Comme la recombinaison des chaînes, mais aussi leur dissociation et donc les possibilités de dismutation, sont trois processus qui interviennent tous en même temps, il est difficile de parvenir à une recombinaison totale des chaînes précurseurs. De plus, on assiste à une accumulation de nitroxyde libre qui déplace alors l'équilibre $PS-SG1 \leftrightarrow PS^\circ + SG1$ vers les formes dormantes, d'où une difficulté additionnelle pour obtenir une efficacité totale du couplage. Ce phénomène de plateau est surtout visible à plus basse température (80°C).

Par la suite, nous avons étendu notre étude à d'autres dérivés de l' α -méthylstyrène afin de trouver l'agent de couplage le plus efficace.

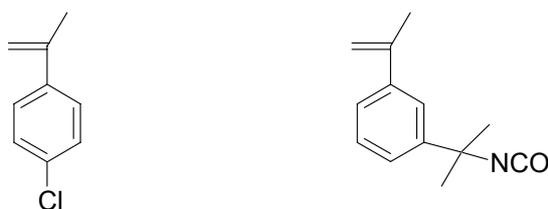
b. Application aux dérivés de l' α -méthylstyrène

Le comportement de l' α -méthylstyrène peut être modifié en utilisant un dérivé substitué sur le noyau benzénique ou sur le méthyle en α : l'effet électronique du substituant joue sur la fragilité de la liaison des molécules recombinaisonnées et donc sur l'équilibre de dissociation réversible (Schéma 4).

♣ *Substitution sur le noyau aromatique*

Parmi les dérivés de l' α -méthylstyrène, nous pouvons utiliser les produits commerciaux suivants :

Schéma 5 : Dérivés commerciaux de l' α -méthylstyrène



4-chloro α -méthylstyrène 3-isopropenyl- α - α -diméthylbenzyl isocyanate (TMI)

L'un possède un atome de chlore en position *para* sur la cycle aromatique, et l'autre dénommé plus simplement TMI, un groupe isopropényle isocyanate en position *méta*. Outre

le fait d'étudier la cinétique de ces composés en présence de PS-SG1, ces molécules peuvent aussi permettre d' ω -fonctionnaliser les polymères par un groupe chlore ou isocyanate. Les expériences précédentes ont donc été renouvelées avec ces monomères qui ont la particularité de ne pas s'homopolymériser. Des prélèvements au cours du temps ont été effectués afin de suivre par RMN du proton la disparition de la fonction alcoxyamine et par CES, l'évolution des masses molaires.

- Le graphe suivant donne la superposition des chromatogrammes à différents prélèvements obtenus en dissolvant à 120°C, une alcoxyamine PS-SG1 à la concentration $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans du 3-isopropenyl- α - α -diméthylbenzyl isocyanate (TMI).

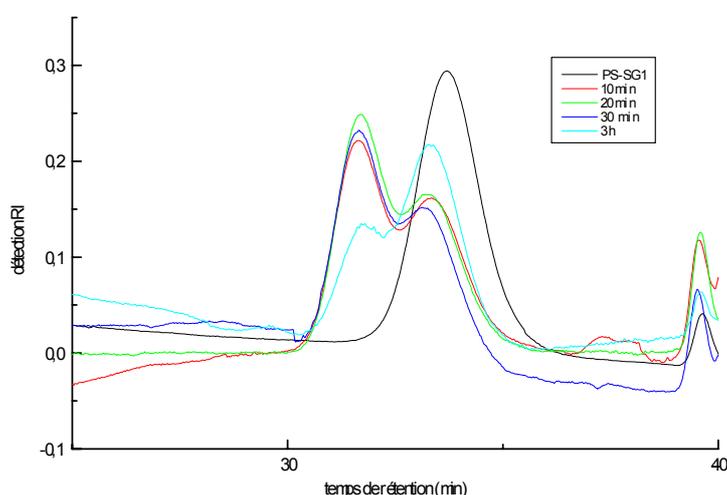


Figure 7 : Superposition de chromatogrammes obtenus avec $[PS-SG1]=5.10^{-2} \text{ mol/L}$ dans le TMI, $T=120^{\circ}\text{C}$

Tableau 4 : Caractéristiques des polymères obtenus dans le TMI

Temps	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	I_p
0	2155	2300	1,07
10 min	3165	4670	1,16
20 min	3270	4670	1,15
30 min	3275	4640	1,14
3h	2875	2635	1,13

Comme avec l' α -méthylstyrène, les chaînes polymères tendent à se recombinaison, ce qui est surtout visible au niveau des masses au pic (Tableau 4) avec un doublement de ces masses après seulement 10 min. Les déconvolutions des chromatogrammes montrent un maximum de recombinaison (70%) vers 30 min, temps plus long qu'en présence d' α -méthylstyrène (10-20

min). Les indices de polymolécularité augmentent du fait du couplage au cours de la réaction. Puis, avec le couplage réversible des chaînes et l'existence inhérente des réactions de dismutation, les chaînes finissent par un « retour » vers des masses molaires proches de celles du précurseur : une double liaison est alors visible en RMN du proton vers 4,69 et 4,99 ppm. A mesure que le PS-SG1 réagit avec le TMI, une coloration orangée du milieu est observée, signe de la présence de SG1 libre. La disparition de la fonction alcoxyamine est suivie par RMN¹H : une disparition complète est obtenue au bout de 20 min. Les groupes méthyle proches de la fonction isocyanate en extrémité de chaîne ne sont pas décelables puisque fondus dans le massif des polystyrènes.

Une expérience sur des temps plus longs a été réalisée afin d' ω -fonctionnaliser des chaînes simples de polystyrène par une insaturation et un groupe isocyanate. Au bout de 22h, il reste toujours 20% de polymère recombinaison n'ayant pas subi de dissociation/dismutation. L'origine de ces chaînes non thermo-sensibles doit provenir de la nature même de ces chaînes recombinaison : il s'agit sûrement de chaînes issues de la recombinaison irréversible d'un radical polystyrène PS^o et une chaîne polymère PS-S^o_{Me,isoc}.

- La même expérience a été réalisée en présence du dérivé chloré. La figure suivante retrace l'évolution des masses molaires en fonction du temps à 120°C. Nous observons le même phénomène qu'avec l' α -méthylstyrène : en 30 min, **73%** des chaînes se sont couplées, maximum atteint pour un temps plus long que celui de l' α -méthylstyrène.

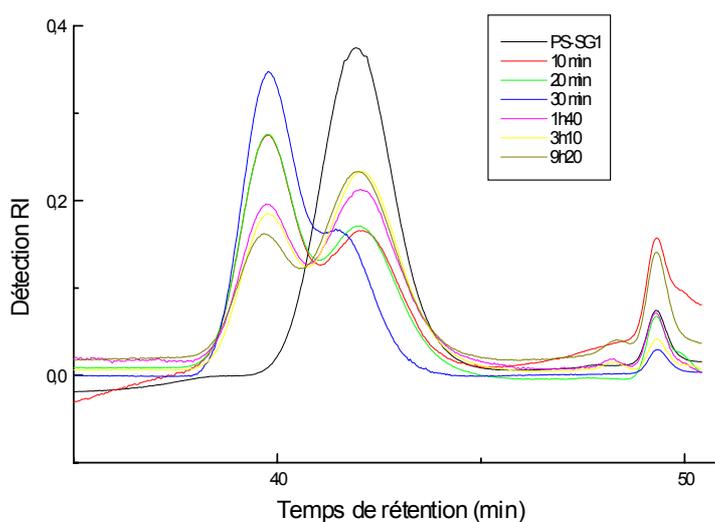


Figure 8 : Superposition de chromatogrammes obtenus avec $[PS-SG1]=5.10^{-2} \text{ mol/L}$ dans le 4-chloro α -méthylstyrène, $T=120^{\circ}\text{C}$

Par RMN¹H, nous observons la disparition de la fonction alcoxyamine, allure qui atteste la coloration orangée du milieu. De plus, nous décelons une double liaison à 4,59 et 4,97 ppm dès 15 minutes de réaction, signe de la présence inéluctable des réactions de dismutation. Même pour des temps de réaction longs (25,5 h), toutes les chaînes recombinaisonnées ne se sont pas dissociées : nous observons par déconvolution que 16 % des chaînes reste sous forme couplée.

Tableau 5 : Caractéristiques des polymères obtenus dans le 4-chloro α -méthylstyrène

Temps	Mn (g/mol)	Mp (g/mol)	Ip
0	1915	2025	1,07
10 min	2750	4130	1,19
30 min	3210	4150	1,12
3h10	2350	2080	1,20
9h20	2300	2025	1,19

• Pour conclure, les deux dérivés commerciaux de l' α -méthylstyrène possèdent les mêmes propriétés de couplage que l' α -méthylstyrène, mais leur cinétique diffère en raison de l'effet électronique de leur substituant. Le graphe suivant compare leur efficacité, en évaluant le taux de chaînes recombinaisonnées par déconvolution des chromatogrammes CES:

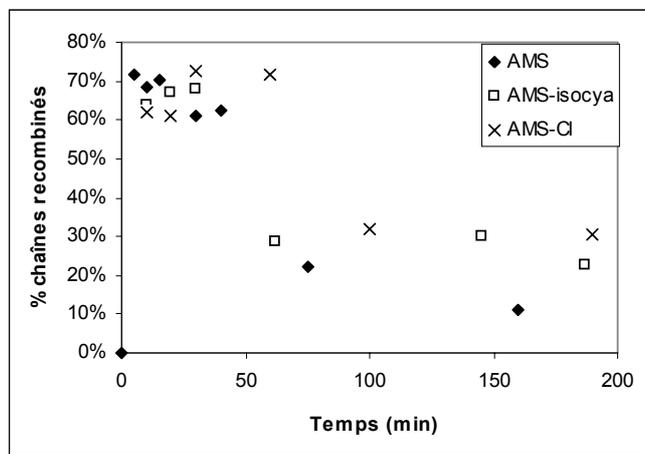


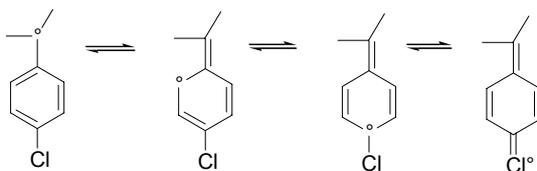
Figure 9 : Comparaison de la proportion de chaînes recombinaisonnées en fonction du temps pour différents substituants de l' α -méthylstyrène, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{PS-SG1}]=5.0 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$

Par rapport au cas de l' α -méthylstyrène, le temps nécessaire pour atteindre le maximum de recombinaison -qui n'a pas été optimisé- est manifestement plus long lorsque le noyau benzénique est substitué : $t_{\text{AMS}} < t_{\text{AMS, isoc}} < t_{\text{AMS, Cl}}$. Nous pouvons expliquer ce phénomène en invoquant deux raisons.

-Il est possible que la réactivité d'un radical polystyryle vis-à-vis d'un dérivé α -méthylstyrène diffère d'un composé à l'autre, mais aucune donnée de la littérature ne traite de ce sujet.

-La seconde explication concerne la stabilisation des radicaux après addition des dérivés de l' α -méthylstyrène. Par rapport aux autres radicaux, la délocalisation électronique du radical sur le composé chloré (Schéma 6) est la plus favorable, ce qui est à l'origine d'un ralentissement de la vitesse de recombinaison. Ce phénomène a déjà été observé par Shelton²³ avec un dérivé bromé, lors de l'étude de la recombinaison de radicaux cumyles.

Schéma 6 : Délocalisation du radical issu de l'addition de 4-chloro α -méthylstyrène sur un radical polystyryle



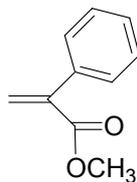
En revanche, les efficacités maximales de couplage de tous les composés semblent comparables et plafonnent globalement à 70%. Quant au processus de dissociation des chaînes recombinaisonnées (« retour » vers les masses molaires initiales) il est très prêt d'être total dans le cas de l' α -méthylstyrène (<7% de chaînes résiduelles recombinaisonnées) à l'inverse de celui des dérivés de ce même additif (\approx 20% de chaînes recombinaisonnées résiduelles dans le cas du TMI et 16% dans celui du dérivé chloré). Il est probable que dans ces deux cas des terminaisons croisées $PS-S^{\circ}_{Me} + PS^{\circ}$ interviennent et produisent des chaînes stables.

Nous avons aussi étudié l'influence du substituant non pas sur le cycle aromatique, mais sur le groupe en α .

♣ Substitution du méthyle en α : utilisation de l'atropate de méthyle

L'atropate de méthyle a pour formule suivante :

Schéma 7 : Structure de l'atropate de méthyle



Le groupe méthyle de l' α -méthylstyrène est remplacé ici par un ester méthylique. Tout comme l' α -méthylstyrène, ce monomère ne s'homopolymérise pas à 120°C compte tenu de la

²³ Shelton, J.R.; Liang, C.K.; Kovacic, P. *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90, 354.

basse valeur de sa température plafond²⁴ (-8°C). Son utilisation nécessite sa synthèse, décrite dans la partie expérimentale.

De même qu'auparavant, un mélange constitué de PS-SG1 ($M_n=1915$ g/mol, $[\text{PS-SG1}]=4,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et d'atropate de méthyle ($[\text{atrop}]=0,722$ mol/L) est chauffé à 120°C . Du fait de la nécessité de préparer l'atropate de méthyle au laboratoire, nous l'avons utilisé en petite quantité dissous dans du *tert*-butylbenzène. En 3 min, le milieu se colore en orangé, couleur qui s'intensifie au cours du temps. Le premier prélèvement à 10 min dénote l'absence de toute fonction alcoxyamine, analysée par RMN¹H, et la présence d'unité d'atropate de méthyle en fin de chaîne (OCH_3 à 3,7 ppm). Une double liaison est visible à 5,1 et 5,38 ppm. Après plusieurs prélèvements au cours du temps, la superposition des chromatogrammes issus de CES est donnée sur la figure suivante :

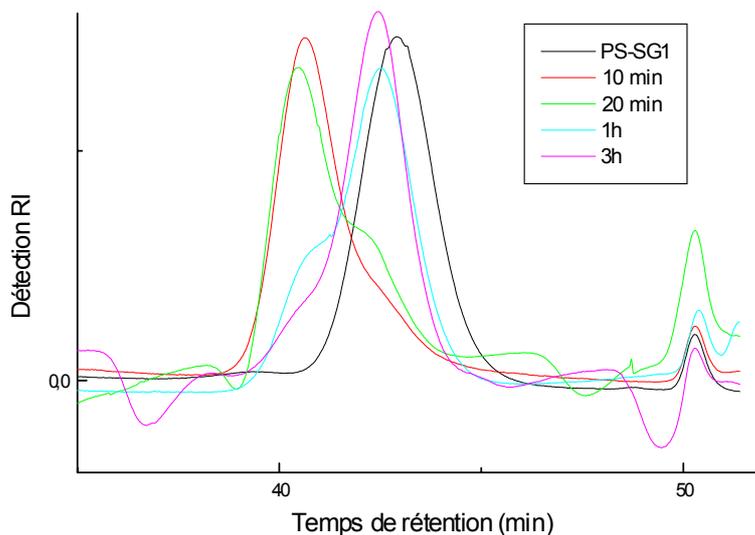


Figure 10 : Superposition des chromatogrammes obtenus avec $[\text{PS-SG1}]=4,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{atrop}]=0,722$ mol/L

Tableau 6 : Caractéristiques des polymères obtenus en présence d'atropate de méthyle

Temps	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	I_p
0	1915	2025	1,07
10 min	3310	4010	1,11
20 min	3255	4100	1,10
1h	2480	2345	1,11
3h	2375	2310	1,09

²⁴ Hopff, H.; Lussi, H.; Borla, L. *Makromol.Chem.* **1965**, *81*, 268.

En 10 min, les chaînes polymères se recombinent à hauteur de **85%**, efficacité largement supérieure à celle en présence d' α -méthylstyrène pour une concentration en agent couplant bien moindre (environ 10 fois moins). Une expérience sur des temps de l'ordre de la minute a montré que le taux maximal de recombinaison (environ 90%) est atteint entre 10 et 12 minutes de réaction.

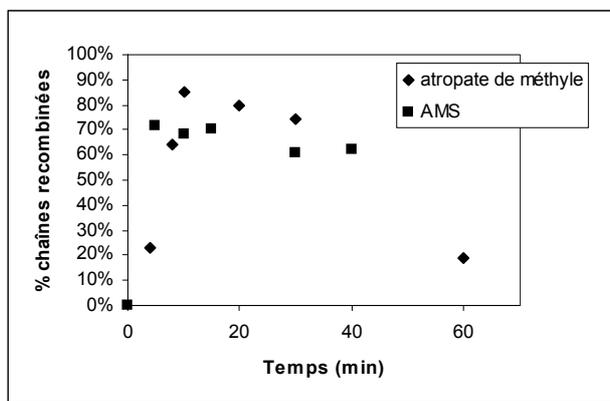


Figure 11 : Suivi du pourcentage de chaînes recombinaison en fonction du temps avec $[PS-SG1]=4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $T=120^\circ\text{C}$, $[atrop]=0,722 \text{ mol/L}$

Sur la Figure 11, nous constatons que l'atropate de méthyle s'avère être un meilleur agent de couplage que l' α -méthylstyrène en terme d'efficacité. En effet, la comparaison des rapports de réactivité entre un radical styryle et l'atropate de méthyle ou l' α -méthylstyrène, donne :

$$r_{\text{sty/atrop}} = k_{p,\text{sty}}/k_{p,\text{sty/atrop}} = 0,03 \text{ à } 65^\circ\text{C}^{25}$$

$$r_{\text{sty/AMS}} = k_{p,\text{sty}}/k_{p,\text{sty/AMS}} = 1,02 \text{ à } 65^\circ\text{C}^9$$

soit

$$k_{p,\text{sty/atrop}} = 33 k_{p,\text{sty}}$$

$$k_{p,\text{sty/AMS}} = 0,98 k_{p,\text{sty}}$$

Dans les mêmes conditions, un radical polystyryle aura donc une plus grande tendance à additionner une unité d'atropate de méthyle que d' α -méthylstyrène. Cette différence de réactivité peut expliquer l'écart d'efficacité de couplage de la Figure 11. De plus, il est possible que la constante de recombinaison entre deux radicaux terminés par une unité atropate de méthyle soit plus importante.

A notre surprise et à l'instar de ce qui a été observé en présence d' α -méthylstyrène, les polymères ainsi couplés voient leur masse molaire diminuer avec le temps (Figure 10). La structure même du monomère aurait suggéré l'absence de réaction de dismutation parasite observée lors de la réaction avec l' α -méthylstyrène. Afin de déterminer la nature des

²⁵ Chikanishi, K.; Tsuruta, T. *Makromol.Chem.* **1965**, *1*, 211.

extrémités de chaînes, les échantillons ont été analysés par MALDI-TOF. La figure ci-dessous donne le spectre MALDI-TOF du prélèvement après 3h de réaction, constitué de 10% de polymère couplé et 90% d'espèces dismutées (Figure 10).

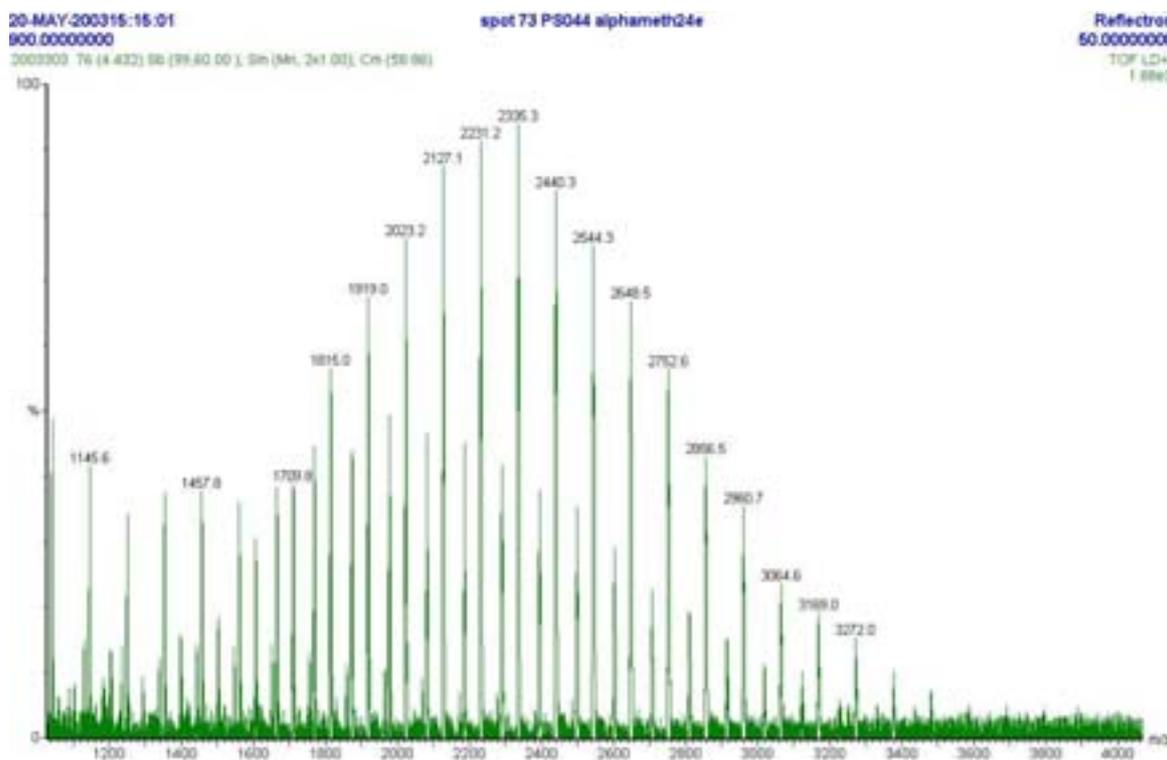
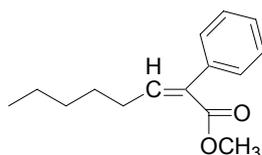


Figure 12 : spectre MALDI-TOF d'un prélèvement au bout de 3h de réaction d'un PS-SG1 en présence d'atropate de méthyle

Nous constatons sur la Figure 12, deux enveloppes de masses molaires. La première population dont les pics sont séparés d'une masse de 104g/mol correspond à l'espèce insaturée issue de la réaction de dismutation dont la structure est ci-dessous. La masse au pic correspond bien à celle mesurée par CES (Tableau 6).

Schéma 8 : Espèce révélée par le spectre MALDI-TOF



En effet, les courbes isotopiques sont comparées à celles prévues théoriquement (Figure 13). Nous pouvons noter un décalage vers les plus fortes masses. Nous expliquons ce phénomène par la présence de l'espèce saturée possédant deux hydrogènes supplémentaires. Comme la

différence de masses molaires (2 hydrogènes) entre ces deux composés est très faible, leur spectre est confondu mais légèrement décalé vers des masses plus importantes.

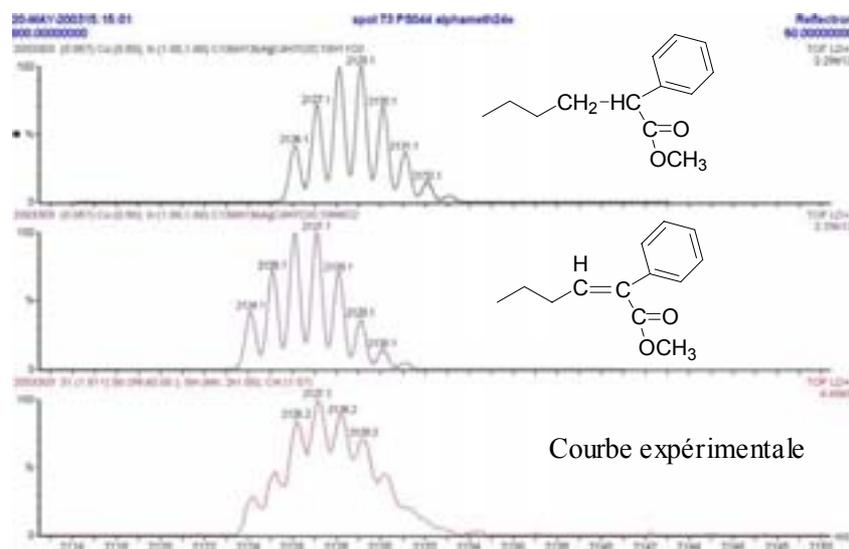


Figure 13 : Comparaison des courbes isotopiques théoriques et expérimentales

Il est possible grâce à ces spots isotopiques de déterminer expérimentalement les proportions de ces deux espèces qui devraient être théoriquement du même ordre de grandeur. Expérimentalement, nous trouvons 58% d'espèce insaturée et 42% de celle saturée, pourcentages en accord avec la réalité.

La deuxième population de masses molaires globalement plus faibles, est décalée de la première de 44g/mol. Cette espèce ne correspond pas à un bout de chaîne reconnaissable, c'est à dire à une espèce intermédiaire intervenant lors de la synthèse de l'atropate de méthyle. Nous attribuons cette perte de 44g/mol à une élimination de CO_2 de la fonction ester. Pour des impacts électroniques, il n'est pas rare de rencontrer des décarboxylations thermiques sur des esters insaturés²⁶. Nous avons extrapolé de manière conditionnelle ce phénomène à des analyses MALDI-TOF. Ce type d'analyse est si récent qu'aucun travail sur des mécanismes internes n'a encore été effectué sur ce type d'appareil. Avant d'identifier la nature exacte de cette espèce, il aurait fallu effectuer des analyses MS-MS, mais cela ne fait pas l'objet principal de notre étude.

²⁶ Interpretation of mass spectra, 4th edition, McLafferty, Turecek, University Science Books, Mill Valley, California.

2. Description mécanistique

Pour compléter cette étude, nous nous sommes intéressés de manière plus précise aux mécanismes mis en jeu. Le premier détail qui nous a interpellés concerne la différence d'allure des courbes SEC. En effet, le chromatogramme obtenu par détection UV n'est pas superposable à celui obtenu par détection RI comme le montre la figure suivante :

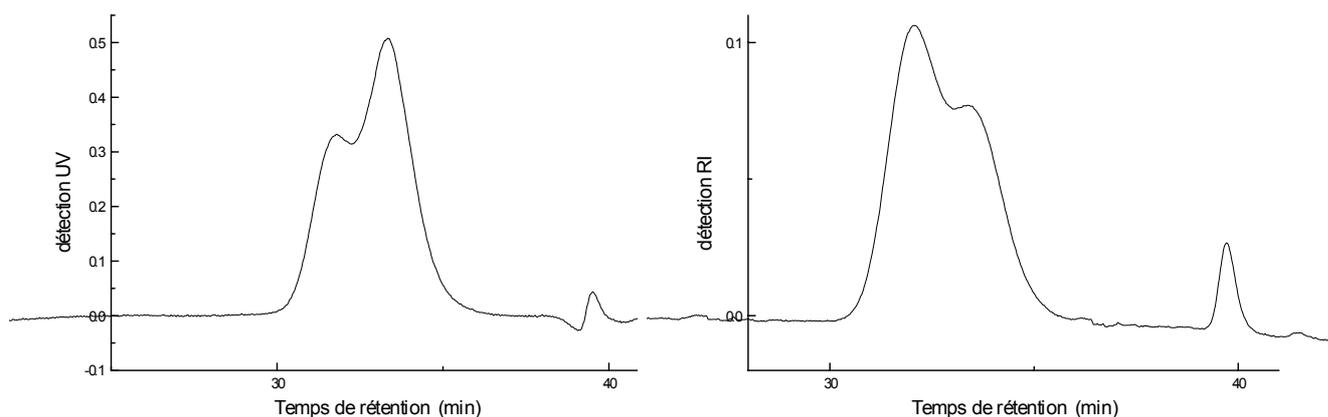
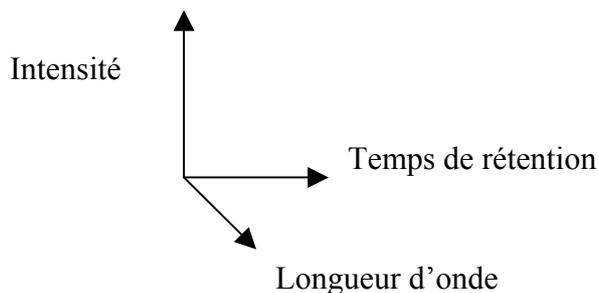


Figure 14 : Comparaison entre les chromatogrammes issus des détections UV (254nm) et RI pour une expérience de recombinaison dans l' α -méthylstyrène

En début de réaction, les proportions en polymère recombiné diffèrent entre les deux modes de détection de la CES. La population doublée semble moins absorber à 254 nm que ne le fait la population simple. Pour des temps de réaction longs, alors que la population recombinée disparaît par réaction de dismutation, l'allure des deux chromatogrammes devient identique. Ces remarques tendent à montrer que le pic recombiné n'absorberait pas à 254 nm ou du moins différemment que le précurseur. Ainsi, la liaison α -méthylstyrène entre les polymères couplés ne serait pas une liaison simple entre deux carbones tertiaires car elle ne devrait pas modifier pas l'absorbance du polymère. Les polymères recombines ont donc été analysés par CES à barrettes diodes. Cette technique permet de réaliser le spectre UV pour tous les temps de rétention, donc pour chaque masse molaire selon le schéma suivant :

Schéma 9 : Diagramme obtenu par la CES à barrettes diodes



Les polymères recombines ont été analysés par cette technique afin de comprendre la nature même de la recombinaison. La figure suivante donne un exemple de spectrogramme :

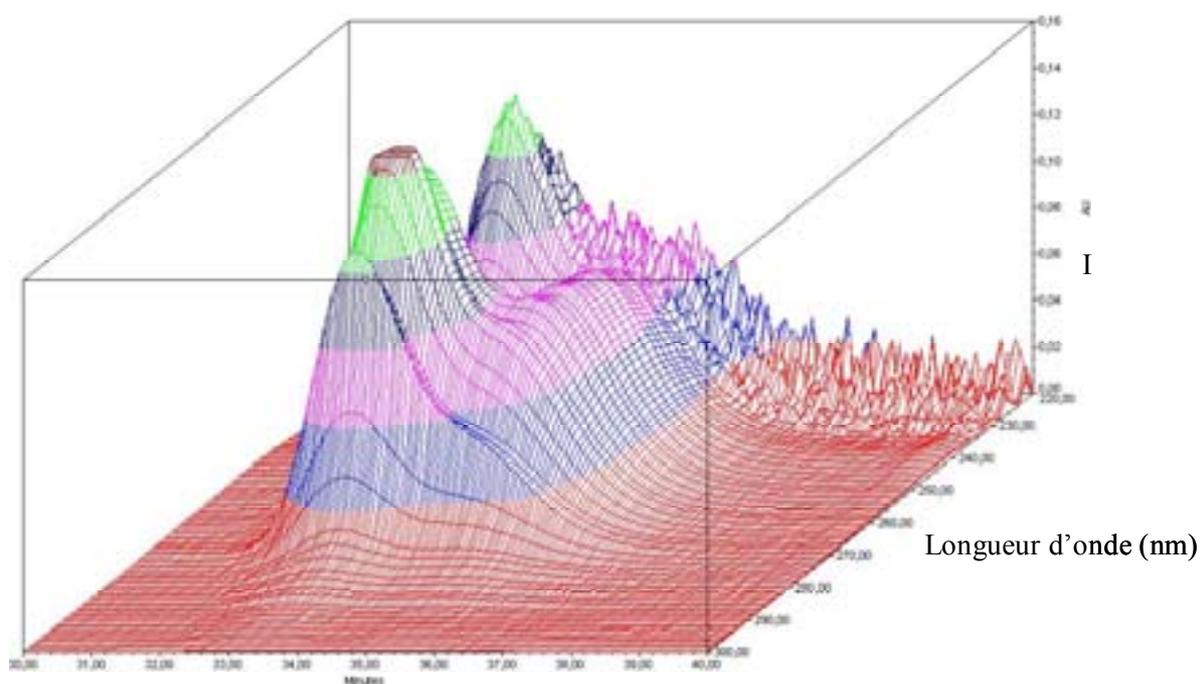


Figure 15 : Chromatogramme obtenu par la CES à barrettes diodes

La Figure 15 montre le maximum d'absorbance de chaque masse molaire. Nous observons ainsi que le pic recombine dont le temps de rétention est le plus faible (33,5 min) absorbe vers 260 nm alors que celui des masses plus faibles (35,5 min) absorbe entre 240 et 250 nm.

Les coupes suivantes soulignent bien les différences d'absorbance :

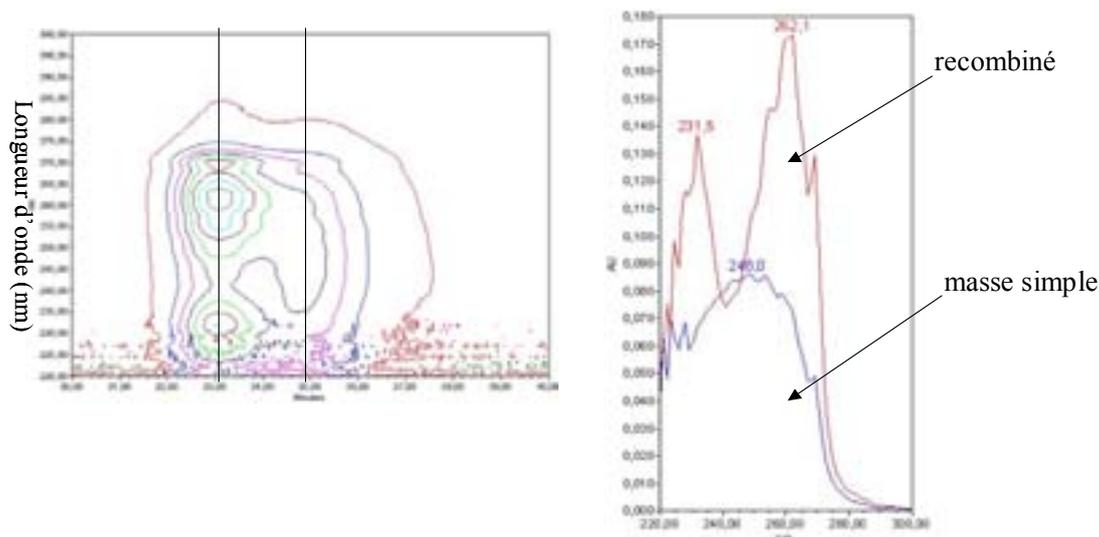
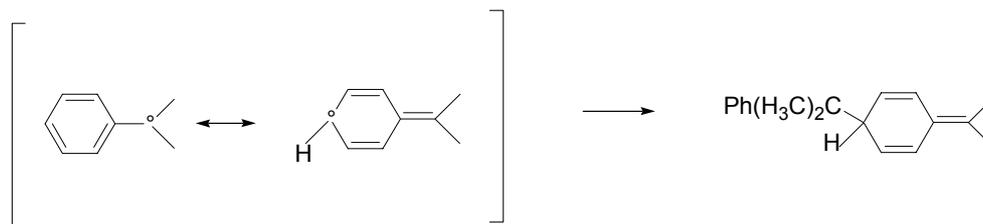


Figure 16 : Vue de dessus du chromatogramme et spectres UV correspondants aux coupes

Les masses recombinées absorbent à 231 et 262 nm, ce qui est aussi visible sur la vue de dessus, alors que les masses simples absorbent à 248 nm. Nous n'avons pas pu déterminer la nature du pic à 231 nm.

Dans les années 70-80, Bartlett¹⁴ et Rüchardt²⁷ ont montré que la recombinaison des radicaux cumyles s'effectuait principalement par formation d'une espèce quinoïde, présentée sur le Schéma 10. En écrivant les formes mésomères propres au radical cumyle, l'électron libre a la possibilité de se délocaliser sur le noyau benzylique. Ces auteurs ont souligné que la situation en *para* est favorable à la recombinaison.

Schéma 10 : Forme quinoïde mise en évidence par Bartlett



McBride²⁸ a poursuivi l'analyse de la recombinaison des radicaux cumyles et ce, de manière plus quantitative. Il a montré qu'elle pouvait s'effectuer selon trois modes dont le produit résultant possède une longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{\max} particulière :

²⁷ Beckhaus, H.D.; Schaetzer, J.; Rüchardt, C. *Tetrahedron. Lett.* **1983**, 24, 3307.

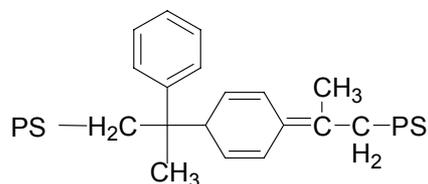
²⁸ Skinner, K.J; Hochster, H.S.; McBride, J.M. *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, 96, 4301.

<i>Couplage</i>	λ_{max}
α - α	254 nm
α -ortho	315 nm
α -para	265 nm

Il note que le maximum d'absorption dépend des substituants du radical phényle (variant entre 262 et 267 nm pour un couplage α -para, pour des substituants allant du méthyle à l'isopropyle). Les dimères α -para et α -ortho s'avèrent instables et disparaissent avec la température, des temps de $\frac{1}{2}$ vie ont été ainsi mesurés. En revanche, le dimère α - α est stable thermiquement.

Compte tenu de ces travaux, nous sommes en mesure de dire que le couplage réalisé par l' α -méthylstyrène est du type α -**para** principalement. Par analyse UV, aucun signal à 315 nm n'a été détecté signe d'un couplage α -ortho. De plus, la majorité des polymères doublés absorbant vers 260 nm ne sont pas stables dans le temps. Le polymère couplé est ainsi de la forme suivante :

Schéma 11 : Forme quinoïde des polymères recombines



Comme nous l'avons signalé dans la partie bibliographique, cette forme quinoïde a déjà été mise en évidence pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle²⁹ ou du styrène³⁰ en présence d'une faible quantité de diphényle éthylène (DPE), et ce par analyse RMN ¹H, IR, UV et MALDI-TOF. Dans notre étude, une simple analyse par CES à barrettes diodes a permis de montrer la présence d'une telle espèce. En effet, il est difficile de détecter par RMN¹H les protons des doubles liaisons du cycle hexagonal^{29,30} (avec le DPE, 4 pics entre 5,6 et 6,8 ppm). En revanche, ces insaturations sont sûrement à l'origine des élargissements et dédoublements des pics relatifs aux doubles liaisons que nous avons observés précédemment (entre 4,47 et 4,9 ppm).

²⁹ Viala, S.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Kruger, R.P.; Bremser, W. *Polymer* **2002**, *43*, 7231.

³⁰ Nuyken, O.; Wieland, P.C.; Heischel, Y.; Raether, B. *Polym.Prepr.* **2002**, *43*, 84.

Dérivés de l' α -méthylstyrène

Suite à l'observation des allures différentes des spectres issus des détections UV et RI, une étude similaire sur la CES à barrettes diodes a été réalisée avec les polymères couplés en présence des dérivés de l' α -méthylstyrène comme le TMI et l'atropate de méthyle. Pour chaque dérivé, il s'est avéré que la population doublée absorbe à 262,1 nm et celle simple à 253,9 nm. Le couplage ainsi réalisé est de type α -**para** principalement. Ce mécanisme est relativement surprenant vu l'encombrement stérique du groupe isocyanate du TMI par exemple.

En revanche, au vu des spectres issus de la barrette diode, la recombinaison issue du 4-chloro α -méthylstyrène semble se partager entre un couplage α -para et α - α . Ceci est d'ailleurs confirmé par la Figure 9, puisque au delà de 100h, les chaînes couplées qui plafonnent à 30% sont stables thermiquement et sont donc sous la forme α - α . Par ailleurs, nous supposons que le couplage α -para s'effectue par addition du radical sur le chlore suivant les formes mésomères décrites sur le Schéma 6.

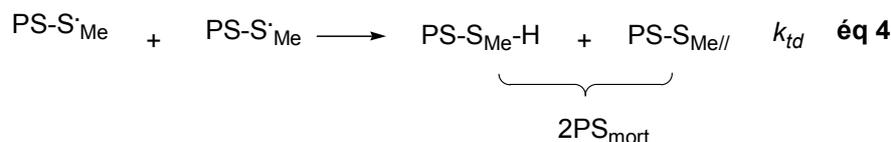
3. Description cinétique

a. Etude modèle avec l' α -méthylstyrène

Suivi de la recombinaison

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de déterminer les constantes cinétiques liées au caractère réversible de la recombinaison issue des unités α -méthylstyrène. Nous avons repris les expériences précédentes à savoir l'introduction d'une alcoxyamine PS-SG1 dans l' α -méthylstyrène à une température supérieure à $T_{\text{plafond,AMS}}$. A la disparition complète d'alcoxyamine initiale dans le milieu, nous pouvons supposer que tous les radicaux polystyryles ont incorporé en bout de chaîne une unité α -méthylstyrène. Nous faisons ici l'hypothèse que la réaction de terminaison croisée ou entre deux radicaux polystyryles est statistiquement négligeable. De ce fait, le système évolue uniquement selon les deux réactions suivantes (Schéma 12) : une recombinaison réversible et une disparition des radicaux par dismutation.

Schéma 12 : Réactions dans le milieu après disparition de l'alcoxyamine



La somme des produits dismutés sera notée PS_{mort} . Nous pouvons alors écrire les équations suivantes :

$$\frac{[PS_{mort}]}{[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS] + [PS_{mort}]} = g(t) \quad (VI)$$

où $g(t)$ est la proportion de produits dismutés mesurée par déconvolution des chromatogrammes issus de CES.

La vitesse globale de la réaction 4 s'écrit :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[PS_{mort}]}{dt} = k_{td} [PS-S_{Me}^{\bullet}]^2$$

$$\frac{d[PS_{mort}]}{dt} = 2k_{td} [PS-S_{Me}^{\bullet}]^2 \quad (VII)$$

En supposant l'état quasi-stationnaire des radicaux $PS-S_{Me}^{\bullet}$,

$$\frac{d[PS-S_{Me}^{\bullet}]}{dt} = 0 = 2k_{dis}[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS] - 2k_{tc}[PS-S_{Me}^{\bullet}]^2 - 2k_{td}[PS-S_{Me}^{\bullet}]^2 \quad (VIII)$$

qui donne

$$(k_{tc} + k_{td}) [PS-S_{Me}^{\bullet}]^2 = k_{dis} [PS-S_{Me}-S_{Me}-PS] \quad (IX)$$

$$\frac{d[PS_{mort}]}{dt} = \frac{2k_{td}k_{dis}[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS]}{(k_{tc} + k_{td})} \quad (X)$$

d'après (VII) et (IX)

$$[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS] = [PS_{mort}] \left(\frac{1}{g} - 1 \right) \quad (XI)$$

De plus (VI) donne

Le remplacement de $[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS]$ dans (X) par (XI) aboutit à

$$\frac{d[PS_{mort}]}{[PS_{mort}]} = \frac{2k_{td}k_{dis}}{(k_{tc} + k_{td})} \left(\frac{1}{g} - 1 \right) dt \quad (XII)$$

La concentration en polymère au cour du temps est de plus constante et égale à

$$2[PS_{mort}]_t + 2[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS]_t = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{donc d'après (VI)} \quad [PS_{mort}] = 2,5 \cdot 10^{-2} g(t) \quad (XIII)$$

$$\text{donc (XII) donne} \quad \frac{dg}{g} = \frac{2k_{td}k_{dis}}{(k_{tc} + k_{td})} \left(\frac{1}{g} - 1 \right) dt \quad (XIV)$$

$$\frac{dg}{(1-g)} = \frac{2k_{td}k_{dis}}{(k_{tc} + k_{td})} dt$$

$$\text{Ln}\left(\frac{1-g_0}{1-g}\right) = \frac{2k_{td}k_{dis}}{(k_{tc}+k_{td})}t$$

$$\text{Ln}(1-g) = -\frac{2k_{td}k_{dis}}{(k_{tc}+k_{td})}t + \text{Ln}(1-g_0) \quad (XV)$$

La figure suivante retrace $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps pour l'expérience type dans l' α -méthylstyrène décrite auparavant à 120°C.

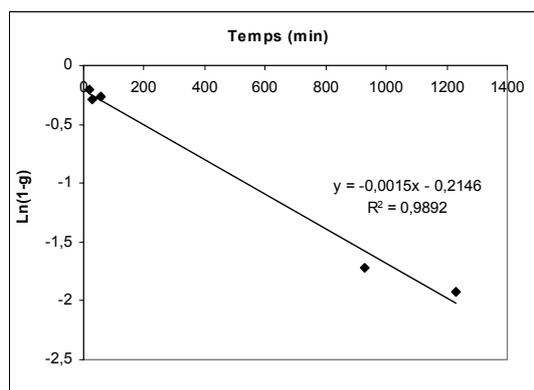


Figure 17 : Suivi de $\text{Ln}(1-g)$ (où g est la proportion de produits dismutés mesurée par CES) en fonction du temps, $[\text{PS-SG1}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ dans l' α -méthylstyrène, $T = 120^\circ\text{C}$

La quasi-linéarité de $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps montre que les approximations réalisées sont correctes. La pente des droites égale à $2k_{td} \cdot k_{dis} / (k_{td} + k_{tc})$ vaut $0,0015 \text{ en min}^{-1}$. Or des études sur le couplage des radicaux cumyloxy ont montré que le rapport k_{td}/k_{tc} est indépendant de la température et vaut 0,06. En effet, Bartlett¹⁴ et Shelton²³ ont souligné que les énergies d'activation nécessaires aux deux processus de recombinaison et de dismutation sont globalement similaires. k_{dis} vaudrait dans ces conditions $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 120°C.

Afin de vérifier la valeur de k_{dis} ainsi obtenue, une expérience a consisté à synthétiser un polymère recombinaison exempt de toute fonction alcoxyamine et à le laisser évoluer dans un solvant inerte tel le *tert*-butylbenzène à 120°C. La disparition de la population recombinaison est suivie par CES et sa proportion est obtenue par déconvolution. Le raisonnement et donc l'équation (XV) sont encore valables dans ce système. La figure suivante retrace le logarithme de $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps.

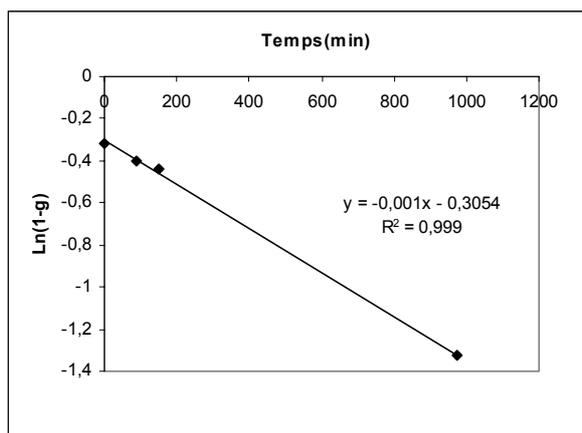


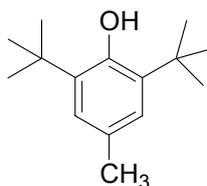
Figure 18 : Suivi de $\text{Ln}(1-g)$ (où g est la proportion de produits dismutés mesurée par CES) en fonction du temps, $[\text{PS}_{\text{SMe}}-\text{PS}_{\text{SMe}}]=9,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ dans le *tert*-butylbenzène, $T=120^\circ\text{C}$

Nous retrouvons le comportement linéaire de $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps, similaire à l'évolution d'un PS recombinaison dans l' α -méthylstyrène. La pente du même ordre de grandeur qu'auparavant permet de déterminer la constante de dissociation k_{dis} : $k_{\text{dis}}=1,47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 120°C . Cette valeur est légèrement plus faible que celle déterminée en présence d' α -méthylstyrène seul.

Etude par piégeage des radicaux dans l'ionol

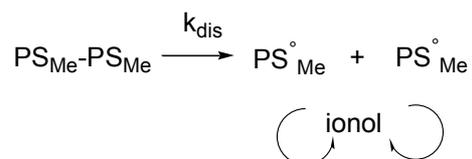
Une autre méthode de mesure des constantes cinétiques a consisté à piéger irréversiblement les radicaux issus de la décomposition d'une forme recombinaison. Parmi les piégeurs, nous avons choisi l'ionol :

Schéma 13 : Structure de l'ionol ou 2,6-*tert*-butyle-4-méthylphénol



Appartenant à la famille des phénols, l'ionol peut être utilisé comme donneur d'hydrogène dans une réaction mettant en jeu des radicaux⁸. Cette molécule a ainsi servi à neutraliser des PS-TEMPO³¹, l'hydrogène libéré par l'ionol se substituant au nitroxyde à l'extrémité des chaînes. Nous avons réalisé le même type d'expérience avec des chaînes recombinaison. Ainsi, deux expériences ont été réalisées en diluant un polystyrène pur recombinaison (sans trace de macroalcoxyamine) dans du xylène à 120°C en présence d'un excès d'ionol à deux concentrations différentes. La réaction mise en jeu est la suivante :

³¹ Komber, H.; Gruner, M.; Malz, H. *Macromol. Rapid. Comm.* **1998**, *19*, 83.



Les équations suivantes retracent le système :

$$\frac{d([PS-S_{Me}-S_{Me}-PS])}{dt} = -k_{dis}[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS] \quad (XVI)$$

$$\frac{d([PS-S_{Me}-S_{Me}-PS])}{[PS-S_{Me}-S_{Me}-PS]} = -k_{dist} \quad (XVII)$$

On pose $h=1-g$ le pourcentage de chaînes recombinaison obtenue par déconvolution.

$$\frac{dh}{h} = -k_{dist} \quad (XVIII)$$

$$\boxed{Ln h = -k_{dist} t + Ln h_0} \quad (XIX)$$

La Figure 19 retrace $Ln(h)$ vs temps pour deux concentrations en ionol. Dans les deux cas, nous observons une droite dont la pente diffère légèrement d'une concentration en ionol à l'autre. Ces deux pentes nous donnent un encadrement de la valeur de k_{dis} : $1,48 \cdot 10^{-4} s^{-1} \leq k_{dis} \leq 1,78 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Ce domaine de valeurs correspond à nouveau à celles déterminées auparavant.

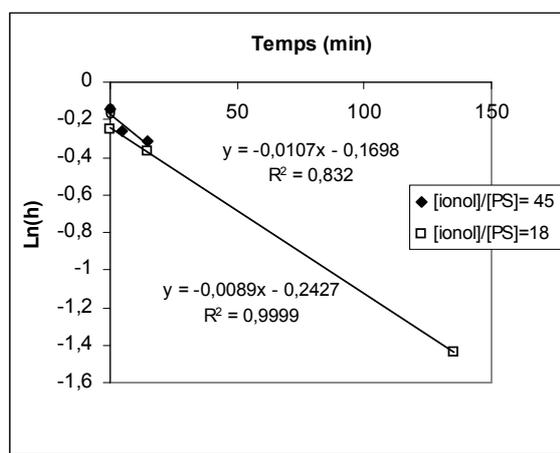


Figure 19 : Tracé de $Ln(h)$ en fonction du temps pour différentes concentrations en ionol à $120^{\circ}C$

Conclusion

Nous avons déterminées k_{dis} selon trois méthodes récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Valeurs de k_{dis} déterminées à 120°C

	<i>Tert-butylbenzène</i>	<i>Ionol</i>	<i>α-méthylstyrène</i>
k_{dis} (s^{-1})	$1,47.10^{-4}$	Entre $1,48.10^{-4}$ et $1,78.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$

Toutes les valeurs sont en assez bon accord. La méthode avec l'ionol ne tient pas compte d'approximation sur le ratio k_{td}/k_{tc} ; elle peut donc être considérée comme plus fiable que les autres. Si nous prenons une valeur moyenne de k_{dis} issue de cette méthode égale à $1,63.10^{-4}s^{-1}$, le rapport k_{td}/k_{tc} peut être estimé par l'équation (XV). Une gamme de valeurs comprises entre 0,054 et 0,083 est obtenue pour le ratio k_{td}/k_{tc} , valeurs légèrement supérieures à celle déterminée par Bartlett¹⁴ ($\approx 0,06$).

La valeur de k_{dis} a ensuite été comparée à des constantes de dissociation issues d'autres systèmes fondés sur un équilibre réversible :

Tableau 8 : Comparaison de k_{dis} avec des systèmes classiques en PRC

Constante	Unité	PS/ α méthylstyrène	PS/TEMPO ³²	PS/SG1 ¹⁵
$k_{dis}(120^\circ C)$	s^{-1}	Entre $1,47.10^{-4}$ et $2,2.10^{-4}$	$1,0.10^{-3}$	$3,4.10^{-3}$

La constante de dissociation de la liaison formée par recombinaison de deux radicaux issus de l' α -méthylstyrène est plus faible que celle des systèmes à base de TEMPO ou de SG1. Cette liaison éprouve donc plus de difficulté à se dissocier sous forme active.

Les paragraphes suivants concernent une étude similaire consacrée aux dérivés de l' α -méthylstyrène : leur substituant pourrait-il influencer électroniquement la rupture de la liaison entre deux unités α -méthylstyrène et donc k_{dis} ?

b. Etude cinétique avec les dérivés substitués de l' α -méthylstyrène

♣ étude avec le TMI

En suivant le même protocole que précédemment, il nous a été possible de déterminer k_{dis} : lorsqu'il n'y a plus d'alcoxyamine dans le milieu, on peut supposer que le système évolue selon les réactions 3 et 4 (Schéma 12), si tous les radicaux polystyryles ont incorporé en bout de chaîne une unité TMI. Il a été démontré auparavant qu'un tel système est régi par

³² Goto, A.; Terauchi, T.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *Macromol.Rapid.Commun.* **1997**, *18*, 673.

l'équation (XV). La figure suivante retrace $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps, où g est la proportion de produits dismutés obtenue par déconvolution des chromatogrammes.

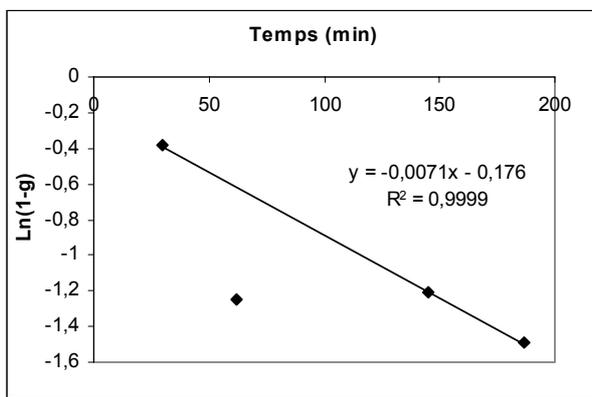


Figure 20 : Suivi de $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps pour $[\text{PS-SG1}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ dans du TMI

A l'exception d'un prélèvement, les points semblent s'aligner : le rapport k_{td}/k_{tc} étant connu dans la littérature comme indépendant de la température et égal à 0,06 pour l' α -méthylstyrène, on peut en déduire $k_{dis} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est 6 fois supérieure à celle relative à l' α -méthylstyrène. La présence du groupe isocyanate en position *mé*ta fragilise manifestement la liaison entre deux unités TMI.

♣ étude avec le 4-chloro α -méthylstyrène

Nous avons appliqué une méthode similaire à celle mise en œuvre précédemment pour calculer la constante de dissociation avec le composé 4-chloro α -méthylstyrène : un suivi *in situ* de la proportion en produits dismutés a été effectué à partir du moment où la fonction alcoxyamine a complètement disparu du milieu. La Figure 21 donne l'allure de $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps, où g est le pourcentage d'espèces dismutées.

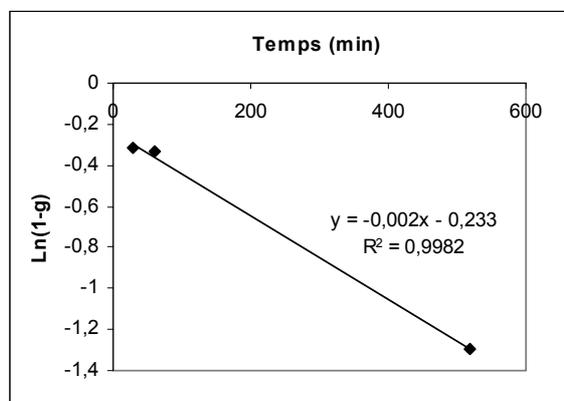


Figure 21 : Suivi de $\text{Ln}(1-g)$ en fonction du temps pour $[\text{PS-SG1}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ dans le 4-chloro α -méthylstyrène

L'équation (XV) est vérifiée. Nous supposons ici que le ratio k_{tc}/k_{td} est identique à celui de l' α -méthylstyrène, hypothèse qui a été controversée pour un dérivé bromé²³ de l' α -méthylstyrène (et même trouvé inférieur). Nous obtenons une valeur de $k_{dis}=3.10^{-4}s^{-1}$ à $120^{\circ}C$, valeur légèrement supérieure à celle de l' α -méthylstyrène. En effet, dû aux nombreuses formes mésomères de ce composé, le radical issu de la décomposition du polymère couplé est plus stable.

Le paragraphe suivant concerne un dérivé non plus sur le cycle mais sur le substituant en α .

c. Etude cinétique avec l'atropate de méthyle

Une étude cinétique similaire aux autres composés a été menée avec l'atropate de méthyle en traçant le logarithme de la proportion de polymères dismutés en fonction du temps.

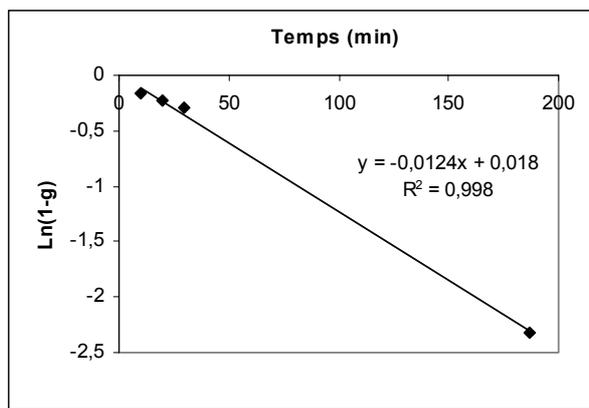


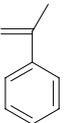
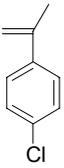
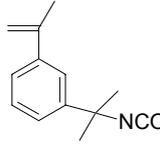
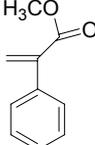
Figure 22 : Suivi de $\ln(1-g)$ en fonction du temps pour $[PS-SG1]=5.10^{-2}mol/L$, $T=120^{\circ}C$, $[atrop]=0,722M$

N'ayant aucune donnée sur le ratio k_{td}/k_{tc} concernant l'atropate de méthyle, il ne nous est pas possible de déterminer rigoureusement k_{dis} . Néanmoins, nous pouvons noter que la pente de la droite égale à $\frac{2k_{td}k_{dis}}{(k_{tc}+k_{td})}$, est 10 fois plus importante qu'en présence d' α -méthylstyrène, signe soit d'une constante de dissociation plus forte, soit d'un rapport k_{tc}/k_{td} plus faible. Si on suppose que ce dernier est le même que l' α -méthylstyrène, on obtient $k_{dis}=1,825.10^{-3}s^{-1}$, valeur quasiment 9 supérieure à l' α -méthylstyrène et intermédiaire entre les systèmes PS/TEMPO ($k_{dis}=1.10^{-3}s^{-1}$) et PS-SG1 ($k_{dis}=3,5.10^{-3}s^{-1}$).

d. Conclusions

La comparaison de nos 4 composés a nécessité d'utiliser la même méthode, celle qui consiste à mesurer k_{dis} dans le milieu de réaction. Le tableau suivant compare les valeurs de k_{dis} ainsi obtenues à 120°C en supposant de manière conditionnelle le ratio k_{td}/k_{tc} identique à toutes les espèces.

Tableau 9 : Comparaison de k_{dis} pour les différents dérivés de l' α -méthylstyrène

	α -méthylstyrène	4-chloro α -méthylstyrène	TMI	Atropate de méthyle
				
$k_{dis} (s^{-1})$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Ces différences dans les valeurs de k_{dis} peuvent s'expliquer par la stabilité du radical tertiaire issu de l'addition de ces molécules sur un radical polystyryle. En effet, plus ce dernier présente une stabilité, meilleure sera la dissociation dont il est issu.

Nous pouvons noter que les valeurs de k_{dis} calculées sont plus faibles que ceux des systèmes classiques de NMP : PS/TEMPO ($k_{dis}=1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) et PS-SG1 ($k_{dis}=3,5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).

4. Influence des paramètres extérieurs

a. Influence de la température

Nous avons commencé notre étude en essayant de trouver les conditions adéquates pour obtenir un maximum de chaînes recombinées et minimiser la réaction réversible à savoir la division des chaînes. Compte tenu de leur énergie d'activation (une recombinaison quelconque est de l'ordre de 15kJ alors qu'une réaction de dissociation est de l'ordre de 120kJ), une baisse de température devrait favoriser le couplage des chaînes par rapport à leur dissociation. La Figure 23 donne la vitesse de disparition de la macroalcoxyamine vs temps pour des températures comprises entre 90 et 120°C. Nous notons que cette dernière augmente avec la température. En revanche, nous avons trouvé globalement des efficacités de couplage plus faibles à des températures inférieures à 120°C.

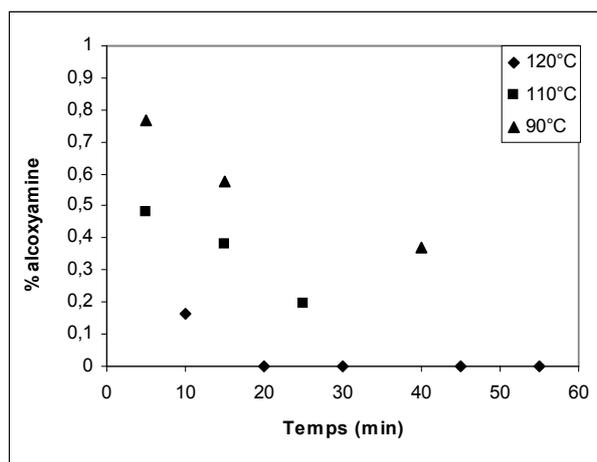


Figure 23 : Suivi de la disparition de la macroalcoxyamine initiale par RMN¹H pour différentes températures, $[PS-SG1]=5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Par ailleurs, à basse température (80°C), il est plus aisé d'observer un ralentissement du couplage dû à l'accumulation *in situ* du nitroxyde. Sur la Figure 24, nous remarquons qu'au-delà de 2h20, les masses molaires stagnent avec un pourcentage de PS-SG1 restant dans le milieu de l'ordre de 30%.

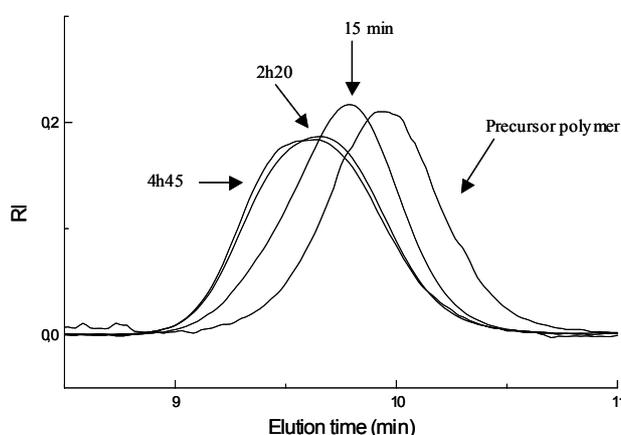


Figure 24 : Superposition des chromatogrammes de la macroalcoxyamine précurseur et des produits à différents temps de réaction, $T=80^\circ\text{C}$, $[PS-SG1]=5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

b. Influence de la concentration en polystyrène

Une série d'expériences a été réalisée pour plusieurs concentrations en macroalcoxyamine initiale PS-SG1 dans l' α -méthylstyrène. Sur la Figure 25, nous observons que plus le milieu est concentré en PS-SG1, plus la disparition de l'alcoxyamine est lente.

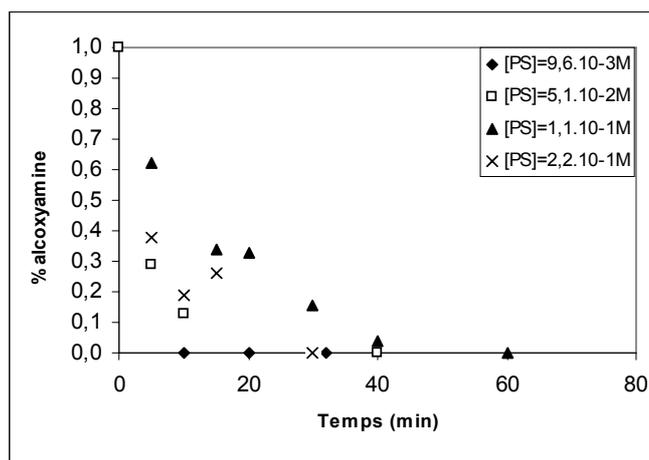


Figure 25 : Suivi de la disparition en macroalcoxyamine de départ par RMN¹H pour différentes concentrations en PS-SG1, T=120°C

Plus le milieu est dilué, plus les radicaux polystyryles issus de la décomposition de l'alcoxyamine initiale auront l'opportunité d'ajouter des unités α -méthylstyrène, d'où une vitesse de disparition de cette dernière plus rapide dans ce cas.

Etant donné qu'il s'agit dans notre processus d'une réaction de recombinaison entre radicaux, l'efficacité de cette dernière devrait dépendre de la diffusion des chaînes et par conséquent de leur concentration dans le milieu. Ainsi, moins le milieu contient des chaînes polymères, meilleur en sera la mobilité des radicaux et de ce fait, le couplage devrait être favorisé. La courbe suivante retrace les efficacités de couplage obtenues par déconvolution des chromatogrammes CES pour différentes concentrations en macroalcoxyamines.

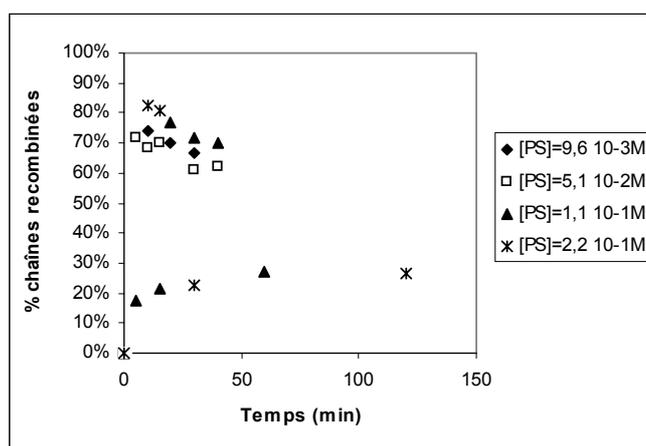


Figure 26 : Suivi de la proportion de chaînes recombinaisonnées dans l' α -méthylstyrène en fonction du temps, T=120°C

La Figure 26 ne révèle pas de tendance particulière ; les efficacités de couplage maximale demeurent dans la même gamme de valeurs. L'analyse des courbes par déconvolution est si sensible que cela ne nous permet pas de donner de réelles conclusions quant aux valeurs obtenues.

III. Applications

1. Optimisation du couplage

Dans la partie descriptive précédente, nous avons sans surprise noté qu'à mesure que les radicaux polystyryles incorporent de l' α -méthylstyrène, le nitroxyde libre s'accumule dans le milieu. Cet excès de SG1 déplace alors l'équilibre vers les formes dormantes PS-SG1, d'où une efficacité de couplage non totale –même si ce n'est pas la seule raison comme il a été indiqué auparavant-. En vue de produire des polymères recombines avec une efficacité maximale, nous avons tenté de supprimer le SG1 libre au cours de la réaction. Ce paragraphe est consacré à deux approches pour ôter ce dernier du milieu.

a. **Elimination du SG1 par précipitation**

Une expérience type de couplage a été réalisée à 80°C en diluant un polystyrène terminé par une fonction alcoxyamine dans de l' α -méthylstyrène. Au bout de 4h45, l'évolution des masses atteint un plateau dû à l'excès de SG1 libéré (Tableau 10) avec une proportion d'alcoxyamine restante de 30%. Afin, d'atteindre des efficacités de couplage maximale, nous avons renouvelé l'expérience après avoir précipité l'échantillon dans du méthanol et l'avoir ainsi débarrassé ainsi de tout nitroxyde libre. La réaction fut conduite lors de la seconde étape, à 80°C pendant 3h30. La Figure 27 présente les chromatogrammes de la macroalcoxyamine initiale et du dimère obtenu.

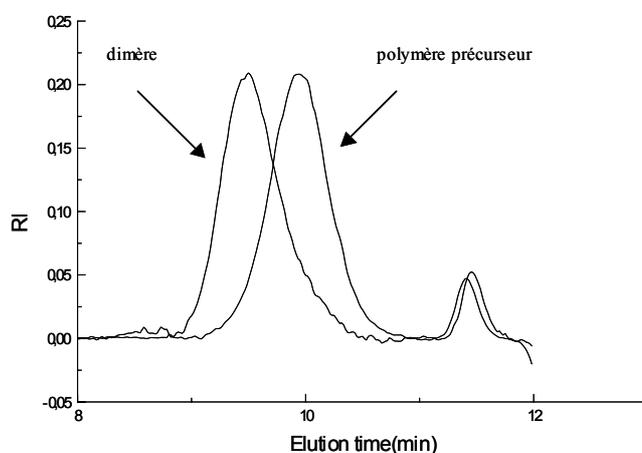


Figure 27 : Superposition des chromatogrammes du macroamorceur et du polymère recombinaison après une étape de précipitation

Les masses molaires correspondantes sont données dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Caractéristiques des polymères obtenus

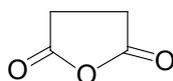
<i>Temps</i>	<i>Mn (g/mol)</i>	<i>Mp (g/mol)</i>	<i>Ip</i>
0	1920	2075	1,19
4h45	2800	3150	1,24
précipitation			
+3h30	3320	4040	1,21

Les masses molaires du dimère (Mn et Mp) approchent pratiquement le double de celles du précurseur et par RMN ^1H , aucune fonction alcoxyamine n'est décelable. Nous pouvons noter que les indices de polymolécularité n'augmentent que très légèrement. L'efficacité de couplage vaut environ **90%**. Cette voie représente donc une excellente méthode pour recombinaison des macroalcoxyamines à base de SG1 et, par là-même pour ôter le nitroxyde des extrémités de chaînes.

b. Elimination du SG1 *in-situ* par ajout d'anhydride succinique

Au début de la période où la PRC a pris son essor, l'équipe de Georges³³ avait remarqué que l'utilisation d'acide camphrosulfonique permettait d'augmenter la vitesse de polymérisation en présence de TEMPO en raison probablement d'une réaction entre ce dernier et l'acide. Il a été souligné de plus dans les thèses antérieures à celle-ci, que l'utilisation d'un grand excès d'anhydride succinique (Schéma 14) provoquait les mêmes conséquences.

Schéma 14 : Structure de l'anhydride succinique



Il nous a donc paru intéressant de tester ce composé afin d'augmenter l'efficacité de recombinaison, mais cette fois-ci, en une seule étape.

Une expérience a été menée à 120°C en mélangeant une macroalcoxyamine PS-SG1 (1750g/mol) à la concentration 5.10^{-2} mol/L dans de l' α -méthylstyrène avec 2,14 équivalents d'anhydride succinique par rapport à la concentration en polystyrène.

³³ Veregin, R.P.N.; Odell, P.G.; Michalak, L.; Georges, M.K. *Macromolecules* **1996**, 29, 4161.

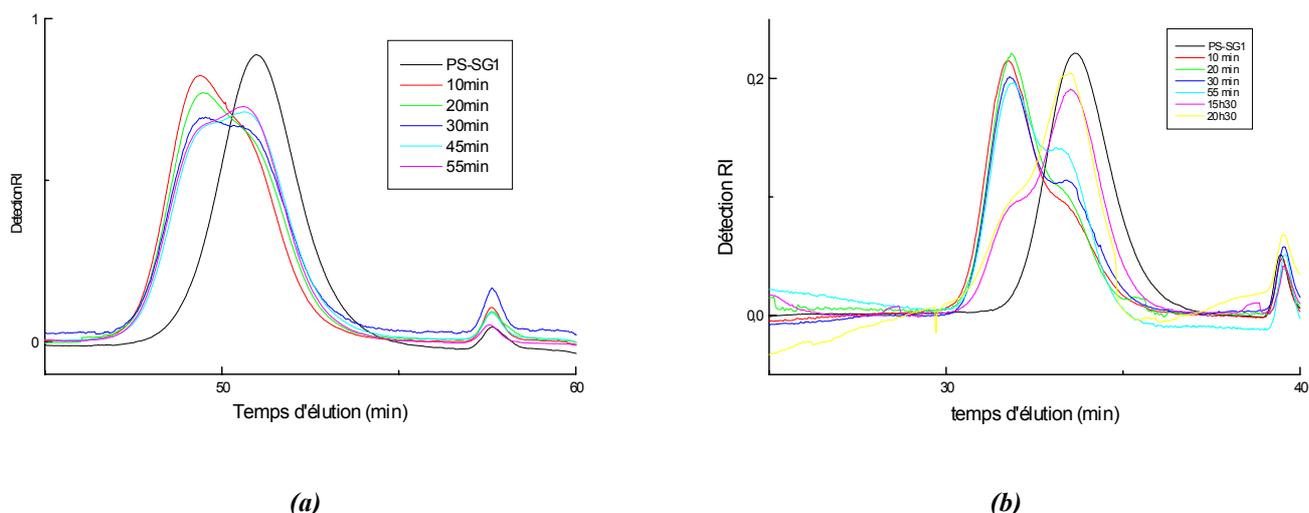


Figure 28 : Superposition des chromatogrammes avec (a) 0 et (b) 2 équivalents d'anhydride succinique

Il est clair que l'ajout de d'anhydride succinique favorise la recombinaison des polystyrènes ; à mesure que le polystyrène se libère sous forme active, le SG1 est neutralisé par l'anhydride succinique. On force ainsi le système à une meilleure recombinaison des radicaux par désactivation instantanée du nitroxyde dans le milieu. Ces expériences ont été renouvelées en augmentant la quantité d'anhydride succinique. Les valeurs des efficacités de recombinaison sont rassemblées sur la figure suivante.

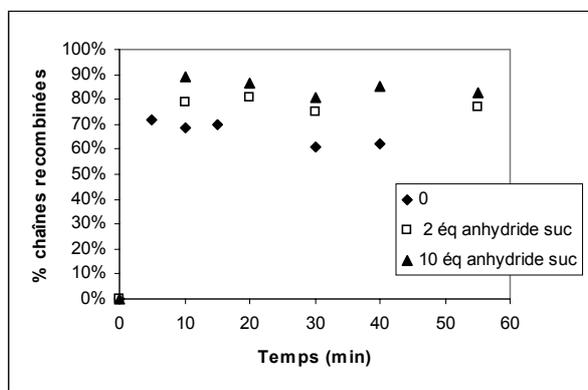


Figure 29 : Proportions de polymères recombines en fonction du temps pour différents équivalents d'anhydride succinique, $[PS-SG1]=5.10^{-2} mol/L$, $T=120^{\circ}C$

La recombinaison est d'autant meilleure (jusqu'à 90%) que la quantité d'anhydride succinique est importante. En 10 minutes, nous pouvons atteindre une efficacité de couplage de l'ordre de 90% avec 10 équivalents d'anhydride succinique. En début de réaction, la recombinaison des polystyrènes est instantanée, il coexiste alors la population recombinaisonnée, les polymères PS-SG1 qui n'ont pas réagi et quelques polymères qui ont commencé à dismuter. Il est possible de suivre la proportion de chaque espèce : la proportion de la population dimère par

déconvolution des spectres CES, celle de la population PS-SG1 par RMN ^1H , et celle issue de la réaction de dismutation par soustraction. Sur la Figure 30, nous observons qu'en début de réaction, la majorité des radicaux polystyryles qui ont réagi sur l' α -méthylstyrène, se couplent de manière réversible. A mesure que l'alcoxyamine se convertit en dimère, les polymères recombinaisonnés meurent par dismutation entre deux cycles de fermeture de la liaison. Nous remarquons alors un palier des chaînes recombinaisonnées, palier d'autant plus long que la proportion d'anhydride succinique est faible.

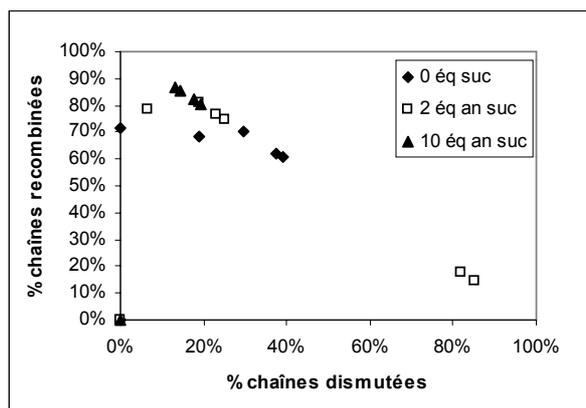


Figure 30 : Suivi de la proportion de chaînes recombinaisonnées en fonction de celles dismutées pour différents équivalents en anhydride succinique

Selon la Figure 30, il semble presque inévitable d'éviter les réactions de dismutations. Les figures suivantes le prouvent encore plus.

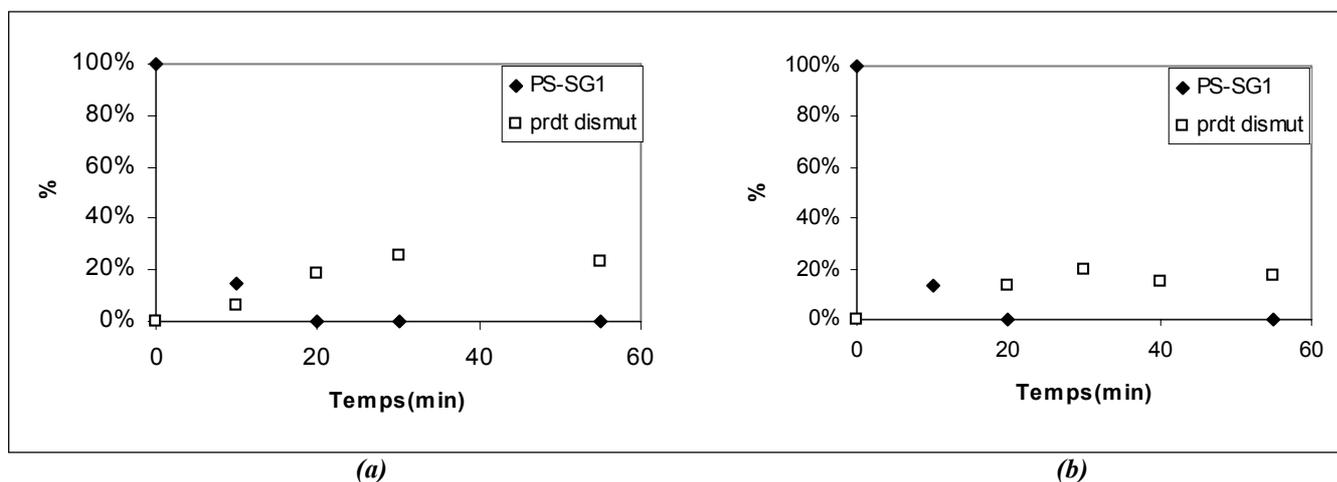


Figure 31 : Suivi des pourcentages de la macroalcoxyamine et des produits dismutés en fonction du temps, avec (a) 2 et (b) 10 équivalents d'anhydride succinique

Ces deux graphes mettent en évidence le fait qu'on ne peut faire réagir complètement tout le polystyrène initial sans qu'il existe des produits issus de la réaction de dismutation. Un compromis est donc à établir par l'expérimentateur entre la quantité d'alcoxyamine qui n'a pas réagi et la proportion de polymères morts par dismutation. Un couplage total ne pourra

donc jamais être réalisé, il restera toujours environ 10% de polymères terminés par une fonction alcoxyamine ou dismutés.

c. Conclusions

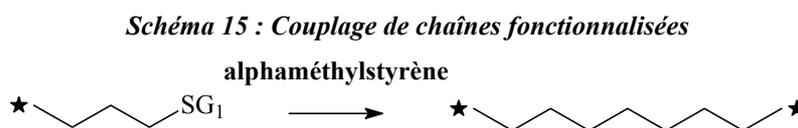
L'ensemble des résultats présentés dans cette partie ont montré que l' α -méthylstyrène est un excellent agent de couplage. Nous avons pu mettre à profit cette caractéristique afin d'obtenir une meilleure efficacité de couplage. Deux méthodes ont été envisagées, l'une en deux étapes par précipitation et l'autre en une étape en ajoutant un élément détruisant le nitroxyde. Ces deux voies permettent d'atteindre des efficacités **maximales de 90%** comparables à d'autres systèmes. En effet, en 2002, Fukuda³⁴ a établi le couplage de polystyrènes synthétisés par ATRP en utilisant un mélange constitué de PS-Br et de Br-PS-Br. Son efficacité de recombinaison n'atteint jamais plus de 91%. Par ailleurs, la stabilité du dimère avec la température pourrait être obtenue par ajout d'acide³⁵.

Le principal intérêt de cette réaction concerne la synthèse de copolymères à blocs par cette voie. Tandis que des études cinétiques ont montré l'impossibilité pour certains monomères à se copolymériser en blocs (PS-PABu par exemple), cette voie offre un intérêt pour de telles architectures : synthèse de copolymères triblocs par couplage de copolymère PABu-PS...

2. Synthèse de polymères difonctionnels

a. Introduction

Sachant qu'il est possible de recombinaison des chaînes de polystyrène à hauteur de 90%, nous avons voulu appliquer cette méthode de couplage à des chaînes fonctionnalisées, pour la synthèse de polymères téléchéliques suivant le Schéma 15 :



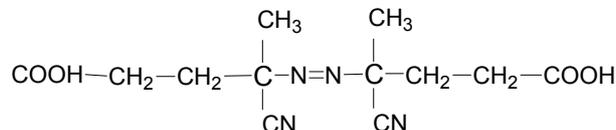
L'équipe de Matyjaszewski avait déjà tenté lors d'une étude préliminaire, la synthèse de macrodiols par ATRP en utilisant des agents de couplage comme l' α -méthylstyrène et le *m*-

³⁴ Yoshikawa, C.; Goto, A.; Fukuda, T. *e-Polymers* **2002**, no 013.

³⁵ Langhals, H.; Fischer, H. *Chem.Ber.* **1978**, *111*, 543.

diisopropyl benzène⁵. Parmi les amorceurs fonctionnalisés, notre choix s'est porté sur l'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 dont la formule est la suivante :

Schéma 16 : Structure de l'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4



b. Synthèse de polystyrène monofonctionné

La première étape a consisté à synthétiser une macroalcoxyamine dotée d'une fonction acide.

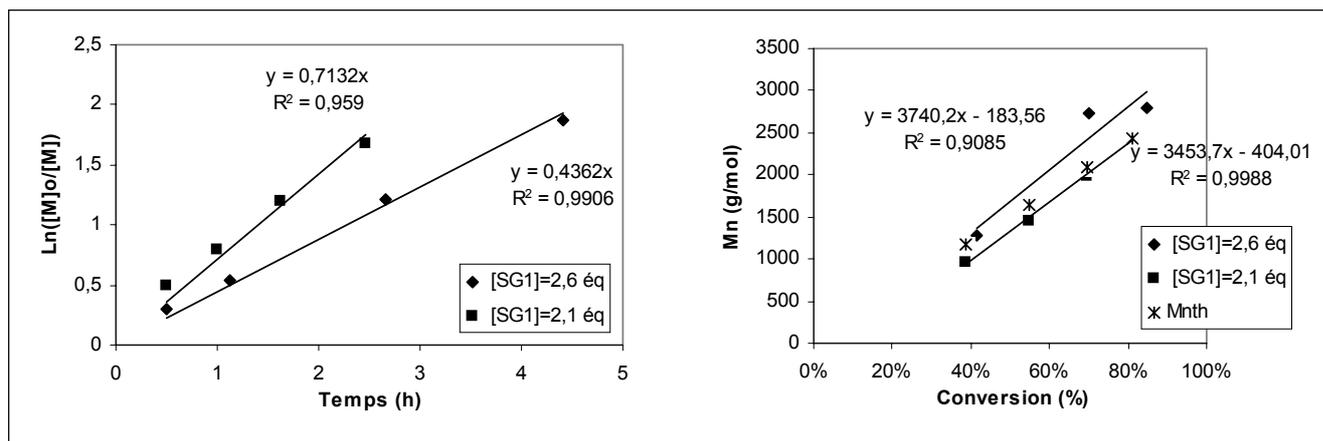
♣ Influence de la concentration en SG1

Deux séries d'expériences de polymérisation du styrène en masse ont été réalisées avec différents excès de SG1 par rapport à l'amorceur. Pour une meilleure solubilité de l'amorceur azo dans le styrène, quelques gouttes de DMF ont été ajoutées au milieu. Le tableau suivant comporte les caractéristiques des deux polymérisations effectuées :

Tableau 11 : Polymérisation du styrène en présence d'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 et de SG1 à 125°C

Expérience	[SG1]/[amorceur]	[amorceur] (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	Mn (g/mol)	Ip
1	2,1	0,151	0,5	39%	960	1,17
			1,0	55%	1460	1,17
			1,6	70%	1990	1,19
2	2,6	0,151	0,5	26%	850	1,10
			1,1	42%	1270	1,11
			2,7	70%	2740	1,10
			4,4	85%	2800	1,24

Nous observons sur la Figure 32 une parfaite linéarité de $\ln([M]_0/[M])$, signe d'une concentration constante en centres actifs. Les masses molaires croissent de plus linéairement avec la conversion avec une distribution étroite de l'ordre de 1,15. Les polymérisations revêtent bien un caractère contrôlé.



(a)

(b)

Figure 32 : Polymérisation du styrène à 125°C en présence d'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 et de SG1, (a) : suivi de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, (b) : suivi des M_n en fonction de la conversion

Nous constatons comme prévu, que la vitesse de polymérisation diminue avec l'augmentation de l'excès de SG1. Pour les deux expériences, les masses molaires mesurées expérimentalement sont proches de celles théoriques. Pour $[SG1]/[amorceur]=2,1$, il existe un parfait accord entre les masses molaires mesurées et celles calculées théoriquement par rapport à la quantité initiale d'amorceur. Nous notons d'autre part, qu'une plus grande proportion en SG1 libre implique une diminution des indices de polymolécularité à 1,1.

♣ Influence de la concentration en amorceur

Deux expériences ont été réalisées avec 2,5 équivalents de SG1, l'une avec une concentration en azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 de 0,15 mol/l et l'autre de 0,027mol/L. Des échantillons de masses molaires bien différentes ont alors été obtenues.

Tableau 12 : Polymérisation du styrène en présence d'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 et de SG1 à 125°C

Expérience	$[SG1]/[amorceur]$	$[amorceur]$ (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M_n (g/mol)	I_p
2	2,6	0,151	0,5	26%	850	1,10
			1,1	42%	1270	1,11
			2,7	70%	2740	1,10
			4,4	85%	2800	1,24
3	2,5	0,027	0,5	20%	2660	1,24
			1,0	38%	5500	1,18
			1,6	51%	7300	1,19

La linéarité du tracé $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps ainsi que celle des masses molaires avec la conversion attestent le caractère contrôlé des polymérisations (Figure 33).

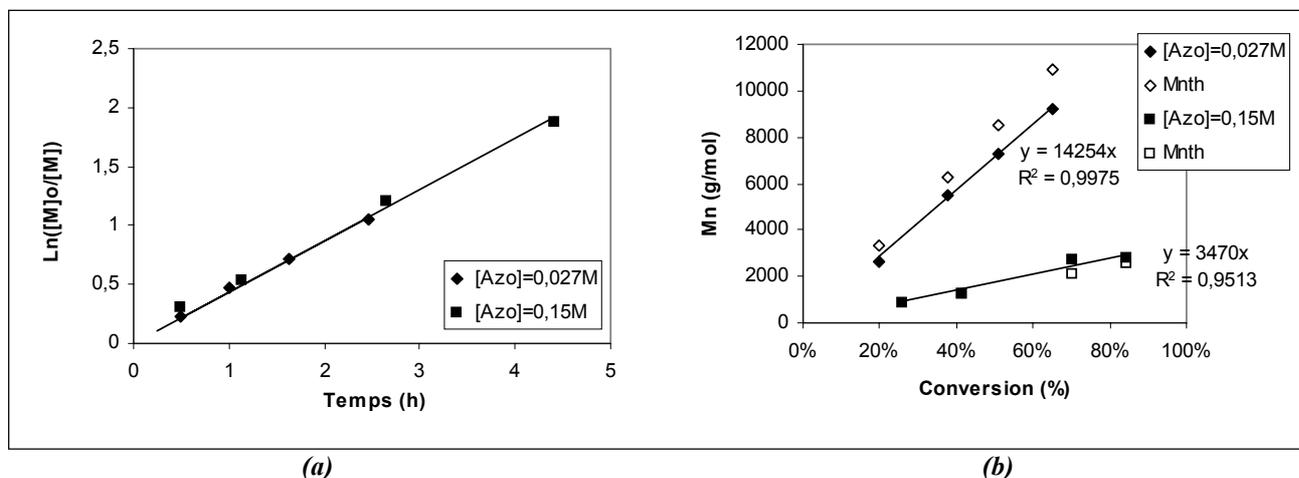


Figure 33 : Polymérisation du styrène à 125°C en présence d'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 et de SG1, (a) : suivi de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps, (b) : suivi des M_n en fonction de la conversion

Le profil cinétique des polymérisations ne dépend pas de la concentration initiale en amorceur : une parfaite concordance entre les droites est observée (Figure 33 a). En ce qui concerne les masses molaires (Figure 33 b), la différence entre celles mesurées et calculées pour l'expérience 3 est attribuable à l'autopolymérisation du styrène, un phénomène qui est observé pour des mêmes temps de polymérisation lors de l'expérience 2, lorsque des masses molaires plus faibles sont visées. Les indices de polymolécularité sont plus faibles lorsque les masses molaires visées le sont.

Conclusions

L'étude réalisée avec un amorceur doté d'une fonction acide a révélé que la polymérisation en sa présence revêt tous les caractères d'une polymérisation contrôlée. Nous avons mis en évidence les paramètres adéquats pour synthétiser de manière définie une macroalcoxyamine α -fonctionnalisée. Des analyses par RMN du proton ont d'ailleurs confirmé la présence en extrémité de chaîne du nitroxyde : le doublet relatif au proton en α du phosphore est visible à 3,3 ppm ainsi que les méthyles et *tert*-butyles de la fonction alcoxyamine à 0,8 et 1,5 ppm. Par spectroscopie infrarouge, nous avons comparé les spectres d'un polystyrène amorcé par l'AIBN avec celui d'un PS amorcé par l'amorceur fonctionnalisé acide. Un élargissement du pic à 1727 cm^{-1} est observé dû à la présence de fonction acide à 1713 cm^{-1} .

c. Synthèse de polystyrène α,ω -difonctionnalisé

Un polystyrène PS-SG1 de masse 2050 g/mol, amorcé par l'azobis(cyano-4 pentanoic acide)-4,4 ([SG1]/[amorceur]=2,2) a été synthétisé jusqu'à 65 % de conversion de la même manière que précédemment. Après précipitation dans le méthanol et séchage, ce polymère est dissout à 120°C dans l' α -méthylstyrène en présence d'anhydride succinique ([anhydride]/[PS]=10 équivalents) et de quelques gouttes de DMF afin d'assurer une meilleure dissolution du PS fonctionnalisé. Des prélèvements dans le temps ont été effectués pour suivre l'évolution des masses molaires par CES. Une recombinaison optimale des radicaux est obtenue au bout de 5 min (Figure 34).

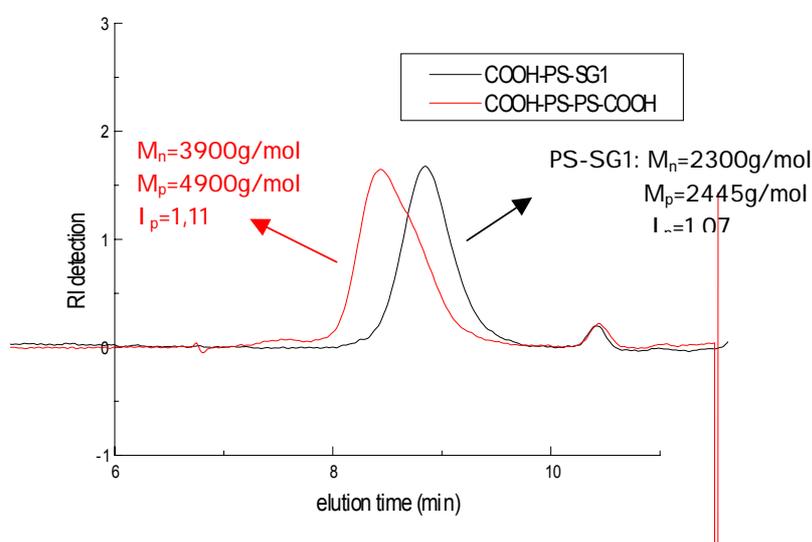


Figure 34 : Superposition des chromatogrammes du PS-SG1 précurseur et du prélèvement à 5 min de réaction en présence d' α -méthylstyrène et d'anhydride succinique

Par la suite, une décroissance des masses molaires dans le temps a été observée. Par déconvolution des chromatogrammes, une efficacité maximale de couplage de 72% a été obtenue. Le couplage des chaînes est moins performant que le cas des chaînes non-fonctionnalisées pour des raisons que nous expliquons mal. Par RMN¹H, la disparition de la fonction alcoxyamine est observée ; le milieu se colore d'ailleurs en orangé. Par spectroscopie infra-rouge, l'aire du pic relatif aux fonctions acides (1713 cm⁻¹) a changé de forme car elle ne contient plus les fonctions phosphonates de l'alcoxyamine.

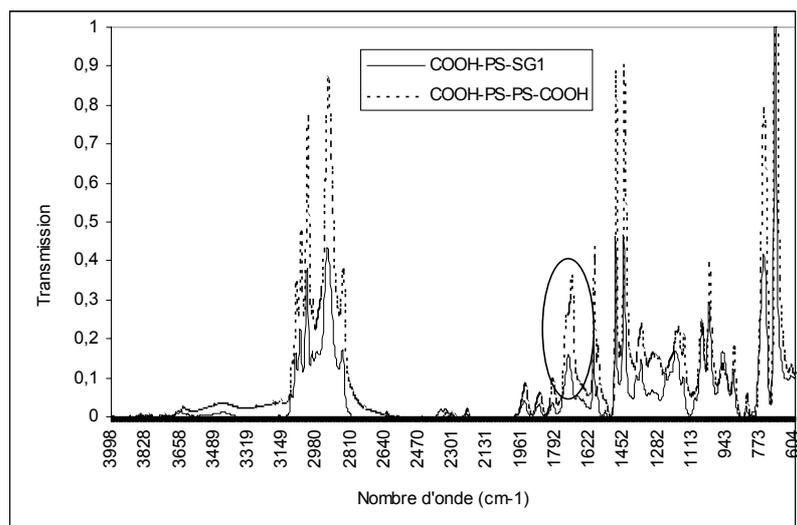


Figure 35 : Superposition des spectres IR du PS-SG1 précurseur et du prélèvement à 5 min de réaction en présence d' α -méthylstyrène et d'anhydride succinique

Ainsi, nous avons pu synthétiser des polymères α,ω -difonctionnalisés acide. La méthode de couplage de polymère à l'aide d' α -méthylstyrène est donc applicable à la synthèse de polymère téléchélique. Cette étude peut s'élargir par la suite à d'autres fonctions telles amines, alcools, ... à partir du moment où une synthèse bien définie du précurseur le permet.

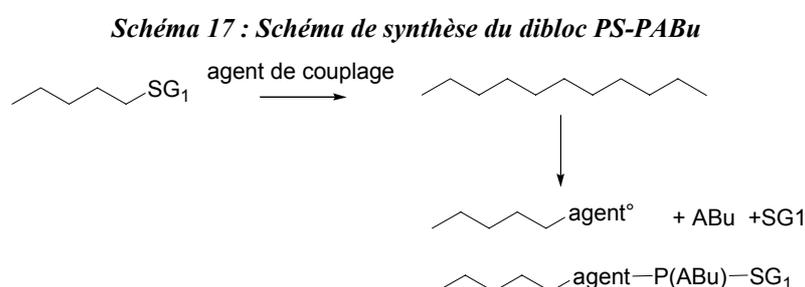
3. Synthèse de PS-*b*-PABu

a. Introduction

Compte tenu des propriétés bien particulières de couplage réversible des dérivés de l' α -méthylstyrène, il nous a semblé judicieux de les mettre à profit en vue de la synthèse de copolymères à bloc de type PS-*b*-P(*n*-Abu) bien définis. En effet, la polymérisation d'un tel polymère dibloc par la voie nitroxyde et en particulier avec le SG1 aboutit à un amorçage non total des chaînes de polystyrène³⁶, dû à une forte vitesse de propagation de l'acrylate d'alkyle par rapport à l'amorçage croisé du bloc poly(acrylate de *n*-butyle) pour un radical polystyryle. La réaction d'amorçage croisé est encore plus défavorisée par la présence de nitroxyde sur le polystyrène initial.

³⁶ Robin, S.; Gnanou, Y. in « *Controlled/Living Radical Polymerization* », ACS Symp. Series 768, K. Matyjaszewski Ed. 2000, 334.

Le schéma suivant retrace les étapes de la synthèse envisagée avec les agents de couplage auxquels nous nous sommes intéressés dans cette étude. Le mélange d'une macroalcoxyamine à un agent de couplage a abouti à un polymère couplé (Schéma 17). Les conditions opératoires ont été optimisées ainsi qu'il a été décrit dans le paragraphe précédent. Après précipitation dans le méthanol et séchage, ce polymère est introduit dans de l'acrylate de *n*-butyle en présence de SG1. Sous l'effet de la température (120°C), le polymère recombiné se divise en deux parties identiques capables d'amorcer l'acrylate de *n*-butyle. Comme l'unité terminale du polystyrène est « spectateur » vis-à-vis du nitroxyde du milieu (car terminé par un radical agent°), l'amorçage croisé devrait être favorisé. Cette synthèse originale produirait alors des copolymères diblocs de masses molaires contrôlées.



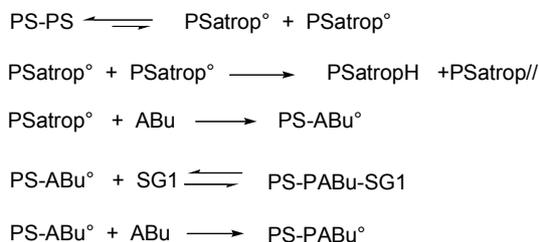
b. Résultats

Une première expérience a consisté à dissoudre à 120°C un polymère issu de la recombinaison en présence d' α -méthylstyrène mais, sans excès de SG1 lors de la seconde étape. En 10 minutes, la plupart des chaînes voient leur masses molaires fortement augmenter. En parallèle, la même expérience mais sans polymère, nous a permis de suivre l'auto-amorçage de l'acrylate de *n*-butyle à 120°C : en 10 min, l'auto-crétion de chaînes est négligeable, ce qui nous permet d'affirmer que les chaînes couplées sont à l'origine de l'augmentation des masses molaires observée et sont donc capables d'amorcer l'acrylate de *n*-butyle.

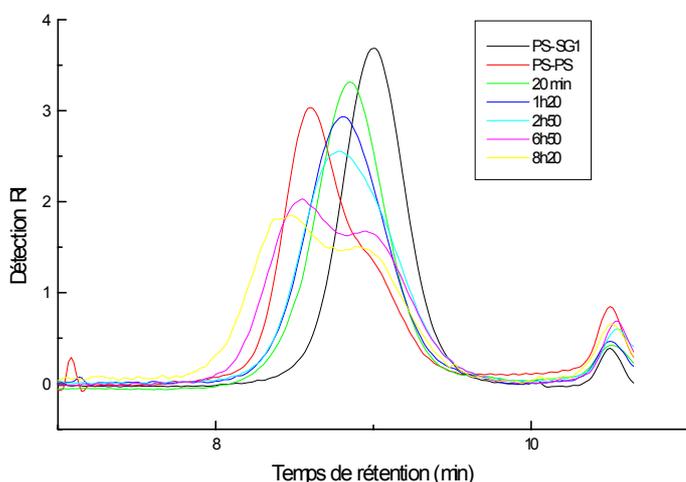
Par la suite, une autre expérience a été réalisée en introduisant un polymère recombiné à 73 % et issu d'un couplage avec l'atropate de méthyle, dans l'acrylate de *n*-butyle en présence de SG1 à 120°C : les proportions sont telles qu'il existe un nitroxyde pour un radical issu de la scission. Le Schéma 18 donne les différentes opportunités qu'a le radical PSatrop° issu de la scission du polymère couplé. Dans la littérature, aucune donnée sur la réactivité de ce radical

vis-à-vis de l'acrylate de *n*-butyle n'a été trouvée. Lussi³⁷ a étudié les rapports de réactivité de ce radical vis-à-vis de l'acrylate de méthyle ($r_{atrop} = k_{patrop-atrop} / k_{patrop-A-M} = 1$ à 60°C).

Schéma 18 : Réactions mises en jeu lors de la synthèse de PS-P(Abu)



Des prélèvements ont été effectués dans le temps afin de suivre par gravimétrie la conversion en acrylate de *n*-butyle et par CES, l'évolution des masses molaires.



Temps	Conversion en acrylate
20 min	4%
1h20	12%
2h50	20%
6h50	40%
8h20	42%

Figure 36 : Superposition des chromatogrammes et conversions en acrylate de *n*-butyle correspondantes

Sur la Figure 36, nous observons la recombinaison du précurseur PS-SG1 après une étape dans l'atropate de méthyle : l'épaule détectable est le signe de la présence de chaînes dismutées puisque par RMN¹H, aucune fonction alcoxyamine n'est visible. Au bout de 20 min de réaction dans l'acrylate, la plupart des chaînes voient leur masse molaire dédoublée : elles sont sous la forme soit PS-ABu-SG1 (très peu d'unités *n*-ABu car 4% de conversion), soit dismutée. En 2h50, une partie des chaînes croissent, alors que d'autres stagnent au même temps de rétention que celui des chaînes dismutées. Jusqu'à 8h20 de réaction, une population croît lentement avec un épaulement (17%) dans les faibles masses correspondant à des chaînes mortes par dismutation.

³⁷ Lussi, H. *Makromolekulare Chemie* **1967**, 103, 62.

La Figure 37 retrace l'allure globale des masses molaires avec la conversion en acrylate de *n*-butyle : après scission des chaînes couplées, leur croissance est linéaire.

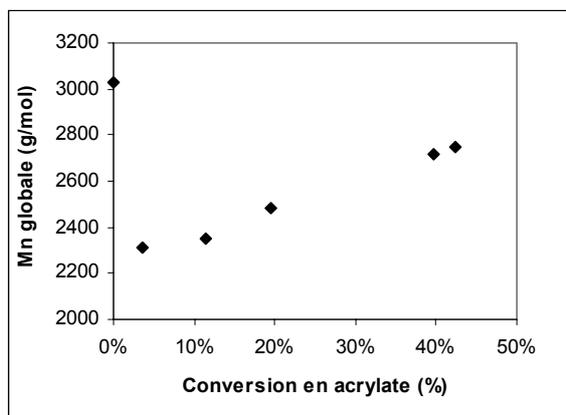


Figure 37 : Suivi des masses molaires globales en fonction de la conversion en acrylate de *n*-butyle

Par RMN¹H, la présence d'unités acrylate est clairement visible (Figure 38), ainsi que celle de fonction alcoxyamine en bout de chaîne.

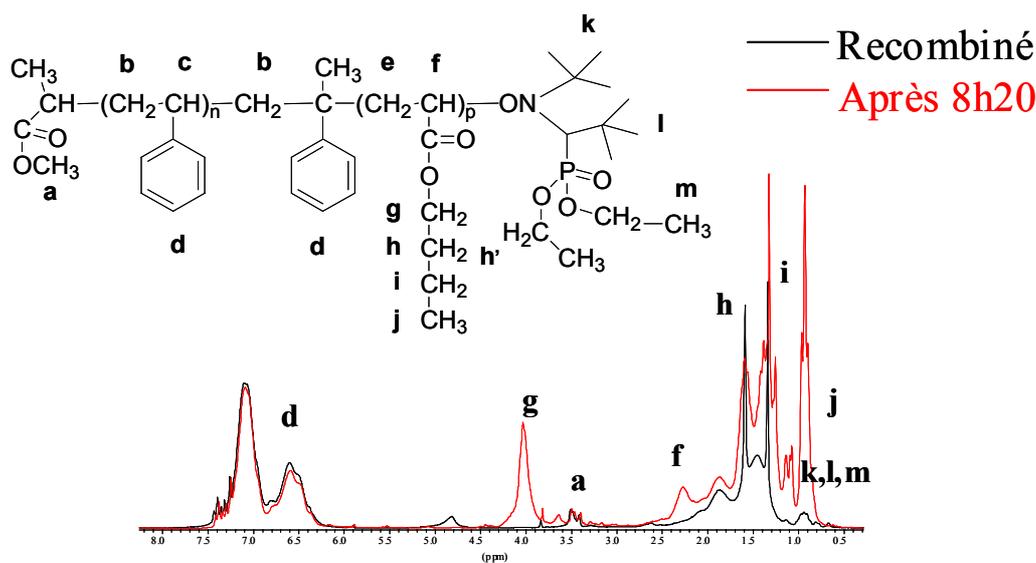


Figure 38 : Superposition des spectres RMN du proton du polymère recombinaisonné (noir) et de celui du prélèvement à 8h20 (rouge)

c. Conclusions

Lors de cette étude, nous avons montré que nous étions capables de synthétiser des copolymères à bloc PS-*b*-P(*n*-Abu) par la voie envisagée du Schéma 17. Cependant, les échantillons sont pollués par une proportion non négligeable de chaînes dismutées, créées lors de la recombinaison des polystyrènes et lors de la seconde étape. Ce travail préliminaire est prometteur puisqu'il montre la faisabilité d'une telle synthèse.

Conclusion

Nous avons débuté notre étude du couplage d'une macroalcoxyamine dans l' α -méthylstyrène de manière descriptive. Les radicaux issus de la dissociation de la macroalcoxyamine se recombinaient avec une grande efficacité, après addition d'une unité α -méthylstyrène. A notre surprise, ce couplage s'est révélé réversible, mettant ainsi en évidence un équilibre entre des formes recombinaisonnées et actives. Nous avons ensuite élargi notre travail à d'autres dérivés de l' α -méthylstyrène aussi bien sur le noyau aromatique que sur le groupe en α afin d'obtenir des efficacités de couplage plus élevées. L'atropate de méthyle s'est ainsi révélé le plus intéressant des « agents de couplage » dans le sens où le ratio temps/efficacité de couplage est le plus avantageux : en 10 minutes, nous avons été capables de coupler de l'ordre de 90% des chaînes. Nous nous sommes ensuite intéressés aux mécanismes mis en jeu et avons montré par une méthode originale la nature même de l'espèce couplée. Une analyse cinétique nous a enfin permis de déterminer les constantes de dissociation associée à chaque système. Après avoir mis en évidence les paramètres expérimentaux importants permettant de favoriser cette réaction de couplage, nous avons décrit deux méthodes d'optimisation à une et deux étapes pour atteindre une efficacité de couplage de l'ordre de 90%. Une autre application d'une telle recombinaison de chaînes polymères a consisté en la synthèse de polymères α,ω -difonctionnels, par un groupe acide par exemple. Une telle fonctionnalisation sans être totale est satisfaisante et peut être étendue à d'autres fonctions. Une deuxième application de ce couplage a été de mettre à profit la réversibilité de la liaison entre deux unités α -méthylstyrène. Une étude préliminaire a permis de montrer la faisabilité de la synthèse de copolymères à bloc de type PS-*b*-PABu.

Cette étude sur le couplage réversible de PS-SG1 pourrait s'appliquer à d'autres macroalcoxyamines du type PABu-SG1.

Enfin, le point important à souligner dans ce travail est sans aucun doute la réversibilité de la recombinaison entre deux unités α -méthylstyrène. Cet échange entre des formes recombinaisonnées, voire dormantes, et des espèces radicalaires suggère la possibilité d'une polymérisation « vivante »/contrôlée en présence d' α -méthylstyrène. De ce fait, le chapitre suivant aborde une notion nouvelle de « copolymérisation statistique vivante » en présence d' α -méthylstyrène.

***CHAPITRE IV : COPOLYMERISATION EN
PRESENCE d' α -METHYLSTYRENE ET DE SES
DERIVES***

I.	Copolymérisation en présence d'α-méthylstyrène	152
1.	<i>Introduction</i>	152
2.	<i>Cas du styrène</i>	154
a.	Mise en évidence de l'effet de l' α -méthylstyrène	154
b.	Influence de la concentration en α -méthylstyrène	159
c.	Influence de la concentration en AIBN	162
d.	Influence de la température	164
e.	Conclusions	166
3.	<i>Cas de l'acrylate de n-butyle</i>	167
a.	Introduction	167
b.	Influence de la température	167
c.	Influence de la concentration en α -méthylstyrène	169
d.	Influence de la concentration en AIBN	171
e.	Conclusions	172
4.	<i>Cas du méthacrylate de méthyle</i>	173
a.	Introduction	173
b.	Influence de la concentration en α -méthylstyrène	176
c.	Influence de la concentration en AIBN	178
d.	Influence de la température	180
e.	Piégeage des radicaux dans l'ionol	182
f.	Conclusions	183
5.	<i>Synthèse de copolymères à blocs à partir de P(MMA-co-AMS)</i>	183
a.	Extension de chaînes par du MMA	183
b.	Extension de chaîne par du styrène	186
c.	Extension de chaîne par de l'acrylate de n-butyle	188
d.	Conclusions	189
6.	<i>Conclusions</i>	190
II.	Copolymérisation en présence des dérivés de l'α-méthylstyrène	192
1.	<i>Copolymérisation avec des dérivés sur le noyau aromatique</i>	192
2.	<i>Copolymérisation avec l'atropate de méthyle</i>	195
a.	Introduction	195
b.	Polymérisation du méthacrylate de méthyle	196
c.	Polymérisation de l'acrylate de n-butyle	200
d.	Conclusions	202

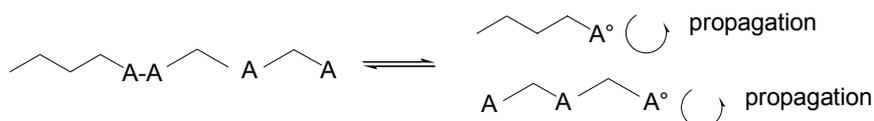
Introduction

Les résultats du chapitre précédent ont souligné la fragilité de la liaison issue de la recombinaison de deux unités α -méthylstyrène et sa réversibilité. Ces deux unités s'organisent sous forme quinoïde et sont à la base d'un équilibre entre une espèce dormante sous forme recombinaisonnée et une espèce active capable de propager. Ces observations nous ont donc incités à tester l'aptitude de cette molécule, l' α -méthylstyrène, à contrôler une polymérisation radicalaire. L' α -méthylstyrène serait-il susceptible d'apporter un caractère « vivant »/contrôlé à une polymérisation par un mécanisme de recombinaison/dissociation réversible interne à la chaîne polymère ? voilà une question à laquelle nous essaierons de répondre tout au long de ce chapitre. Dans cet objectif, nous avons entrepris une étude de la copolymérisation de monomères classiques en présence d' α -méthylstyrène afin d'établir les conditions adéquates d'un possible contrôle. La seconde partie de ce chapitre s'intéresse aux dérivés de l' α -méthylstyrène ; nous verrons qu'en particulier l'atropate de méthyle se comporte différemment des autres et se révèle un agent de contrôle très prometteur.

I. Copolymérisation en présence d' α -méthylstyrène

1. Introduction

Il est maintenant bien établi qu'une forme quinoïde due à la recombinaison de deux radicaux α -méthylstyryles est à l'origine d'une espèce instable. Envisageons la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec un monomère quelconque au delà de sa température plafond ; les motifs se répartiront en fonction des rapports de réactivité. Si le radical issu de ce monomère à température plafond élevée est lent à s'ajouter sur son comonomère, et qu'il est de plus prompt à se recombinaisonner de manière réversible –c'est à dire à protéger le radical en croissance sous une forme dormante-, il y a là une nouvelle voie de contrôle des polymérisations radicalaires. Le schéma suivant pourrait retracer le fonctionnement des copolymérisations en présence de ce composé.

Schéma 1 : Equilibre de contrôle envisagé lors des copolymérisations (A=motif α -méthylstyrène)


C'est dans ce contexte que nous avons tenté, dans ce quatrième chapitre, de vérifier la faisabilité du mécanisme décrit par le Schéma 1 lors d'une copolymérisation en présence d' α -méthylstyrène pour une température supérieure à sa température plafond (61°C).

Il est à préciser cependant que quelques études ont déjà été réalisées sur les copolymérisations en présence d' α -méthylstyrène. Lowry¹ a été le premier en 1960 à établir les équations théoriques de composition impliquant ce monomère en présence d'un monomère quelconque à haute température plafond -équations qui furent reprises par Wittmer² et O'Driscoll³ pour décrire les vitesses de polymérisation-. Il a différencié les cas de dépropagation selon la nature des motifs pénultièmes et antépénultièmes du radical en croissance (Schéma 2) et leur a attribué des équations relativement complexes.

Schéma 2 : Différents cas de dépropagation décrits par Lowry (A= α -méthylstyrène)

Modèle terminal	Cas 1	Cas 2

Le cas 2 a souvent été décrit comme celui correspondant aux copolymérisations avec un unique monomère dépropageant. L'équation de composition du cas 2 est alors donnée par l'expression suivante :

Equations 1 et 2 : Equation de composition d'un copolymère où le monomère 1 (M_1) s'homopolymérise réversiblement (cas 2 de Lowry) et où le monomère 2 (M_2) possède une température plafond élevée

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + (n[M_1]/[M_2]) - (nK/[M_2])(1-x_1)}{1 + (r_2[M_2]/[M_1])} \quad (I)$$

$$1-x_1 = \frac{n([M_1]+K)+[M_2]}{2nK} \left[\left(\frac{n([M_1]+K)+[M_2]}{2nK} \right)^2 - \frac{[M_1]}{K} \right]^{1/2} \quad (II)$$

avec $K = k_{dp}/k_p$ constante d'équilibre de dépropagation, r_i rapport de réactivité du monomère i , $[M_i]$ concentration du monomère i . Ces équations nous serviront dans la suite de ce chapitre.

¹ Lowry, G.G. *J. Polym. Sci.* **1960**, 42, 463.

² Wittmer, P. *Makromol. Chem.* **1967**, 103, 188.

³ O'Driscoll, K.F.; Dickson, J.R. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1968**, A(2) 3, 449.

Récemment, Davis⁴ s'est intéressé en particulier à la vitesse de propagation globale ($T < 50^\circ\text{C}$) de la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène, en comparant les différents modèles de Lowry avec des mesures effectuées par PLP.

Du fait de la complexité de toutes ces expressions, les études cinétiques décrites dans ce chapitre sont relativement descriptives dans le sens où nous n'avons pas essayé d'établir des expressions théoriques retraçant les vitesses de polymérisation ou la composition théorique du copolymère.

2. Cas du styrène

a. Mise en évidence de l'effet de l' α -méthylstyrène

J.P.Fischer⁵ a établi en 1972 les rapports de réactivité entre le styrène et l' α -méthylstyrène pour des températures comprises entre 60 et 150°C. Grâce aux équations de Wittmer², il a obtenu les résultats suivants à 120°C :

$$r_{\text{AMS}} = k_{p,\text{AMS}}/k_{\text{AMS-S}} = 0,5$$

$$r_{\text{S}} = k_{p,\text{S}}/k_{\text{S-AMS}} = 1,15$$

Les copolymères ainsi synthétisés ont ainsi tendance à posséder quelques unités d' α -méthylstyrène insérées parmi des blocs de polystyrène.

Une première expérience a consisté à montrer l'impact de l' α -méthylstyrène sur la polymérisation du styrène. Pour ce faire, deux expériences de polymérisation du styrène ont été réalisées à dilution égale (50% volumique/styrène) l'une dans l' α -méthylstyrène et l'autre dans le *tert*-butylbenzène (solvant inerte vis-à-vis des radicaux du milieu). La température est fixée à 120°C afin de favoriser la recombinaison réversible des radicaux α -méthylstyryles et de nous situer au-delà de la température plafond de l' α -méthylstyrène (61°C). A 120°C, le temps de $\frac{1}{2}$ vie de l'amorceur (AIBN) est d'environ 1 min. Des prélèvements sont effectués dans le temps afin de suivre la conversion par gravimétrie et les masses molaires par CES. La figure suivante retrace l'évolution de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour ces deux expériences.

⁴ Kukulj, D.; Davis, T.P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5668.

⁵ Fischer, J.P. *Makromol.Chem.* **1972**, *155*, 211.

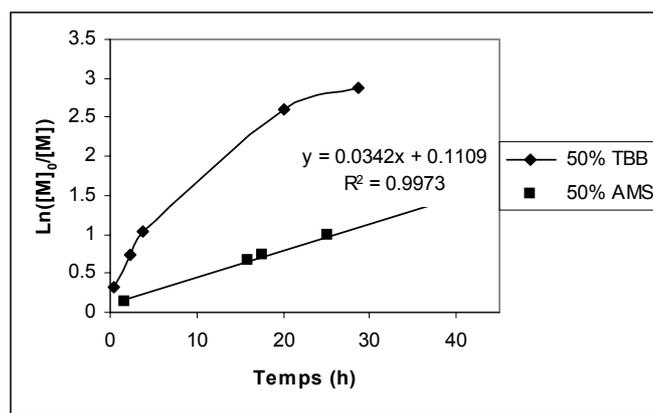


Figure 1 : Tracé de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour une dilution de moitié en volume dans le *tert*-butylbenzène (TBB) et dans l'α-méthylstyrène (AMS), $[AIBN]=0,0088M$, $T=120^\circ C$

Dans le cas de l'expérience dans le *tert*-butylbenzène, la vitesse de polymérisation élevée initialement s'incurve, puis le système meurt progressivement par des réactions de terminaison irréversibles. En revanche, pour l'expérience dans l'α-méthylstyrène, la concentration en radicaux reste constante jusqu'à 40h de réaction (évolution de $\ln([M]_0/[M])$ vs temps linéaire). La présence d'α-méthylstyrène entraîne de plus une forte diminution de la vitesse de polymérisation par rapport à la première expérience (environ 3,5 fois plus lent).

Dans ces deux expériences, nous avons déterminé la constante globale de propagation k_p . Dans le cas de la copolymérisation AMS/styrène, la valeur de $\langle k_p \rangle$ a été calculée avec les équations de Lowry (cas 2) décrites par Davis⁴ et utilisées avec les valeurs suivantes, $K=k_{dp}/k_p=35$ ⁶, $k_{p,S}=2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ⁷, $k_{p,AMS}=9,66\cdot 10^2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ⁵. Elles tiennent compte des rapports de réactivité entre le styrène et l'AMS et de l'effet de dépropagation liée à l'utilisation de l'AMS. Nous trouvons les valeurs suivantes :

$$k_{p,sty} = 2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \text{ dans le } \textit{tert}\text{-butylbenzène}$$

$$\langle k_p \rangle = 1700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \text{ dans l'AMS}$$

Ces valeurs sont relativement proches. De ce fait, la baisse de la vitesse de propagation observée est donc due à une décroissance de la concentration en radicaux causée par la présence de l'α-méthylstyrène et non due à la dilution induite ou à l'effet de dépropagation. Sachant que la quantité d'AIBN est identique pour les deux polymérisations et qu'il en est de même pour la production de radicaux issus de l'autopolymérisation thermique du styrène (on

⁶ Mc Cormick, H.W. *J.Polym.Sci.* **1957**, 25, 111.

⁷ 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.

suppose que l' α -méthylstyrène ne forme aucun complexe de Diels Alder qui amorcerait la polymérisation du styrène, puisque aucune donnée n'a été trouvée à ce sujet ; il est donc totalement justifié de considérer que les deux systèmes sont identiques quant à la production thermique de radicaux), seules les réactions de terminaison diffèrent entre les deux systèmes. Ainsi, l' α -méthylstyrène est bien responsable de la diminution des radicaux dans le milieu par un piégeage réversible.

Les graphes suivants donnent l'allure des masses molaires et des indices de polymolécularité avec la conversion globale (α -méthylstyrène + styrène) du système.

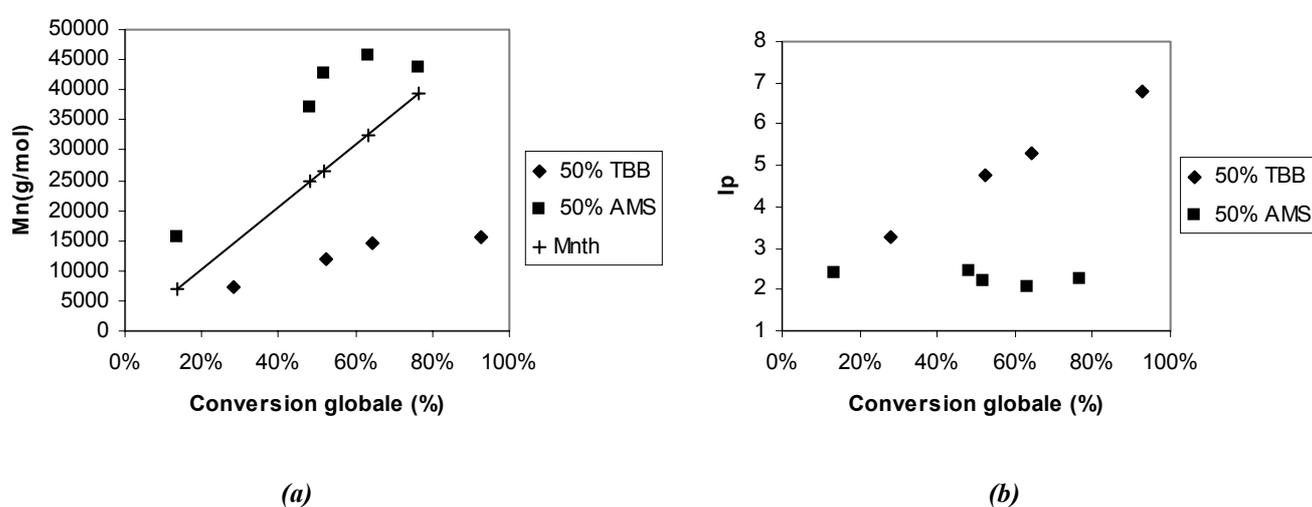


Figure 2 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}]=0,0088\text{M}$, pour une dilution de moitié en volume dans le *tert*-butylbenzène (TBB) et dans l' α -méthylstyrène (AMS)

Dans l' α -méthylstyrène, les masses molaires croissent linéairement avec la conversion et ce jusqu'à 25h de réaction (60% de conversion, 45 000g/mol) alors que dans le *tert*-butylbenzène, les chaînes démontrent à peu près la même masse molaire indépendante de la conversion. Au-delà de 60% de conversion dans l' α -méthylstyrène, les masses molaires arrêtent leur croissance : il se peut que le milieu ne contienne presque plus que du styrène. En revanche, on peut noter qu'au delà de ce seuil, la conversion globale continue d'augmenter de 63 à 77%. Au lieu d'une polymérisation avec des blocs de polystyrène séparés de quelques unités α -méthylstyrène, il se peut qu'il n'y ait plus matière à un mécanisme de recombinaison/dissociation/croissance par défaut d' α -méthylstyrène. Une masse molaire théorique a été calculée (Tableau 1) en considérant actifs tous les radicaux issus de l'AIBN (on ne tient pas compte du facteur d'efficacité de l'amorceur). Ainsi, l'allure du rapport

Mn_{th}/Mn_{exp} en fonction du temps est plus à prendre en compte que la valeur en elle-même de ce rapport.

Tableau 1 : Caractéristiques des copolymères obtenus pour la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène à 50% volumique (ou 46,8% molaire), $T=120^{\circ}C$, $[AIBN]=0,0088M$

Temps (h)	Conversion globale (%)^(a)	Mn_{th}/Mn_{exp}	% AMS^(b)	T_g ($^{\circ}C$)^(c)
1,7	14%	0,45	32%	111,5
16	48%	0,66		
17,5	52%	0,62	29%	123
25,2	63%	0,71		
40	77%	0,91	33%	113,3

^(a): mesurée par gravimétrie, ^(b): proportion molaire d' α -méthylstyrène dans le copolymère mesurée par RMN¹H (Annexe 1), ^(c): température de transition vitreuse du copolymère mesurée par DSC

Aux premières heures de la polymérisation, le rapport Mn_{th}/Mn_{exp} est faible puis augmente avec le temps de polymérisation. Une bonne partie des radicaux issus de l'AIBN sont piégés en début de réaction ; puis, pour des temps plus longs, la polymérisation thermique du styrène crée suffisamment de radicaux pour que le rapport Mn_{th}/Mn_{exp} en ressente les conséquences.

Dans le Tableau 1, nous avons déterminé le taux d'incorporation d' α -méthylstyrène dans le copolymère, mesuré par RMN du proton. De l'ordre de 30%, il ne semble pas évoluer dans le temps. Pour comparaison, l'utilisation de l'équation de Wittmer² (équations I et II) munies des valeurs des rapports de réactivité de Fischer⁵ et de la constante de dépropagation $K=35$ déterminée par McCormick⁶, donne une incorporation en α -méthylstyrène de 32,2% à $120^{\circ}C$. Nos résultats expérimentaux s'accordent donc bien avec les équations théoriques et les données cinétiques déterminées auparavant. Pour vérifier de manière complémentaire la présence d' α -méthylstyrène dans le copolymère, la température de transition vitreuse du matériau synthétisé a été mesurée par Differential Scanning Calorimetry (DSC). Sachant qu'un poly(α -méthylstyrène) et un PS possèdent une T_g de l'ordre de $177^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$ respectivement, les températures obtenues sont cohérentes avec la proportion d' α -méthylstyrène dans le copolymère.

La Figure 2 (b) retrace l'évolution des indices de polymolécularité avec la conversion globale. Dans l' α -méthylstyrène, ils gardent une valeur constante égale à 2 et ce jusqu'à 80% de conversion alors que dans le *tert*-butylbenzène, ils augmentent continûment jusqu'à 7.

Toutes ces observations préliminaires sur la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène à 120°C nous amènent ainsi à mettre en évidence :

- la linéarité de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps,
- une baisse de la concentration en radicaux dans le milieu indépendante de la dilution induite par l' α -méthylstyrène,
- la croissance quasi linéaire des masses molaires avec la conversion jusqu'à 60%,
- des indices de polymolécularité inférieurs à ceux déterminés dans une simple dilution dans le *tert*-butylbenzène et de l'ordre de 2,
- l'incorporation d' α -méthylstyrène dans le copolymère.

L' α -méthylstyrène revêt donc les caractéristiques d'un agent « temporisateur » de la polymérisation du styrène. Sans parler de polymérisation « vivante », force est de constater qu'une partie des réactions de terminaison causant la mort des radicaux a pu être évitée. Mais nous reviendrons sur ces termes dans la suite de ce chapitre. Comme nous l'avions supputé dans l'introduction, un mécanisme de dissociation/recombinaison peut justifier de telles observations. Jusqu'alors, aucun des travaux impliquant l' α -méthylstyrène en tant que comonomère du styrène n'avait détecté un tel phénomène^{3,5,8,9}. Davis¹⁰ a montré en 1998 que l'homopolymérisation de l' α -méthylstyrène à 50°C induisait un fort taux de chaînes transférées compte tenu de la faible valeur de la constante de propagation. Il s'est appuyé sur cette observation pour affirmer que les masses molaires des échantillons issus de la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène peuvent être définies par ces réactions de transfert de l' α -méthylstyrène¹¹. D'autres auteurs, tel Rizzardo^{12,13}, ont montré la faisabilité d'un « contrôle » des masses molaires en présence d'un macromonomère ω -insaturé comme des PMMA, issus par exemple d'une réaction de transfert. Mais la probabilité d'un tel phénomène avec l' α -méthylstyrène est faible puisqu'aucune chaîne insaturée à son extrémité n'a été détectée.

⁸ Rudin, A.; Chiang, S.S.M. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1974**, *12*, 2235.

⁹ Kang, B.K.; O'Driscoll, K.F. *Macromolecules* **1974**, *7*, 886.

¹⁰ Kukulj, D.; Davis, T.P.; Gilbert, R.G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 994.

¹¹ Barner-Kowollik, C.; Davis, T.P. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 255.

¹² Kstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C.L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5381.

¹³ Cacioli, P.; Hawthorne, D.G.; Laslett, R.L.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1986**, *A23(7)*, 839.

Par la suite, nous avons envisagé l'étude de l'influence des différents paramètres intervenant dans cette « copolymérisation pseudo-vivante ».

b. Influence de la concentration en α -méthylstyrène

A une température (120°C) et une concentration en amorceur ($[AIBN]=0,0088M$) données, des copolymérisations du styrène et de l' α -méthylstyrène ont été effectuées en différentes proportions. Nous noterons f_{AMS} la fraction molaire en α -méthylstyrène dans le milieu.

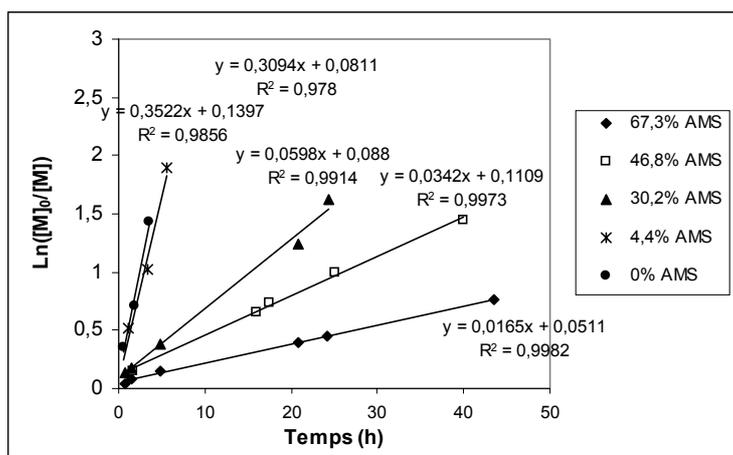


Figure 3 : Tracé de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour différentes dilutions dans l' α -méthylstyrène, $[AIBN]=0,0088M$, $T=120^\circ\text{C}$

La cinétique de copolymérisation est ralentie par l'ajout d' α -méthylstyrène dans des proportions d'autant plus marquées que la dilution dans ce solvant est importante. Non seulement ce phénomène s'explique par l'effet de dilution induite mais, comme l'a montré la comparaison précédente avec le *tert*-butylbenzène, la nature même de l'AMS influe sur les vitesses de réaction. Ce composé n'est pas un simple inhibiteur de polymérisation mais un piège à radicaux réversible et efficace de la polymérisation. Ce faisant, il joue le rôle d'agent de contrôle de la polymérisation car il diminue la probabilité de terminaison. On peut aussi observer que la variation de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps est linéaire sur de très longues périodes en présence d' α -méthylstyrène.

Sachant que les pentes des graphes de la Figure 3 sont égales à $\langle k_p \rangle [P^\circ]$, la concentration en radicaux conditionnée par la proportion d' α -méthylstyrène peut être suivie par l'étude de ces pentes. La figure suivante retrace l'évolution de celles-ci en fonction de la composition initiale en α -méthylstyrène (f_{ams}).

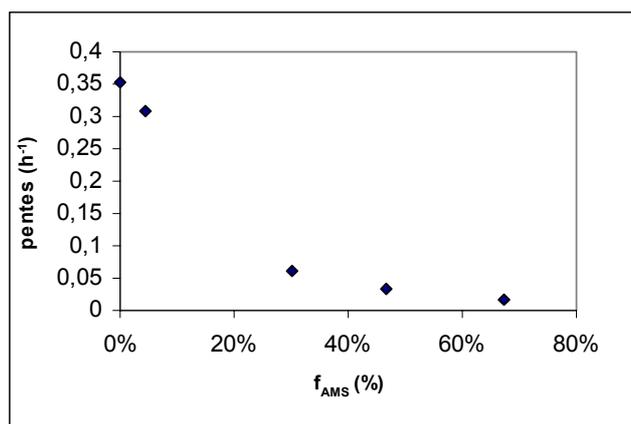


Figure 4 : Tracé des pentes cinétiques en fonction de la proportion molaire en α -méthylstyrène, $[AIBN]=0,0088M$, $T=120^{\circ}C$

On peut remarquer qu'il est nécessaire d'ajouter une quantité importante d' α -méthylstyrène ($f_{AMS} \geq 30\%$) pour observer une baisse notable de la concentration en radicaux.

L'évolution des masses molaires en nombre et en masse est retracée sur les figures suivantes :

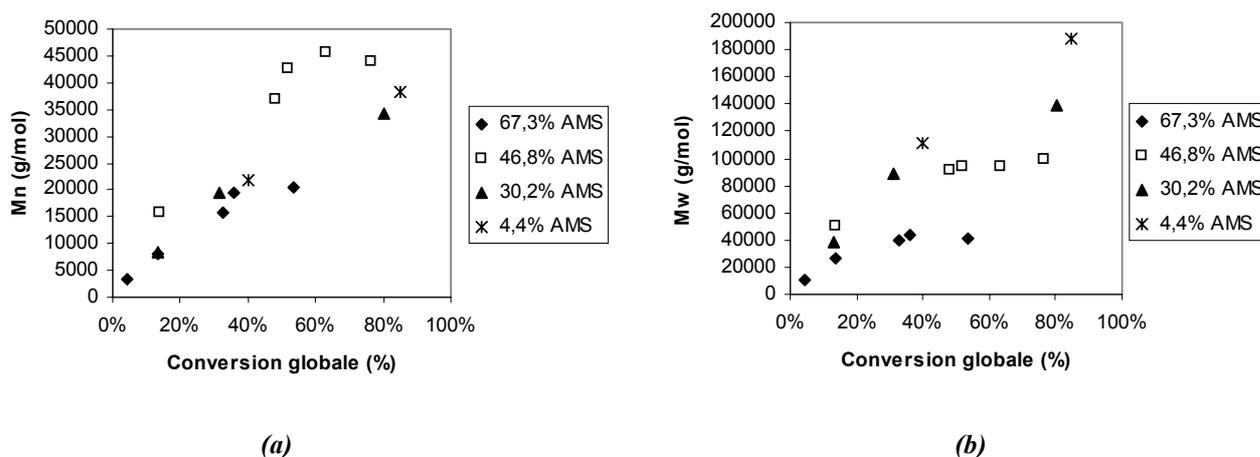


Figure 5 : Suivis des masses molaires en nombre (a) et en masse (b) en fonction de la conversion globale pour différentes dilutions dans l' α -méthylstyrène, $[AIBN]=0,0088M$, $T=120^{\circ}C$

Une comparaison a été effectuée entre l'évolution des masses molaires en nombre et en masse. En effet, M_w donne une estimation de la composition du polymère en masse et sur-représente les grandes masses alors que M_n prend en compte de manière excessive les petites masses.

D'une manière globale, les masses molaires en masse diminuent avec la quantité initiale d' α -méthylstyrène, ce qui est moins évident pour celles en nombre. Pour une proportion en α -méthylstyrène de 4,4 ou 30,2%, les indices de polymolécularité sont quasiment identiques et de l'ordre de 4-5 (Figure 6). En revanche, pour des proportions en α -méthylstyrène supérieures, les indices de polymolécularité diminuent à 2.

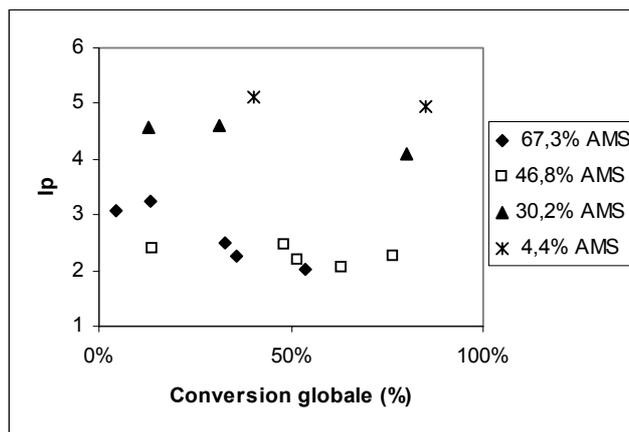


Figure 6 : Suivi des indices de polymolécularité en fonction de la conversion globale pour différentes dilutions dans l' α -méthylstyrène, $[AIBN]=0,0088M$, $T=120^{\circ}C$

Il en ressort que la proportion initiale en α -méthylstyrène conditionne la taille des chaînes (Figure 5 (b)) ainsi que les I_p .

La figure suivante donne un exemple de l'allure croissante des masses molaires. Nous pouvons noter qu'en début de polymérisation, la répartition des chaînes n'est pas homogène.

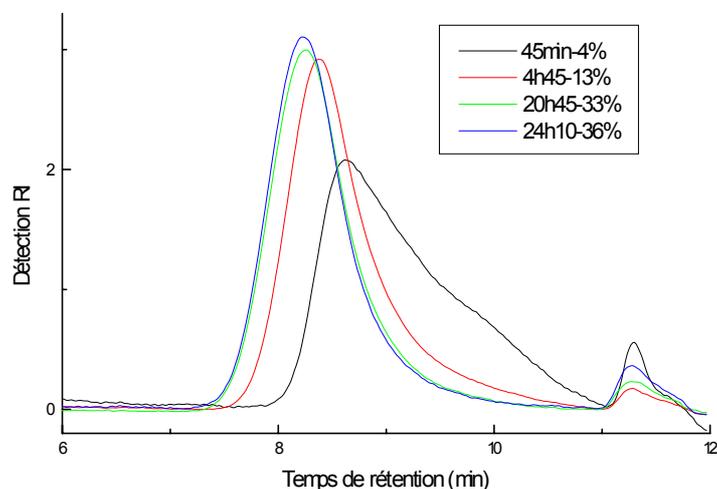


Figure 7 : Superposition des chromatogrammes issus de l'expérience à 67,3% d' α -méthylstyrène, $[AIBN]=0,0088M$, $T=120^{\circ}C$

Dans la littérature, O'Driscoll⁹ et al. ont observé qu'entre 60 et 100°C et pour une conversion en polymère inférieure à 5%, les chaînes polymères issues de la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène voient leur masses molaires diminuer en fonction de l'alimentation en α -méthylstyrène ; ils ont montré par des simulations que ce phénomène est dû essentiellement

à l'augmentation logarithmique de k_t , constante globale de terminaison, en fonction de la fraction molaire initiale en α -méthylstyrène et non à un effet direct de dépropagation. Ils ont aussi démontré par des simulations que, malgré les polémiques à ce sujet, le transfert de chaîne à l' α -méthylstyrène ne peut être responsable de la baisse des masses molaires avec la fraction molaire en α -méthylstyrène. C'est sur cette dernière affirmation que plus récemment, Kowollik et Davis¹¹ ont tenté d'utiliser l' α -méthylstyrène comme un agent de transfert en le copolymérisant avec le styrène. Par des simulations sur le logiciel PREDICI, ils ont montré que les masses molaires en masse dépendent fortement de la quantité d' α -méthylstyrène, mais nous pouvons être sceptiques quant à leur modèle cinétique puisqu'aucune comparaison expérimentale n'a été effectuée.

Nos résultats sont donc bien en accord avec les données de la littérature, seulement notre interprétation basée sur une « copolymérisation radicalaire pseudo-vivante » en montre l'originalité.

c. Influence de la concentration en AIBN

Nous avons comparé des copolymérisations pour différentes concentrations en AIBN en fixant la température à 120°C et la fraction molaire en α -méthylstyrène à 46,8%.

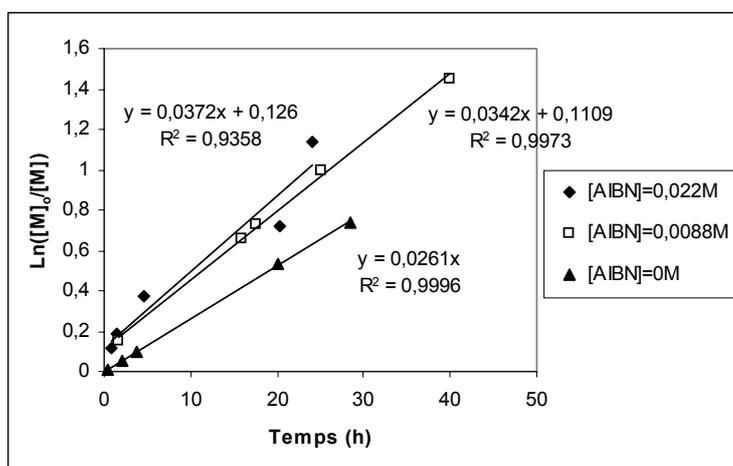


Figure 8 : Tracé de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour différentes concentrations en AIBN, $f_{AMS}=46,8\%$, $T=120^\circ\text{C}$

Sur la Figure 8, l'expérience effectuée sans AIBN (styrène+ α -méthylstyrène seuls) traduit la production thermique de radicaux avec la contribution additionnelle de l'amorçage par des radicaux AMS issus d'une scission d'une liaison AMS-AMS. Cette expérience est comparée sur la figure suivante avec une polymérisation thermique pure du styrène diluée dans un même volume de *tert*-butylbenzène.

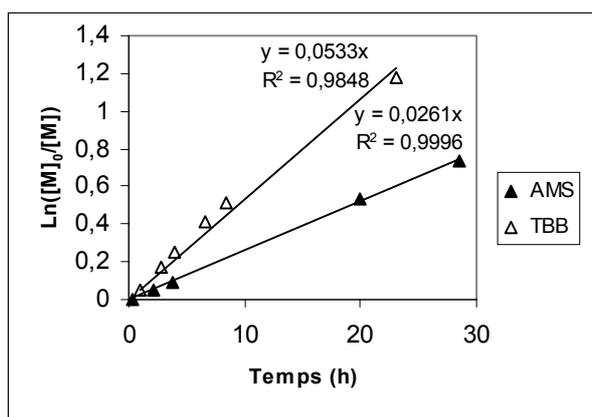


Figure 9 : Suivi de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour une dilution à 46,8% molaire dans l' α -méthylstyrène (AMS) et dans le *tert*-butylbenzène (TBB), $[AIBN]=0M$, $T=120^\circ\text{C}$

Le piégeage des radicaux est si important dans l' α -méthylstyrène que la pente de la courbe $\text{Ln}([M]_0/[M])$ vs temps s'avère plus faible que celle observée dans le *tert*-butylbenzène.

D'après la Figure 8, en présence d'AIBN, la cinétique se décompose en deux étapes :

-la première d'environ 1h30 où la production de radicaux est importante. L'AIBN se décompose (1 min) et les radicaux propagent en incorporant de l' α -méthylstyrène dans les chaînes ; le système de contrôle se constitue,

-après un changement initial de courbure, les chaînes ont fortement tendance à se recombiner d'autant plus qu'elles sont courtes. La courbe de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ est linéaire en fonction du temps et le système s'entretient ou s'autorégule jusqu'à 40h de polymérisation. La pente de ces droites diffèrent alors selon la concentration initiale en amorceur. En effet, elle représente :

-la production thermique de radicaux

-la formation de radicaux α -méthylstyrène issus de produits de recombinaison qui seront d'autant plus nombreux que la concentration initiale en AIBN est élevée.

Il est alors logique de constater que la pente de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps, et donc les vitesses de polymérisation, augmentent avec la concentration en AIBN (de 0,026 à 0,037 h^{-1}).

Nous pourrions apparenter l'existence de ces deux périodes à « un effet radical persistant ». Seulement la première étape est particulièrement plus longue que dans le cas d'une PRC classique de type NMP par exemple.

Sur la figure suivante, nous constatons que les masses molaires sont déterminées par la quantité d'AIBN. Les indices de polymolécularité sont quant à eux de l'ordre de 2-3.

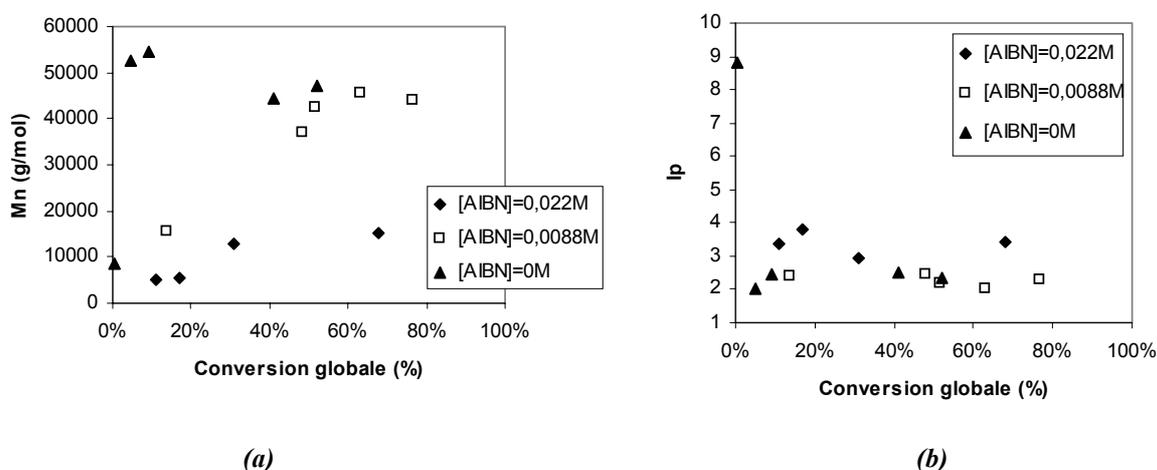


Figure 10 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale pour différentes concentrations en AIBN, $f_{AMS}=46,8\%$, $T=120^{\circ}\text{C}$

Le tableau suivant donne les valeurs du rapport Mn_{th}/Mn_{exp} à différentes concentrations en amorceur. Mn_{th} est calculée en supposant actifs tous les radicaux issus de la décomposition de l'AIBN.

Tableau 2 : Suivis du ratio Mn_{th}/Mn_{exp} pour différentes concentrations en AIBN

$[AIBN]$ (mol/L)	Conv (%)	Mn_{th}/Mn_{exp}	$[AIBN]$ (mol/L)	Conv (%)	Mn_{th}/Mn_{exp}
0,0088M	14%	0,45	0,022M	11%	0,43
	48%	0,66		17%	0,65
	52%	0,62		31%	0,49
	63%	0,71		68%	0,92
	77%	0,91			

Quelle que soit la concentration en AIBN, une perte de moitié des radicaux par rapport à ceux produits par l'AIBN est détectable en début de polymérisation. Puis, la concentration en radicaux augmente continûment avec la conversion par création thermique due au styrène.

d. Influence de la température

Deux expériences ont été menées à 80 et 120°C en gardant constantes les quantités d'AIBN ($8,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L) et d' α -méthylstyrène (46,8%). La figure ci-dessous compare les résultats obtenus.

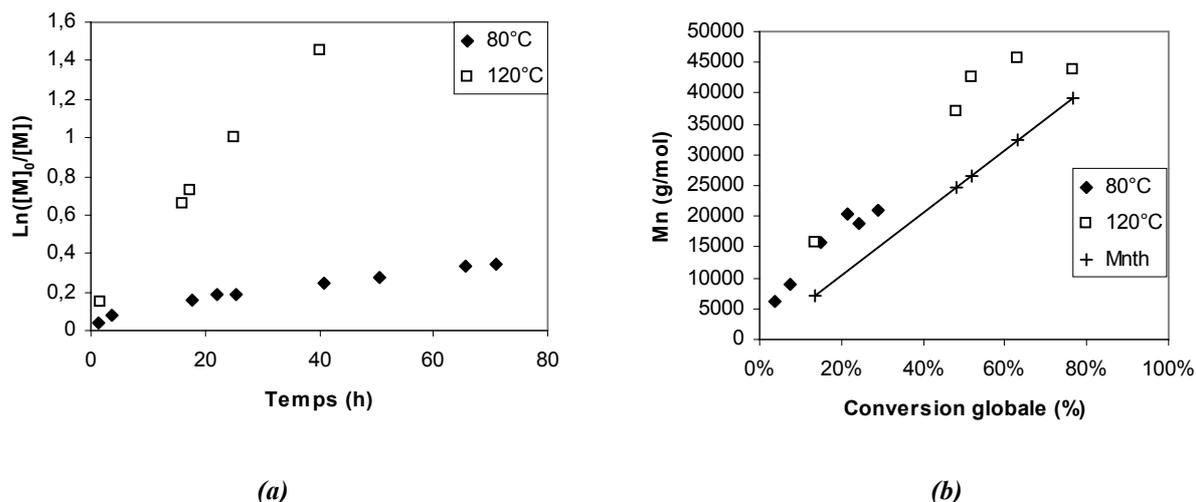


Figure 11 : Tracés de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et des masses molaires versus la conversion globale (b) à 80 et 120°C, $[AIBN]=0,0088M$, $f_{AMS}=46,8\%$

Même si la réaction de dépropagation de l'AMS devient plus favorable avec une hausse de la température, la vitesse globale de polymérisation augmente avec la température. A 80°C, il est plus aisé d'observer un changement de courbure aux alentours de 5h. Le graphe suivant fait ainsi correspondre l'allure cinétique d'une polymérisation à 80°C avec le suivi de la décomposition de l'AIBN en fonction du temps.

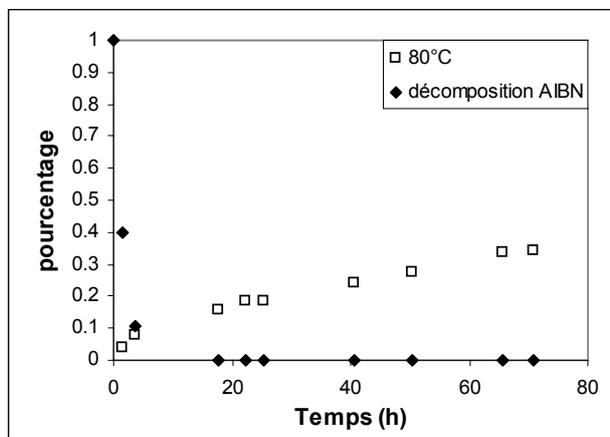


Figure 12 : Suivi de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps et de la décomposition de l'AIBN (%) à 80°C

Le changement de pente de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ vs temps correspond bien à la décomposition complète de l'AIBN.

L'allure des masses molaires quant à elle, ne dépend pas de la température (Figure 11 b) ; en effet, le taux d'incorporation d' α -méthylstyrène dans le copolymère est identique que la polymérisation ait lieu à 80 ou 120°C (Tableau 3).

Tableau 3 : Caractéristiques des copolymères obtenus à 80 et 120°C, $[AIBN]=0,0088M$, $f_{AMS}=46,8\%$

Température de polymérisation (°C)	% AMS ^(a)	T _g (°C) ^(b)
80	30%	120
120	30%	120

^(a): proportion molaire d' α -méthylstyrène dans le copolymère mesurée par RMN¹H (Annexe 1), ^(b): température de transition vitreuse du copolymère mesurée par DSC

La température ne semble pas influencer de manière importante la composition et la température de transition vitreuse du copolymère. D'ailleurs, Davis¹¹ avait mentionné qu'au-delà de 80-90°C, la température avait peu d'effet sur les masses molaires, résultats que nous vérifions ici.

Les deux graphes suivants décrivent les allures des masses molaires à 80 et 120°C.

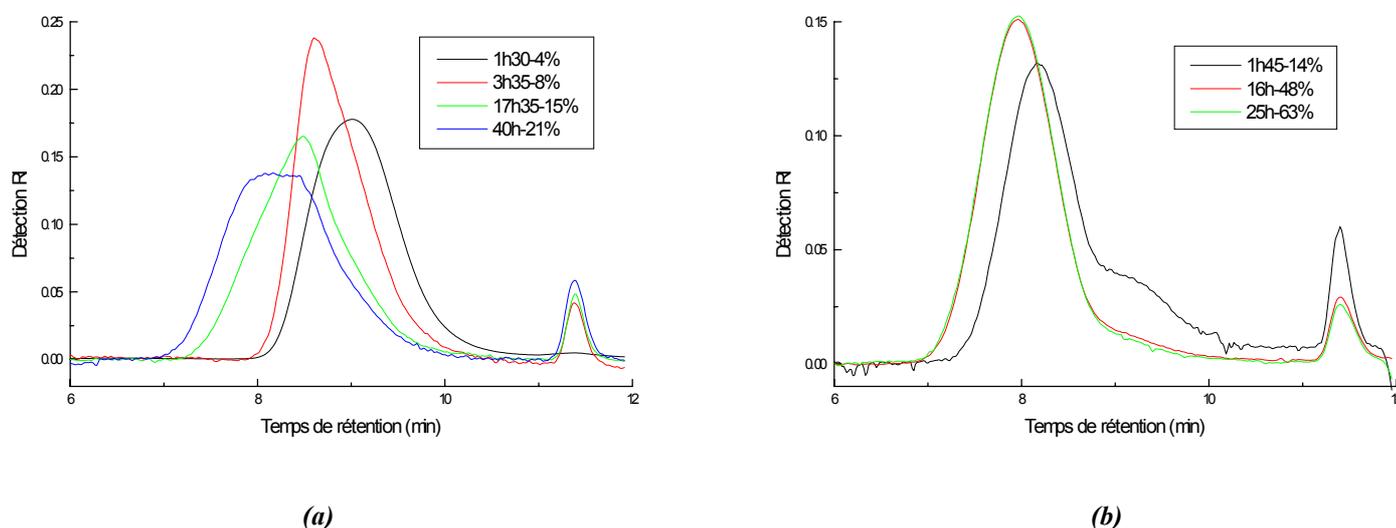


Figure 13 : Superpositions des chromatogrammes issus des expériences à 80 (a) et 120°C (b)

Elles croissent de manière inhomogène et leur enveloppe semble contenir une double population.

e. Conclusions

Lors de la copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène, nous avons montré que l'ajout d' α -méthylstyrène entraîne une diminution de la concentration en radicaux et avons mis en évidence comment le piégeage de ces derniers varie en fonction de la proportion initiale en α -méthylstyrène. Il est nécessaire d'ajouter au moins 46,8% molaire d' α -méthylstyrène pour qu'il agisse effectivement comme un agent contrôleur des masses, et les indices de polymolécularité sont alors plus faibles. Cependant, l'évolution des masses molaires avec la conversion n'est pas homogène. L'existence de plusieurs populations, qui peuvent être mortes montrent alors les limites de ce système.

3. Cas de l'acrylate de *n*-butyle

a. Introduction

Récemment, Penlidis¹⁴ s'est intéressé à la copolymérisation de l'acrylate de butyle avec l' α -méthylstyrène à des températures comprises entre 115 et 140°C. Sans qu'il y soit mentionné un quelconque caractère contrôlé, cette équipe a déterminé les rapports de réactivité relatifs à ces deux monomères à 120°C :

$$r_{\text{AMS}} = k_{p,\text{AMS}}/k_{\text{AMS-ABu}} = 0,022$$

$$r_{\text{ABu}} = k_{p,\text{ABu}}/k_{\text{ABu-AMS}} = 0,166$$

Les copolymères ainsi formés tendent à l'alternance, et ce différemment de ceux issus de la copolymérisation en présence de styrène.

Les paragraphes suivants décrivent l'influence des paramètres expérimentaux sur la copolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (ABu) et de l' α -méthylstyrène (AMS) au delà de sa température plafond.

b. Influence de la température

Une expérience similaire à celle menée dans le styrène a été effectuée en copolymérisant de l'ABu et de l'AMS ($f_{\text{AMS}}=53\%$) à 80 et 120°C avec une concentration en AIBN de 0,007 mol/L.

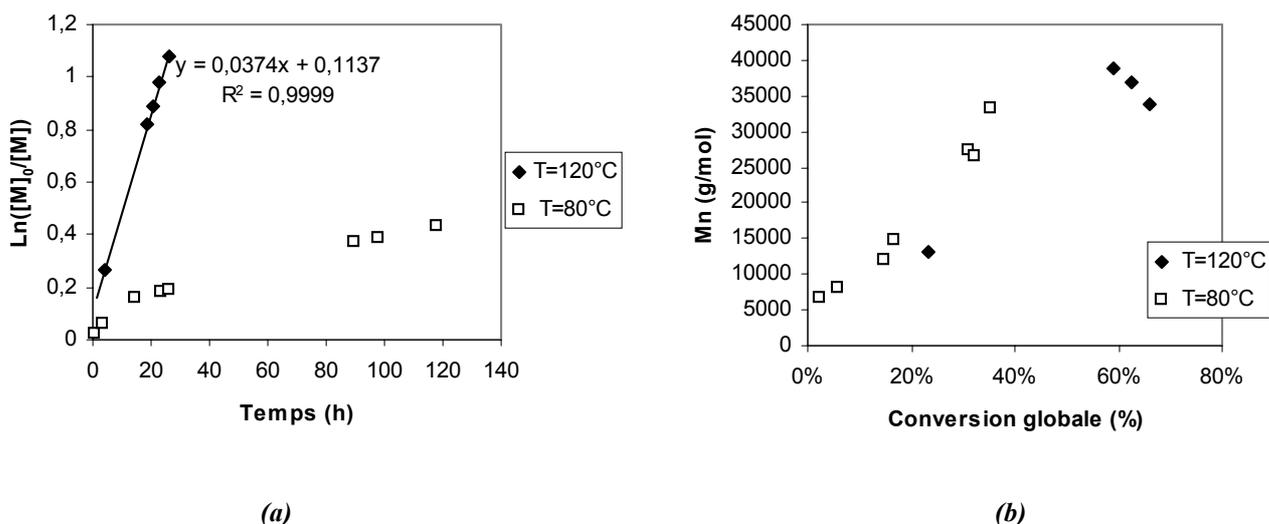


Figure 14 : Tracés de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et des masses molaires avec la conversion globale (b) pour différentes températures, $[AIBN]=0,007 \text{ mol/L}$, $f_{\text{AMS}}=53\%$

¹⁴ McManus, N.T.; Penlidis, A.; Dube, M.A. *Polymer* **2002**, *43*, 1607.

Sur la Figure 14 (a), nous constatons que la vitesse de polymérisation diminue avec la température. A 80°C, il est plus aisé d'observer un changement de courbure identique aux expériences réalisées en présence de styrène. Après une première période plus ou moins rapide où le système de contrôle se constitue, nous observons une concentration constante des radicaux. Quant aux masses molaires (Figure 14 (b)), elles croissent avec la conversion mais moins nettement dans les expériences effectuées à 120°C. Cela se traduit par des distributions beaucoup moins homogènes à 120°C qu'à 80°C. La figure suivante retrace d'ailleurs l'allure des masses molaires à 80°C :

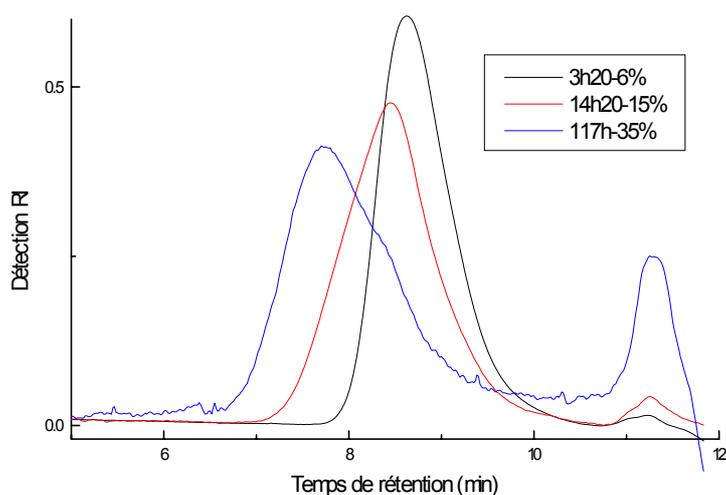


Figure 15 : Superposition des chromatogrammes à 80°C, $[AIBN]=0,007 \text{ mol/}$, $f_{AMS}=53\%$

La copolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle et de l' α -méthylstyrène révèle alors un caractère contrôlé certain. Les indices de polymolécularité gardent cependant des valeurs relativement élevées (entre 1,8 et 3,4).

Il est intéressant de noter que les masses molaires varient selon la température de polymérisation. Néanmoins dans le Tableau 4, nous constatons que l'incorporation d' α -méthylstyrène dépend légèrement de la température, ce qui est différent des résultats concernant le styrène.

Tableau 4 : Caractéristiques des copolymères synthétisés, $[AIBN]=0,007 \text{ mol/}$, $f_{AMS}=53\%$

Température de polymérisation (°C)	% AMS ^(a)	% AMS _{th} ^(b)
80	52%	49,5%
120	44%	47%

(a) : proportion d' α -méthylstyrène incorporée dans le copolymère mesurée par RMN¹H (Annexe 2), (b) : proportion d' α -méthylstyrène incorporée dans le copolymère calculée par les équations de Lowry (I) et (II)

Ces taux d'incorporation en AMS correspondent bien à ceux déterminés par Penlidis¹⁴ et par les équations de Lowry¹.

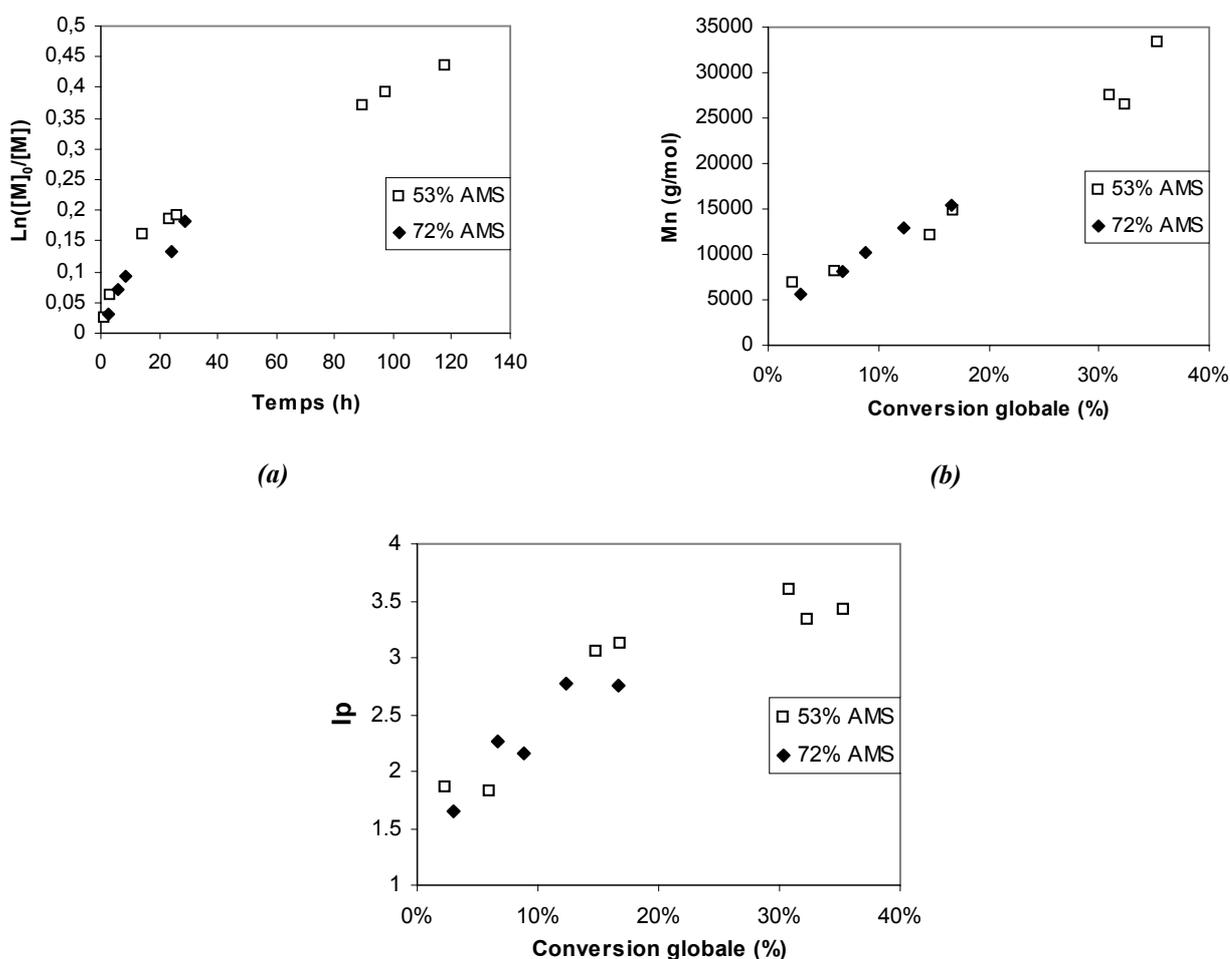
Ainsi, contrairement au styrène, nous montrons ici que la température joue un rôle prépondérant dans le déroulement de la polymérisation:

- elle « conditionne » le taux d' α -méthylstyrène incorporé dans le copolymère
- elle contrôle ainsi la taille des masses molaires.

Comme 80°C semble être la température appropriée, les expériences suivantes ont été conduites à cette température.

c. Influence de la concentration en α -méthylstyrène

Nous avons comparé deux expériences réalisées à 53% et 72% molaire en α -méthylstyrène à 80°C, $[AIBN]=0,007\text{mol/L}$. Les résultats sont représentés sur les figures suivantes :



©

Figure 16 : Suivis de $\ln([M]_0/[M])$ versus temps (a), des masses molaires (b) et des indices de polymolécularité (c) avec la conversion globale pour différentes proportions en α -méthylstyrène, $T=80^\circ\text{C}$, $[AIBN]=0,007\text{ mol/L}$

La proportion initiale d' α -méthylstyrène ne semble pas avoir d'influence ni sur la cinétique de polymérisation ni sur l'évolution des masses molaires avec la conversion. Il en est de même pour les indices de polymolécularité. Ceci peut s'expliquer par une incorporation en α -méthylstyrène quasi similaire pour les deux expériences (Tableau 5). Dans la littérature, de manière surprenante, Penlidis¹⁴ a observé des résultats différents : la conversion globale ainsi que les masses molaires semblent dépendre de la proportion d' α -méthylstyrène (comprises entre 47 et 62% molaire). En revanche, les pourcentages d' α -méthylstyrène incorporés dans le copolymère sont comparables aux nôtres. Nous pouvons attribuer cette différence à la température (140°C dans le cas de Penlidis).

Tableau 5 : Caractéristiques des copolymères synthétisés $T=80^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}]=0,007 \text{ mol/L}$

Composition initiale en AMS (% molaire)	% AMS ^(a)	T_g (°C) ^(b)
53%	52%	50
72%	58%	

^(a) : proportion molaire d' α -méthylstyrène incorporée dans le copolymère mesurée par RMN¹H (Annexe 2), ^(b) : température de transition vitreuse mesurée par DSC.

D'après le Tableau 5, pour la première expérience ($f_{\text{AMS}}=53\%$), tout l' α -méthylstyrène initial a été incorporé dans le copolymère. De plus, quelle que soit la composition initiale en AMS, ce taux d'incorporation est comparable. Par ailleurs, une température de transition vitreuse intermédiaire entre celle du PABu et du P(AMS) est obtenue : 50°C.

D'autre part, les deux graphes suivants comparent l'allure des chromatogrammes à 53 et 72% en α -méthylstyrène.

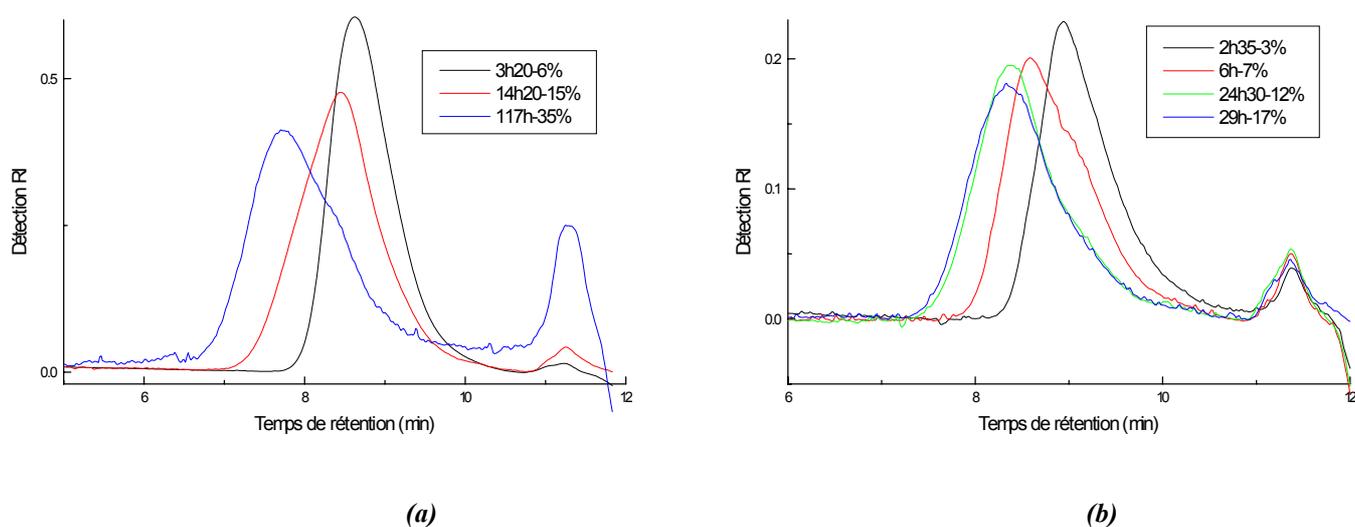


Figure 17 : Superposition des chromatogrammes à 53 (a) et 72% (b) en α -méthylstyrène, $T=80^\circ\text{C}$, $[\text{AIBN}]=0,007 \text{ mol/L}$

Pour 72% d' α -méthylstyrène, la croissance des masses molaires est plus homogène. Dans ces conditions expérimentales (80°C, $f_{AMS}=72\%$), nous avons calculé le ratio Mn_{th}/Mn_{exp} .

Tableau 6 : Calcul du rapport Mn_{th}/Mn_{exp} pour l'expérience à 80°C, $[AIBN]=0,007\text{mol/L}$, $f_{AMS}=72\%$

Temps	Conversion (%)	Mn_{th}/Mn_{exp}
2h35	3%	0,31
6h	7%	0,50
8h40	9%	0,52
24h30	12%	0,57
29h	17%	0,65

Une baisse importante de la concentration en radicaux (plus qu'en présence de styrène) est observée en début de polymérisation puis le ratio Mn_{th}/Mn_{exp} augmente avec la création spontanée¹⁵ de radicaux due à l'acrylate de *n*-butyle.

Par la suite, nous avons étudié l'impact de la concentration en amorceur pour ces conditions opératoires (80°C, $f_{AMS}=72\%$).

d. Influence de la concentration en AIBN

Des expériences ont été effectuées en faisant varier la quantité d'amorceur. Le profil de $\ln([M]_0/[M])$ est donné sur la figure suivante. De manière similaire au cas du styrène, la vitesse de polymérisation augmente avec la quantité d'AIBN. Nous pouvons d'ailleurs évoquer les mêmes raisons. Après une forte production de radicaux pendant 5 à 10h, le système s'auto-régule et la concentration en espèces actives se révèle ensuite constante.

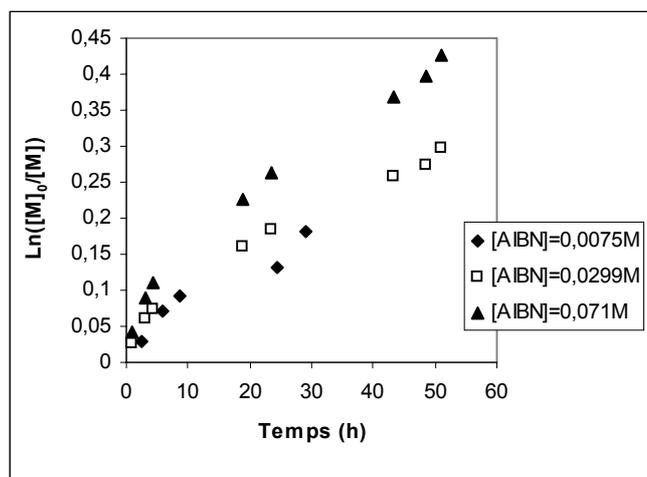


Figure 18 : Suivi de $\ln([M]_0/[M])$ versus temps, $f_{AMS}=72\%$, $T=80^\circ\text{C}$

¹⁵ Moad, G.; Solomon, D.H. in « The Chemistry of free radical Polymerization », 1995, Pergamon, Oxford.

Par ailleurs, les masses molaires dépendent directement de la quantité d'AIBN, comme le montre la Figure 19 (a). Il en est de même des indices de polymolécularité : plus le milieu contient de l'AIBN, plus ils sont faibles (Figure 19 (b)).

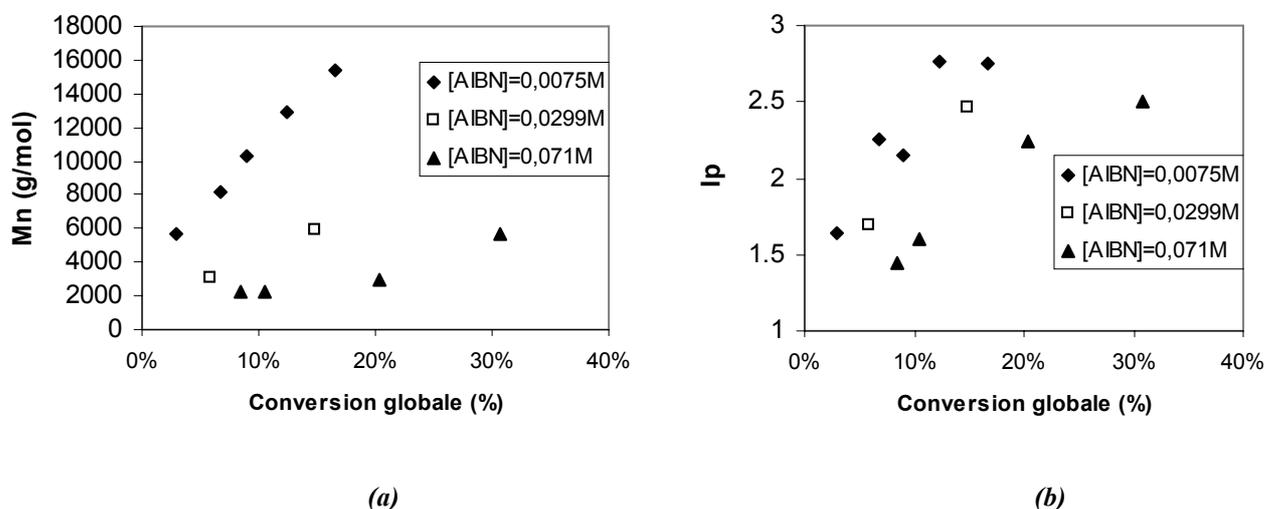


Figure 19 : Suivi des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale pour différentes concentrations en AIBN, $f_{AMS}=72\%$, $T=80^{\circ}C$

Des résultats similaires concernant l'allure de la conversion et des masses molaires ont été observés par l'équipe de Penlidis¹⁴. En revanche, l'ajout d'un agent de transfert usuel lors de leurs expériences les a empêchés de remarquer la croissance des Mn durant la réaction.

e. Conclusions

Dans le cas de l'acrylate de *n*-butyle, la polymérisation revêt les principales caractéristiques d'une polymérisation radicalaire « pseudo-vivante », les indices de polymolécularité étant tout de même relativement élevés (tout au mieux $I_p=1,5$). Les comparaisons effectuées avec les polymérisations du styrène montrent que les différents paramètres étudiés interviennent différemment :

- plus la température est élevée, plus les masses molaires sont faibles
- la proportion initiale en α -méthylstyrène a une moindre influence sur la cinétique de polymérisation (à $80^{\circ}C$) et sur l'évolution des masses molaires avec la conversion.

Ainsi, l'acrylate de butyle est mieux contrôlé par l' α -méthylstyrène que le styrène (à cause en particulier de rapports de réactivité différents). Les conditions expérimentales meilleures à adopter sont une température de $80^{\circ}C$ et une proportion initiale d' α -méthylstyrène de 72%, tout au moins jusqu'à 40% de conversion.

4. Cas du méthacrylate de méthyle

a. Introduction

Après des tentatives de contrôle manifestement plus efficaces pour la copolymérisation de l' α -méthylstyrène avec de l'acrylate de *n*-butyle qu'avec le styrène, nous avons conduit une étude similaire avec le méthacrylate de méthyle (MMA), sachant que le caractère « pseudo-vivant » dépend fortement des rapports de réactivité des monomères engagés. Dans la littérature, une étude sur la copolymérisation en masse et en solution du MMA et de l' α -méthylstyrène avait déjà été réalisée par Guillot^{16,17}. Sans qu'il soit mentionné un quelconque caractère vivant, les cinétiques de polymérisation ont été approfondies au-dessous et au delà de la température plafond de l' α -méthylstyrène (61°C) par des simulations informatiques. Les rapports de réactivité calculés par cette équipe sont les suivants :

Tableau 7 : Rapports de réactivité entre le MMA et l'AMS pour différentes températures

$T(^{\circ}\text{C})$	$r_1(\text{AMS})$	$r_2(\text{MMA})$	$K=k_{depro}/k_{prop} \text{ (mol/L)}^6$
50	0,47	0,47	5,1
60	0,53	0,51	7,1
80	0,49	0,47	12,9
120*	0,43	0,41	35

*valeurs extrapolées

K étant la constante d'équilibre de dépropagation. Les valeurs de r_1 et r_2 à 120°C ont été obtenues en extrapolant par la loi d'Arrhenius les valeurs des rapports de réactivité mesurées à 60 et 80C (températures supérieures à celle plafond de l'AMS): le matériau tend globalement vers un copolymère statistique.

Une première expérience a consisté à comparer deux polymérisations l'une dans le *tert*-butylbenzène et l'autre dans l' α -méthylstyrène à la même dilution en MMA (45% molaire et [AIBN]=0,009 mol/L) à 120°C.

Le fait de changer le *tert*-butylbenzène par de l' α -méthylstyrène entraîne une diminution de la vitesse de réaction.

¹⁶ Martinet, F.; Guillot, J. *J.Appl.Polym.Sci.* **1997**, 65, 2297.

¹⁷ Martinet, F.; Guillot, J. *J.Appl.Polym.Sci.* **1999**, 72, 1611.

Nous avons déterminé les constantes de propagation par les équations de Lowry¹ dans les deux expériences avec les données suivantes supplémentaires : $K=35^6$, $k_{p,AMS}=9,66.10^2 \text{ L.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$ ⁵, $k_{p,MMA}=2700 \text{ L.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$ ¹⁸. Nous obtenons :

$$k_{p,MMA}=2700 \text{ L.mol}^{-1} .\text{s}^{-1} \text{ dans le tert-butylbenzène}$$

$$\langle k_p \rangle = 2500 \text{ L.mol}^{-1} .\text{s}^{-1} \text{ dans l'AMS}$$

Ces valeurs sont proches, ce qui montre que la diminution des vitesses de réaction est bien due à la baisse des radicaux par piégeage réversible de ces derniers.

Moad et Solomon¹⁵ ont préalablement souligné la possibilité d'une création spontanée de radicaux issue d'un complexe MMA/ α -méthylstyrène. Même si les mécanismes ne sont pas encore très clairs, ce phénomène intervient entre monomères qui sont l'un accepteur et l'autre donneur d'électrons. Cette possible création spontanée de radicaux ne fait qu'accréditer l'idée que l' α -méthylstyrène est bien le responsable de la diminution de la concentration en radicaux par piégeage réversible : la plupart des espèces actives sont alors sous forme recombinaisonnée. Par ailleurs, le profil logarithmique de la conversion dans l'AMS en fonction du temps est bien une droite, reflet d'une concentration constante des espèces actives. D'autre part et comme les copolymérisations précédentes, les temps de polymérisation sont relativement élevés.

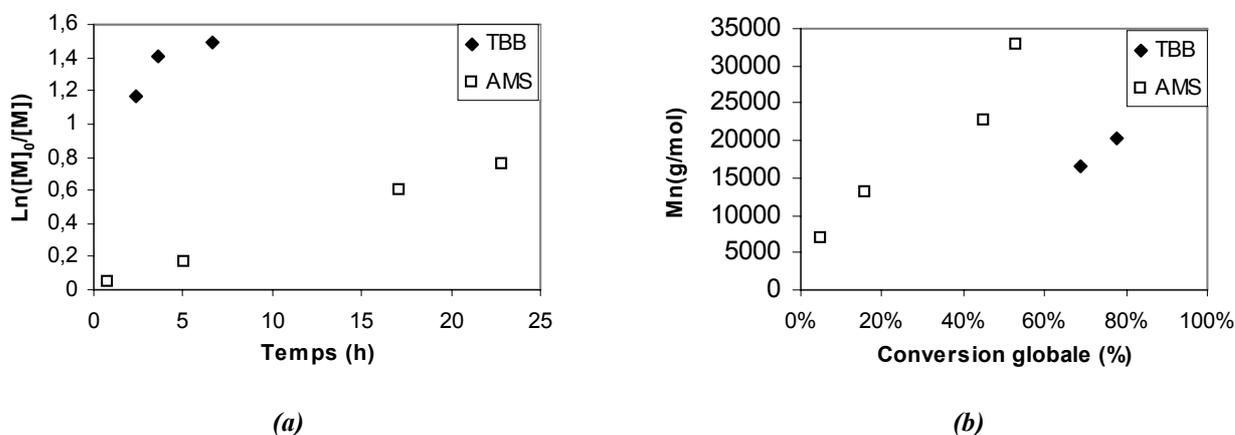


Figure 20 : Suivis de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et des masses molaires avec la conversion globale (b) pour une dilution dans le tert-butylbenzène (TBB) et dans l' α -méthylstyrène (AMS), $f_{\text{solvant}}=45\%$, $T=120^\circ\text{C}$, $[AIBN]=0,009\text{M}$

Concernant les masses molaires, la Figure 20 (b) traduit leur croissance quasiment linéaire avec la conversion jusqu'à 33 000g/mol. Par comparaison avec les autres monomères, leur distribution se révèle beaucoup plus homogène : on ne distingue plus plusieurs populations

¹⁸ Hutchinson, R.A.; Paquet, D.A.J.; McMinn, J.H.; Fuller, R.E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4023.

comme le montre la Figure 21. Cependant, une traînée vers les plus faibles masses est décelable.

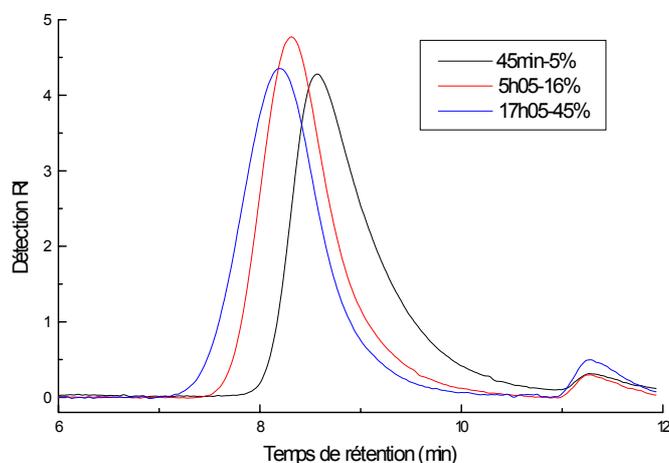


Figure 21 : Superposition des chromatogrammes SEC pour la copolymérisation du MMA avec l'AMS, $[AIBN]=0,009M$, $T=120^{\circ}C$, $f_{AMS}=45\%$

Par ailleurs, les indices de polymolécularité sont compris entre 2 et 2,5 alors que dans le *tert*-butylbenzène, leur valeur atteint 4,9 pour une même conversion. Le ratio Mn_{th}/Mn_{exp} calculé dans le Tableau 8 montre une croissance progressive de la concentration en radicaux après une baisse en début de polymérisation, signe d'une autoproduction de radicaux.

Tableau 8 : Suivi du ratio Mn_{th}/Mn_{exp} pour $[AIBN]=0,009M$, $T=120^{\circ}C$, $f_{AMS}=45\%$

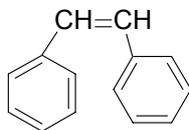
Temps	Conversion (%)	Mn_{th}/M_{exp}
45 min	5%	0,39
5h05	16%	0,64
17h05	45%	1,04
22h50	53%	0,85

Ainsi, nous constatons une nouvelle fois que l' α -méthylstyrène assure un certain contrôle des masses molaires en réduisant la proportion de chaînes mortes. Seulement, vue l'homogénéité des masses molaires, le caractère vivant semble légèrement meilleur par comparaison aux autres monomères étudiés. Dans la littérature, Harwood¹⁹ avait noté en 1996 que le stilbène (Schéma 3) agissait sur le méthacrylate de méthyle en tant que « temporisateur » assurant de

¹⁹ Harwood, H.J.; Christov, L.; Guo, M.; Holland, T.V.; Huckstep, A.Y.; Jones, D.H.; Medsker, R.E.; Rinaldi, P.L.; Saito, T.; Tung, D.S. *Macromol.Symp.* **1996**, *111*, 25.

faibles indices de polymolécularité, aucun mécanisme n'avait été cependant mis en évidence dans ce dernier cas.

Schéma 3 : Structure du stilbène



Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude approfondie de la copolymérisation « pseudo-vivante » du méthacrylate de méthyle et de l' α -méthylstyrène au delà de sa température plafond.

b. Influence de la concentration en α -méthylstyrène

Une série de polymérisations a été effectuée en fixant la concentration en AIBN à 0,009M, la température à 120°C, et en faisant varier la concentration en α -méthylstyrène. Le graphe suivant donne l'allure des cinétiques.

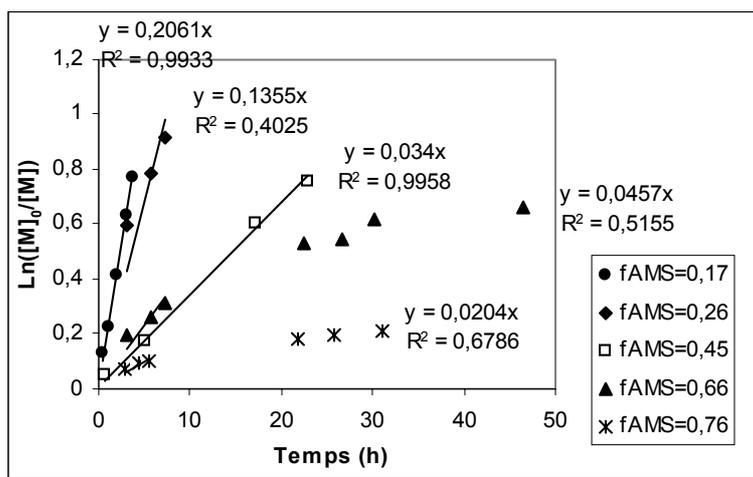


Figure 22 : Tracé de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour différentes proportions d'AMS, $[AIBN]=0,009M$, $T=120^\circ C$

Plus le milieu contient de l' α -méthylstyrène, moins la vitesse de polymérisation est élevée. La diminution en radicaux dans le milieu est non seulement due à la dilution du monomère dans l' α -méthylstyrène, mais aussi à une plus forte proportion de chaînes recombinées par la plus grande présence d' α -méthylstyrène. On peut noter que pour une forte quantité d' α -méthylstyrène ($f_{AMS}=0,66-0,76$), les vitesses de polymérisation sont fortement ralenties. Sur la Figure 23, nous avons porté les pentes initiales des graphes cinétiques en fonction de la fraction molaire en α -méthylstyrène.

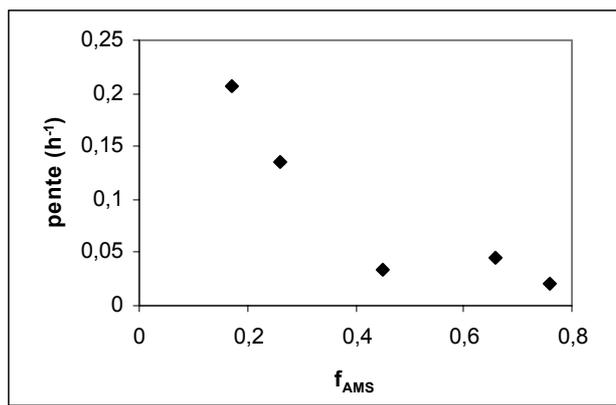


Figure 23 : Suivi des pentes des courbes cinétiques en fonction de f_{AMS} , $[AIBN]=0,009M$, $T=120^{\circ}C$

L'ajout d' α -méthylstyrène en faible quantité ralentit fortement la vitesse de polymérisation, et ce jusqu'à 45% molaire. Au-delà, la vitesse semble moins varier avec la quantité d' α -méthylstyrène.

La figure ci-dessous donne l'allure des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction de la conversion globale du système.

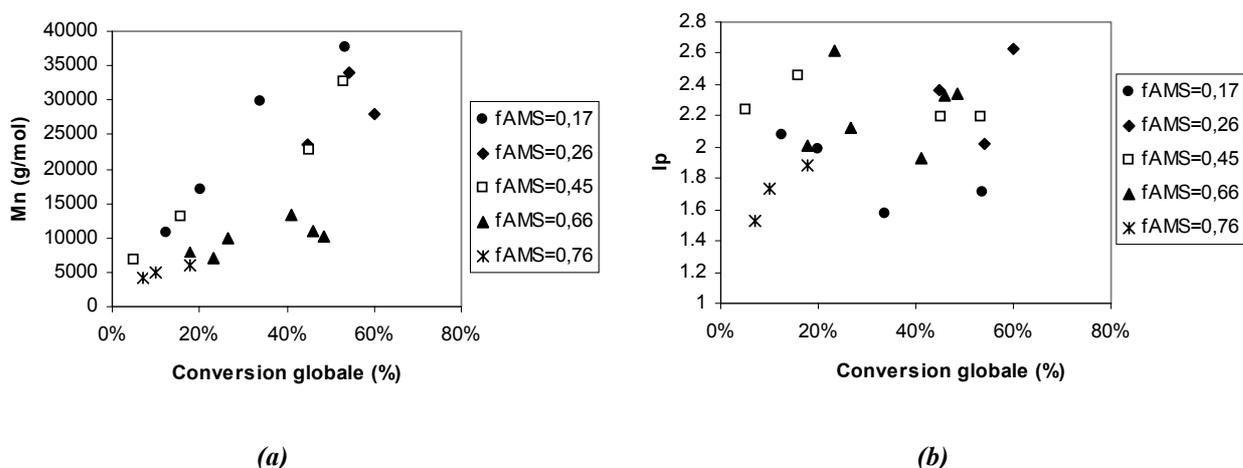


Figure 24 : Tracés de M_n (a) et de I_p (b) en fonction de la conversion globale pour différentes proportions d'AMS, $[AIBN]=0,009M$, $T=120^{\circ}C$

Jusqu'à 45% d' α -méthylstyrène, les allures des masses molaires croissent linéairement avec la conversion, ce qui est un des signes d'une polymérisation « vivante ». De plus, ces tracés se superposent: aucune différence n'est visible, si ce n'est que, pour $f_{AMS}=0,17$, les indices de polymolécularité sont plus faibles. En revanche, pour $f_{AMS}=0,66$ et au-delà, les masses molaires croissent peu avec la conversion. Quoiqu'il en soit, toutes les distributions observées semblent unimodales.

Guillot¹⁷ avait déjà mentionné une baisse visible des masses molaires avec la proportion d' α -méthylstyrène pour des températures comprises entre 50 et 80°C. Il avait noté des faibles valeurs des indices de polydispersité sans donner d'explication plausible.

Ainsi, une faible quantité d' α -méthylstyrène ($f_{AMS}=0,17$) suffit à assurer un bon contrôle des masses molaires avec une vitesse de polymérisation relativement intéressante par une faible dilution.

c. Influence de la concentration en AIBN

Nous avons fixé la proportion d' α -méthylstyrène à 45% molaire, et étudié l'influence de la concentration en AIBN à 120°C.

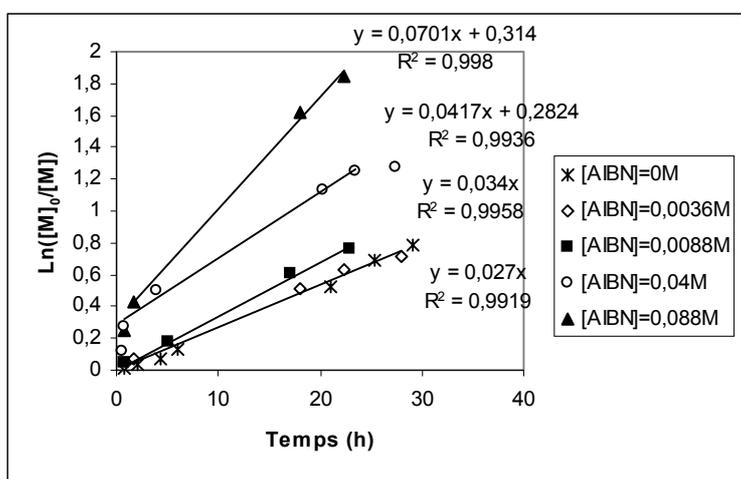


Figure 25 : Tracé de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour différentes concentrations en AIBN, $f_{AMS}=45\%$, $T=120^\circ\text{C}$

La vitesse de polymérisation augmente avec la quantité d'AIBN ce qui est attendu. Nous observons par ailleurs à forte concentration en amorceur, une courbure (aux alentours de 50 min) plus prononcée, puis le système s'autorégule : la concentration en radicaux reste constante durant toute la réaction. L'existence de ces 2 périodes fait à l'évidence penser au phénomène « effet radical persistant », que nous avons déjà remarqué dans les cas du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle : une première période où le système de contrôle se constitue (incorporation d' α -méthylstyrène), puis une seconde où il s'autorégule.

L'expérience suivante compare deux expériences sans amorceur, diluées l'une dans l' α -méthylstyrène et l'autre dans le *tert*-butylbenzène. Dans un solvant inerte, on montre ici que le MMA s'autopolymérise de manière instantanée à moindre vitesse que le styrène (Figure 9).

La présence d' α -méthylstyrène est à l'origine d'une baisse d'un facteur deux de la concentration en radicaux (Figure 26).

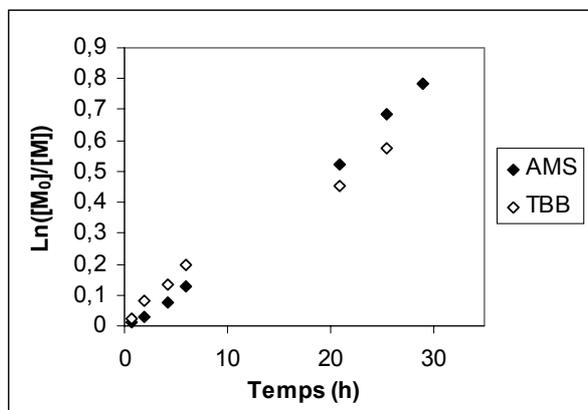


Figure 26 : Suivis de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour deux expériences sans AIBN, de dilution 45% molaire dans l' α -méthylstyrène (AMS) et dans le tert-butylbenzène (TBB), $T=120^\circ\text{C}$

Les masses molaires, quant à elles, sont aussi définies par la quantité d'amorceur (Figure 27).

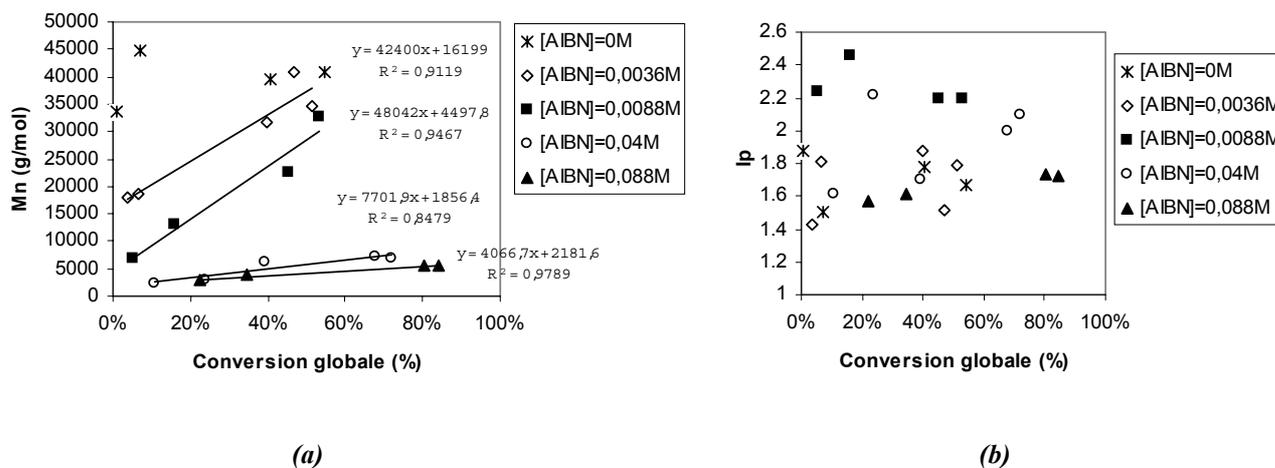


Figure 27 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale pour différentes concentrations en AIBN, $T=120^\circ\text{C}$, $f_{\text{AMS}}=45\%$

Quelle que soit la concentration en amorceur, les masses molaires croissent linéairement avec la conversion et les valeurs déterminées sont fonction de la concentration en AIBN. On peut noter que les droites ne passent pas par l'origine. L'ordonnée à l'origine est d'autant plus grande que les masses visées sont élevées : une telle situation traduit la participation d'une polymérisation thermique ou d'un amorçage spontané par le couple MMA-AMS dont la contribution peut être d'autant plus importante que la concentration en AIBN est faible.

Il en résulte que les indices de polymolécularité sont globalement plus faibles pour de fortes concentrations en AIBN (Figure 27 (b)).

d. Influence de la température

Comme nous venons de le mentionner, les vitesses de polymérisation sont relativement faibles. Des essais ont alors été tentés à de plus hautes températures et à une dilution en α -méthylstyrène de 45% molaire.

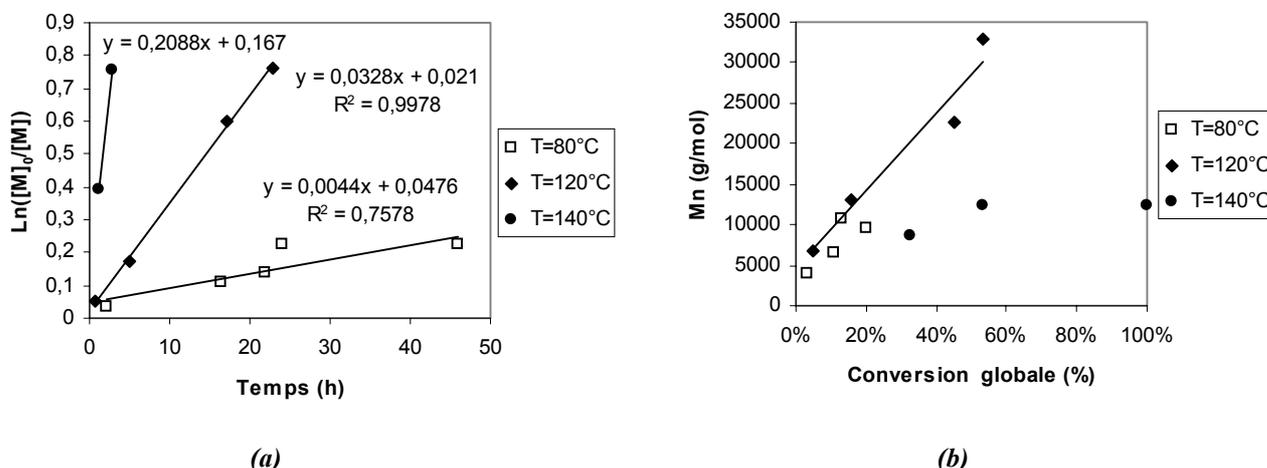


Figure 28 : Suivis de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et des masses molaires avec la conversion globale (b) pour différentes températures, $f_{\text{AMS}}=45\%$, $[AIBN]=0,009M$

Les vitesses de polymérisation diminuent avec la température ce qui était, bien entendu, attendu. A 80°C, le changement de courbure est moins marqué que pour les autres monomères étudiés précédemment dû peut-être à une décomposition différente de l'AIBN dans le MMA. A 140°C, le contrôle des masses semble moins bien assuré, alors qu'aux deux autres températures, un profil quasi-identique et linéaire des masses molaires est observé (Figure 28 (b)). Une indépendance de l'évolution des masses avec la température avait été remarquée lors la copolymérisation du styrène et non lors de celle de l'acrylate de *n*-butyle. Nous pouvons relier la faible différence des masses molaires à 80 et 120°C à un taux d'incorporation de l' α -méthylstyrène dans le copolymère assez proche (Tableau 9). D'ailleurs Guillot¹⁷ avait déjà montré expérimentalement la décroissance de l'incorporation en AMS dans le copolymère avec une augmentation de la température. En revanche, le calcul théorique s'éloigne des taux d'incorporation mesurés.

Tableau 9 : Caractéristiques de copolymères $P(\text{MMA-co-AMS})$, $f_{\text{AMS}}=45\%$, $[AIBN]=0,009M$

Température de polymérisation (°C)	% AMS ^(a)	% AMS _{th} ^(b)	T _g (°C) ^(c)
80	40%	43%	156
120	32%	42%	152

^(a): proportion d' α -méthylstyrène dans le copolymère mesurée par RMN¹H (Annexe 3), ^(b): calculée par les équations de Lowry (I) et (II) (cas 2), ^(c): température de transition vitreuse du copolymère mesurée par DSC

Sachant que la température de transition vitreuse d'un PMMA vaut environ 105°C , l'ajout d' α -méthylstyrène est une excellente méthode pour augmenter la T_g du matériau jusqu'à 155°C avec un bon contrôle des masses molaires (Tableau 9).

Alors qu'à 80°C , deux populations en croissance sont observées sur la Figure 29 (a), à 120°C la croissance des masses est unimodale, d'où des indices de polymolécularité gardant une valeur constante pour cette température (Figure 30).

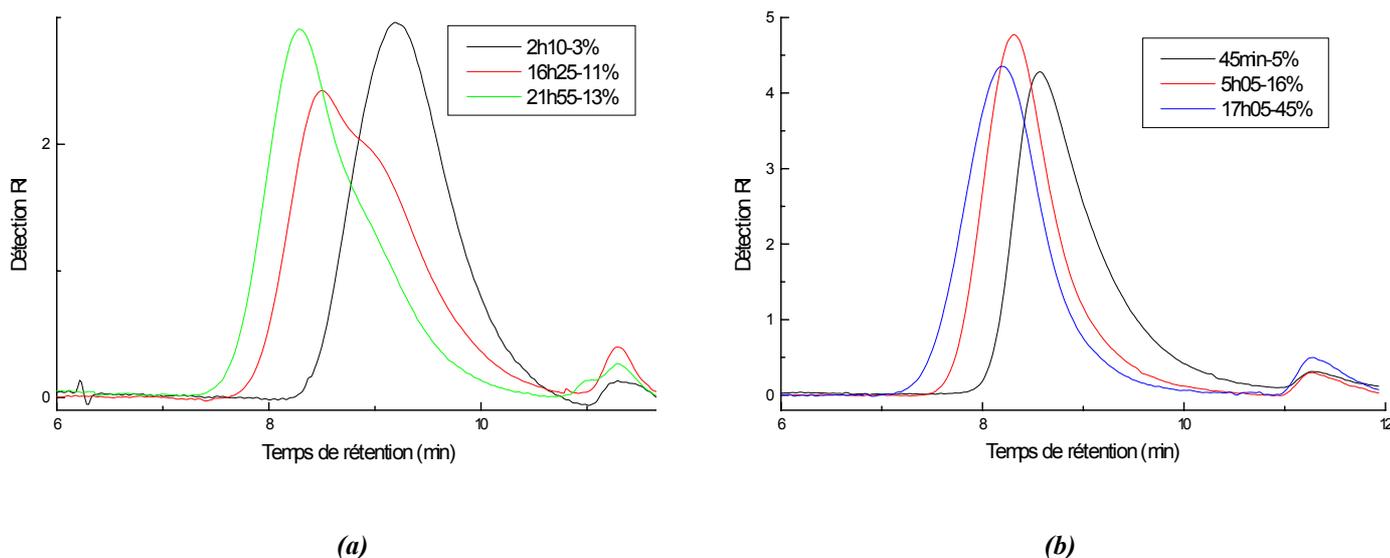


Figure 29 : Comparaison des chromatogrammes à 80°C (a) et 120°C (b), $f_{AMS}=45\%$, $[AIBN]=0,009M$

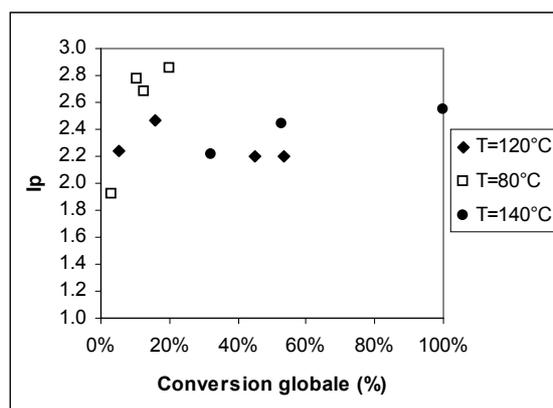


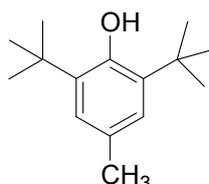
Figure 30 : Tracé des indices de polymolécularité en fonction de la conversion globale pour différentes températures, $f_{AMS}=45\%$, $[AIBN]=0,009M$

Ainsi, la température de 120°C semble être une température adéquate pour polymériser le MMA de façon « vivante ».

e. Piégeage des radicaux dans l'ionol

Afin de mettre en évidence un mécanisme de dissociation/recombinaison interne au copolymère fondé sur un équilibre réversible, nous avons tenté de dissocier irréversiblement les liaisons AMS-AMS. La méthode a consisté à piéger irréversiblement les radicaux issus de la décomposition d'une forme recombinaisonnée. Parmi les piègeurs de radicaux, nous avons choisi l'ionol :

Schéma 4 : Structure de l'ionol (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol)



Appartenant à la famille des phénols, l'ionol peut être utilisé comme donneur d'hydrogène dans une réaction mettant en jeu des radicaux^{15,20}. Pour ce faire, un P(MMA-co-AMS) (5570g/mol, 35% de conversion, $I_p=1,2$) a été dissous à 120°C dans du xylène en présence d'ionol suivant la méthode décrite par Malz²⁰.

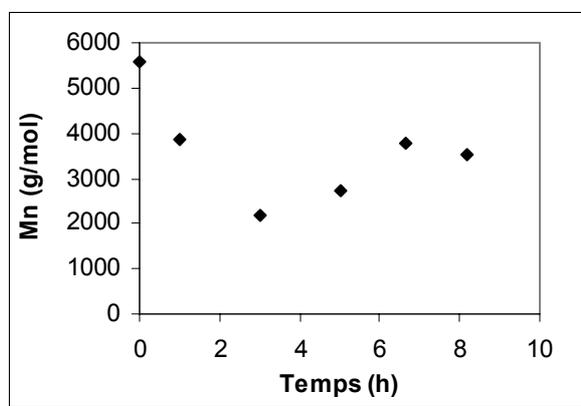


Figure 31 : Suivi des masses molaires en fonction du temps, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{polym}]=0,0155\text{mol/L}$, $[\text{ionol}]=0,373\text{mol/L}$

Une décroissance des masses molaires est observée en moins de 3h avec une augmentation de l'indice de polymolécularité de l'ordre de 1,35. Néanmoins, une seule population est détectée en SEC. Nous montrons ainsi que le PMMA préparé en présence d' α -méthylstyrène est instable à 120°C et qu'il se « clive » approximativement au milieu des chaînes sous l'action de la chaleur.

²⁰ Komber, H.; Gruner, M.; Malz, H. *Macromol.Rapid.Comm.* **1998**,19, 83.

f. Conclusions

Dans cette partie, nous avons souligné qu'une copolymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d' α -méthylstyrène revêt les caractéristiques d'une copolymérisation radicalaire « pseudo-vivante ». Ce système semble ainsi fiable pour polymériser le MMA de façon vivante, ce qui est une avancée par rapport aux polymérisations de type NMP. Contrairement au styrène et à l'acrylate de *n*-butyle, les masses croissent de manière homogène (pas de double population) et ce jusqu'à 60-80% de conversion, même si une légère traînée est observable dans les faibles masses résultant d'un amorçage thermique. 120°C semble la température la plus adéquate pour la réaction. Il suffit de 20% d' α -méthylstyrène pour assurer un contrôle des masses mais au delà de 50% la polymérisation est trop fortement ralentie. La concentration en amorceur fixe logiquement les masses molaires et influence les indices de polymolécularité. Un deuxième intérêt de l'utilisation de l' α -méthylstyrène réside dans l'incorporation d' α -méthylstyrène dans les chaînes polymères PMMA renforçant ainsi leur T_g jusqu'à 150°C. Par ailleurs, une perspective intéressante de ces travaux consisterait à poursuivre cette étude avec des méthacrylates à basse T_g en vue de synthétiser des matériaux élastomères bien définis.

Comparativement au styrène et l'acrylate de *n*-butyle, une part plus importante des chaînes polymères issues de cette copolymérisation se révèlent encore actives. Il est intéressant à présent d'aborder la synthèse de blocs à partir de ces copolymères. Un tel développement est destiné à vérifier le caractère « vivant » des chaînes et fait l'objet du paragraphe suivant.

5. Synthèse de copolymères à blocs à partir de P(MMA-co-AMS)

a. Extension de chaînes par du MMA

La première expérience a consisté à dissoudre du P(MMA-co-AMS), séché et précipité dans du méthanol (5420g/mol, 47% de conversion, $I_p=1,41$), dans un mélange constitué de MMA et de *tert*-butylbenzène (1/2 en volume) à 120°C. Comme le MMA est susceptible de s'autopolymériser spontanément, une expérience témoin est menée en parallèle afin de montrer que le deuxième bloc de PMMA constitue bien une extension de chaîne : les mêmes réactifs sont introduits excepté le P(MMA-co-AMS) initial.

D'après la Figure 32 (a), la vitesse de polymérisation en présence de P(MMA-*co*-AMS) est 65 fois supérieure à celle de l'expérience témoin. Il y a donc création interne de radicaux issue des chaînes P(MMA-*co*-AMS) sous forme recombinaison. Lors de la polymérisation thermique du PMMA dans l'expérience témoin, les masses atteignent 300 000g/mol, masses non détectées lors de notre expérience (Figure 32 (b)). Nous pouvons donc en conclure que le deuxième bloc observé en CES est bien celui issu de l'amorçage du bloc initial P(MMA-*co*-AMS). Ce dernier disparaît presque complètement dans le temps au profit d'un copolymère de masse molaire plus élevée, mélange de P(MMA-*co*-AMS)-*b*-PMMA et de P(MMA-*co*-AMS)-*b*-PMMA-*b*-P(MMA-*co*-AMS) (Figure 33). De ce fait, nous prouvons que les chaînes de PMMA issues de la copolymérisation avec l' α -méthylstyrène sont donc potentiellement actives, puisqu'elles sont presque toutes capables de réamorcer de nouvelles chaînes de PMMA.

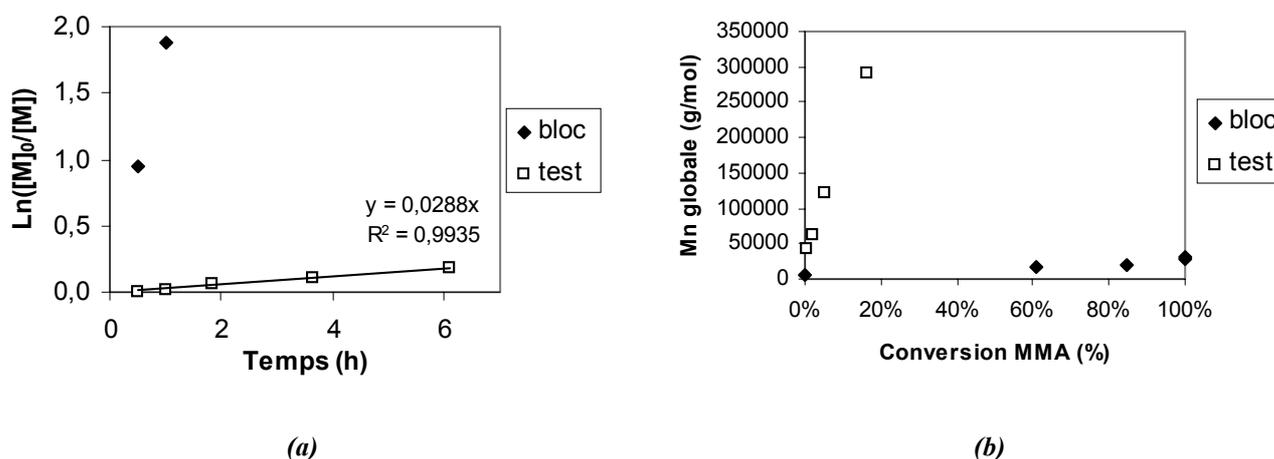


Figure 32 : Suivis de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et des masses molaires globales en fonction de la conversion en MMA (b), $[P(\text{MMA-}co\text{-AMS})]=0,007\text{ mol/L}$ dans 2 mL de MMA et 4 mL de TBB, $T=120^\circ\text{C}$

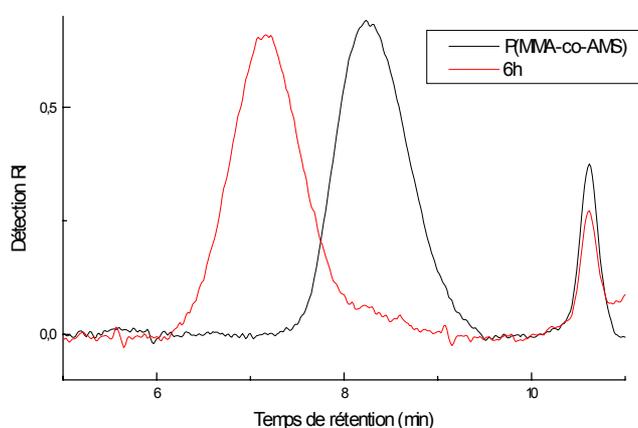


Figure 33 : Superposition des chromatogrammes du macroamorceur P(MMA-*co*-AMS) et d'un prélèvement à 6h de réaction

Fort de cet enseignement, une expérience similaire a été réalisée en présence cette fois-ci d' α -méthylstyrène comme diluant (mais aussi réactif). La cinétique est fortement ralentie par la présence d' α -méthylstyrène (Figure 34 (a)). Les masses molaires, quant à elles, croissent jusqu'à 10 000g/mol (Figure 34 (b)). Nous avons donc synthétisé des copolymères P(MMA-co-AMS)-*b*-P(MMA-co-AMS)-*b*-P(MMA-co-AMS). L'amorçage spontané du mélange MMA/AMS est à l'origine du ralentissement de la croissance des masses avec la conversion.

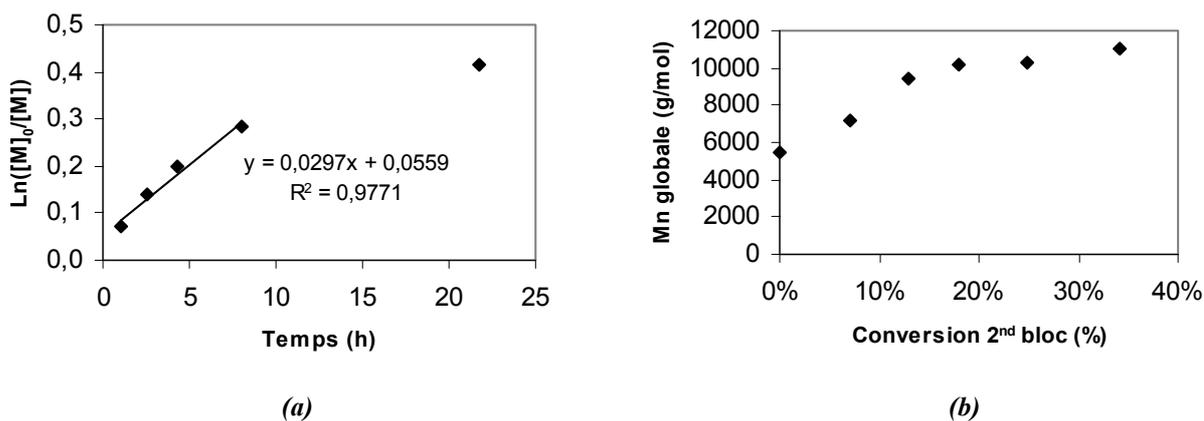


Figure 34 : Suivis de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et des masses molaires globales en fonction de la conversion du second bloc (b), $[P(\text{MMA-co-AMS})]=0,007\text{mol/L}$ dans 2 mL de MMA et 4 mL d'AMS, $T=120^\circ\text{C}$

La Figure 35 retrace l'allure des masses molaires en fonction du temps lors de cette expérience.

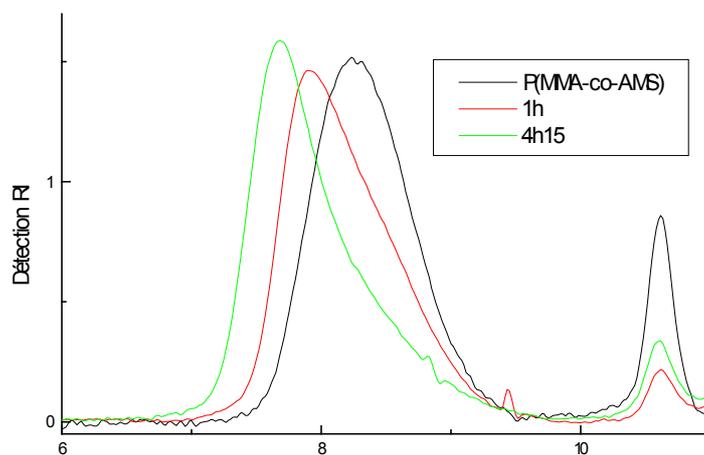


Figure 35 : Superposition des chromatogrammes du macroamorceur P(MMA-co-AMS) et des prélèvements à 1h et 4h15 de réaction

b. Extension de chaîne par du styrène

Les premières expériences ont consisté à dissoudre du P(MMA-*co*-AMS) (5500g/mol, 50% conversion, $I_p=1,35$), dans un mélange constitué de styrène et de *tert*-butylbenzène à 120°C, pour différentes concentrations en macroamorceur P(MMA-*co*-AMS).

Sur la Figure 36, nous remarquons que l'ajout de P(MMA-*co*-AMS) augmente la vitesse de polymérisation, signe que ce dernier crée des radicaux capables de propager.

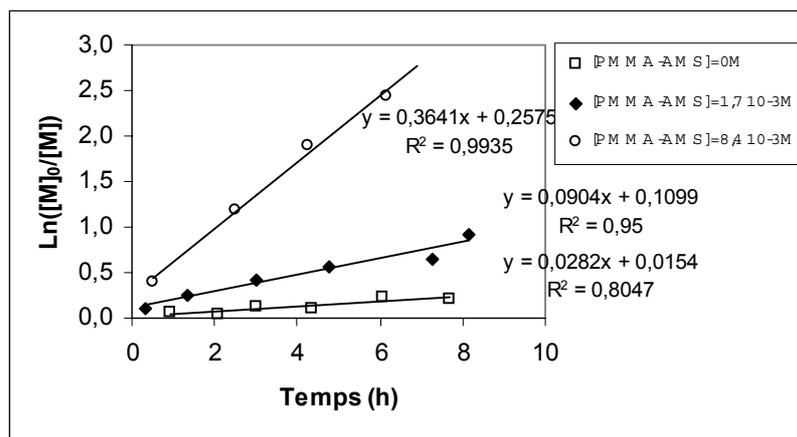


Figure 36 : Ln([M]₀/[M]) versus temps pour différentes concentrations en P(MMA-*co*-AMS) dans 0,5mL de styrène et 4 mL de TBB, T=120°C

La Figure 37 retrace l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion et du temps. Les chaînes issues de l'autopolymérisation du styrène ([P(MMA-*co*-AMS)]=0M) n'ont pas été décelées sur les prélèvements issus des expériences utilisant le P(MMA-*co*-AMS) comme macroamorceur : la croissance des masses observée en CES a donc bien été amorcée par le précurseur. Sur la superposition des chromatogrammes (Figure 37), ce dernier disparaît au profit d'un mélange de copolymères à blocs de types P(MMA-*co*-AMS)-*b*-PS et P(MMA-*co*-AMS)-*b*-PS-*b*-P(MMA-*co*-AMS), ce dernier étant obtenu par réaction de recombinaison des radicaux PS. Suivant la quantité de précurseur introduit initialement, nous assurons le contrôle de la masse du second bloc.

Par RMN¹H, on peut s'assurer de la présence de styrène au sein du copolymère (59% pour les derniers prélèvements de l'expérience avec [P(MMA-*co*-AMS)]=8,4 10⁻³M).

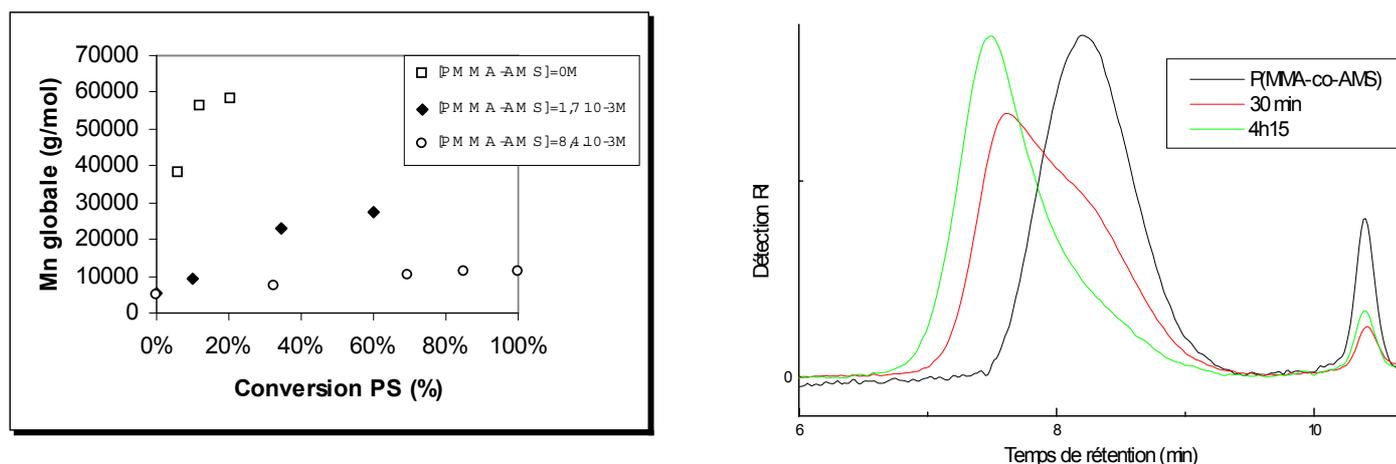


Figure 37 : M_n globale en fonction de la conversion en PS à différentes concentrations en $P(MMA-co-AMS)$ dans 0,5mL de styrène et 4 mL de TBB, $T=120^\circ C$, et superposition de chromatogrammes de l'expérience à $[PMMA]=8,4 \cdot 10^{-3}M$

Comme l'amorçage de la polymérisation du styrène par le $P(MMA-co-AMS)$ est concluant, nous avons étendu notre étude à la croissance contrôlée d'un second bloc PS dans l' α -méthylstyrène. La figure suivante donne le profil des masses molaires en fonction de la conversion du second bloc.

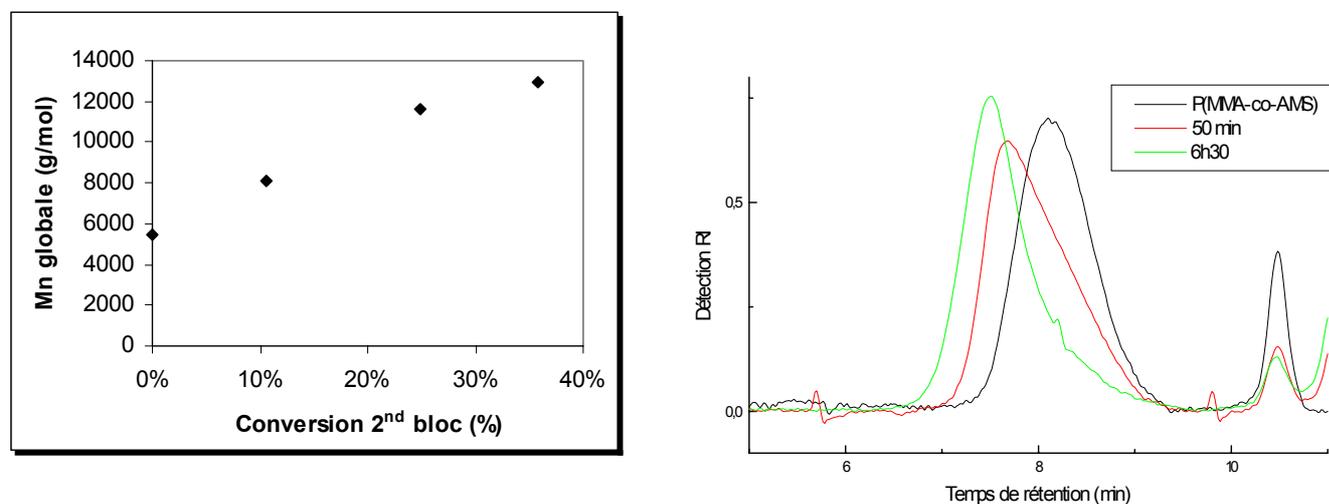


Figure 38 : Suivis des masses molaires globales vs conversion en PS et vs temps pour $[P(MMA-co-AMS)]=0,013mol/L$, $T=120^\circ C$, 1mL de styrène, 1mL d' α -méthylstyrène, 2mL de TBB

Une croissance des masses molaires est observée en fonction de la conversion globale en styrène/AMS. Des copolymères à blocs de type triblocs $P(MMA-co-AMS)-b-P(STY-co-AMS)-b-P(MMA-co-AMS)$ ont été préparés, qui sont certainement légèrement pollués par des copolymères diblocs $P(MMA-co-AMS)-b-P(sty-co-AMS)$.

c. Extension de chaîne par de l'acrylate de *n*-butyle

Dans la littérature, les rapports de réactivité AMS/STY et AMS/ABu ont été déterminés au-delà de la température plafond de l' α -méthylstyrène (61°C). Ainsi, on a à 120°C :

$$r_{\text{AMS/sty}} = k_{p,\text{AMS}}/k_{\text{AMS/sty}} = 0,49^5$$

$$r_{\text{AMS/ABu}} = k_{p,\text{AMS}}/k_{\text{AMS/ABu}} = 0,02^{14}$$

Donc, $k_{\text{AMS/sty}} < k_{\text{AMS/ABu}}$ et la propagation croisée AMS/ABu devrait être favorisée par rapport à celle du styrène. Une expérience a donc consisté à dissoudre du P(MMA-*co*-AMS) (5420g/mol, 47% conversion, $I_p=1,41$) dans un mélange d'acrylate de *n*-butyle et de *tert*-butylbenzène à 120°C. Le graphe suivant décrit l'évolution des masses molaires avec le temps.

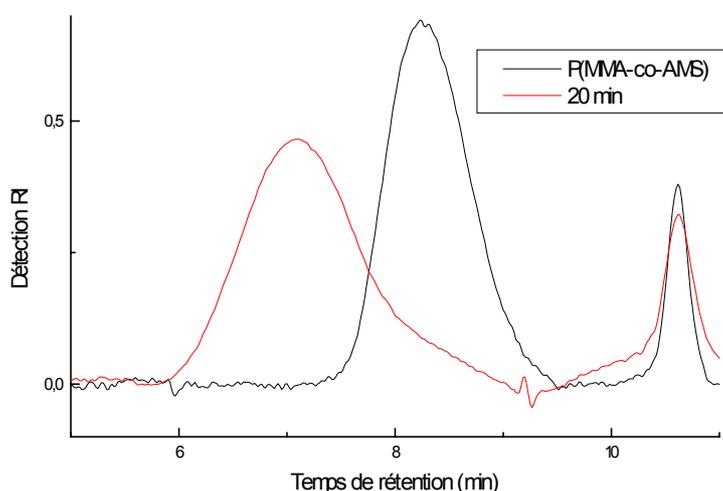


Figure 39 : Superposition des chromatogrammes du précurseur et d'un prélèvement à 20 min, $[P(\text{MMA-co-AMS})] = 0,0046 \text{ mol/L}$ dans 2mL d'acrylate de *n*-butyle+2mL de *tert*-butylbenzène, $T=120^\circ\text{C}$

Ce graphe démontre bien la croissance des masses molaires. L'incorporation d'acrylate a d'ailleurs été vérifiée par RMN du proton. Les chaînes polymères P(MMA-*co*-AMS) se révèlent donc presque toutes capables d'amorcer la polymérisation d'un bloc de poly(acrylate de *n*-butyle).

Ces résultats nous ont incités à préparer des copolymères à blocs dont le second bloc serait contrôlé par l' α -méthylstyrène. De ce fait, une expérience similaire a été menée en remplaçant le solvant par de l' α -méthylstyrène. L'allure des masses molaires obtenues est retracée sur la figure suivante.

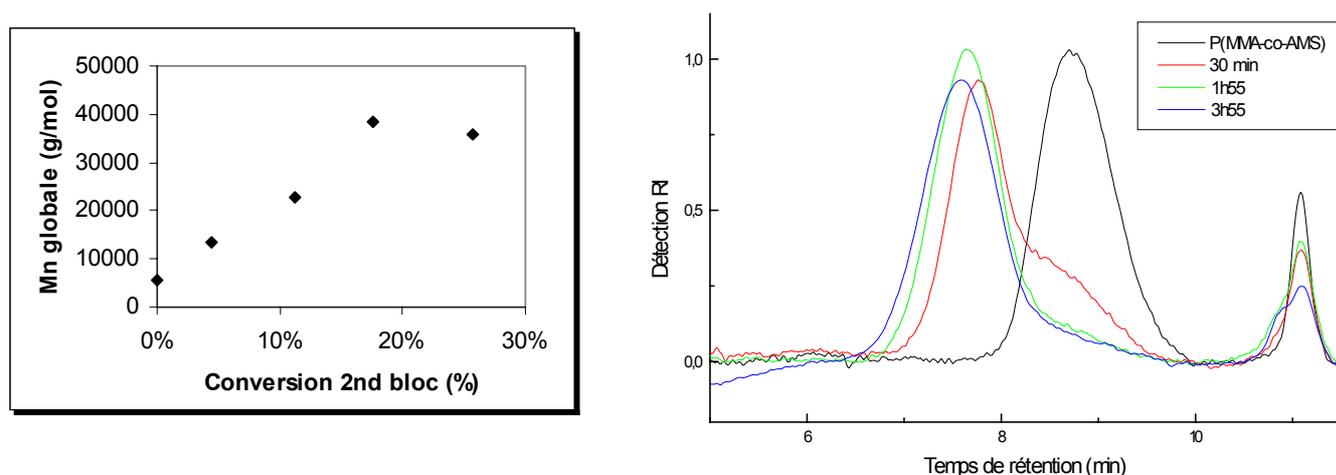


Figure 40 : Suivis des masses molaires globales vs conversion du second bloc et vs temps pour $[P(MMA-co-AMS)] = 0,0047 \text{ mol/L}$ dans 2 mL d'acrylate de *n*-butyle + 2 mL d' α -méthylstyrène, $T = 120^\circ\text{C}$

De manière satisfaisante, les masses molaires évoluent avec la conversion du second bloc : les copolymères ainsi formés sont de types $P(MMA-co-AMS)-b-P(ABu-co-AMS)-b-P(MMA-co-AMS)$ et $P(MMA-co-AMS)-b-P(ABu-co-AMS)$.

d. Conclusions

Dans ce paragraphe, nous avons démontré que les échantillons de $P(MMA-co-AMS)$ préparés en présence d' α -méthylstyrène sont capables d'amorcer la polymérisation du MMA dans des proportions très élevées. Ainsi, l' α -méthylstyrène revêt toutes les caractéristiques d'un agent de contrôle de la polymérisation radicalaire du MMA.

Notre synthèse de copolymères à blocs a pu être appliquée globalement avec succès à celles de $P(MMA-co-AMS)-b-PS-b-P(MMA-co-AMS)$ ou $P(MMA-co-AMS)-b-PABu/P(MMA-co-AMS)-b-PABu-b-P(MMA-co-AMS)$. En ajustant la concentration en macroamorceur de départ, on peut jouer sur la masse molaire du second bloc. L'ajout d' α -méthylstyrène supplémentaire permet la synthèse de copolymères triblocs $P(MMA-co-AMS)-b-P(STY-co-AMS)-b-P(MMA-co-AMS)$ ou $P(MMA-co-AMS)-b-P(ABu-co-AMS)-b-P(MMA-co-AMS)$. Au delà de la démonstration de leur faisabilité, des études complémentaires sur les matériaux issus de ces copolymères à blocs seraient nécessaires afin de mettre en évidence leurs propriétés particulières.

6. Conclusions

La partie du travail décrite dans ce chapitre est une illustration des possibilités offertes par la copolymérisation en présence d' α -méthylstyrène. Les polymérisations des trois comonomères suivants à savoir, le styrène, l'acrylate de *n*-butyle et le méthacrylate de méthyle ont présenté les caractéristiques suivantes :

- une linéarité de $\ln([M]_0/[M])$ versus temps
- une croissance des masses molaires avec la conversion globale
- des indices de polymolécularité plus faibles qu'en absence d' α -méthylstyrène.

Nous pouvons donc affirmer que l' α -méthylstyrène est un véritable agent de **copolymérisation « pseudo-vivante »**, même si au regard de la proposition récente de Fischer^{21,22}, on ne peut parler de polymérisation réellement « contrôlée » en raison des indices de polymolécularité élevés (au mieux 1,5). Le tableau suivant compare les constantes de vitesse liées à la polymérisation du styrène pour différents agents de contrôle :

Tableau 10 : Récapitulatif des constantes de vitesse pour des systèmes vivants/contrôlés

Système	$k_d (s^{-1})$	$k_c (L.mol^{-1}.s^{-1})$	$K=k_d/k_c (mol.L^{-1})$
AMS/styrène	2.10^{-4} ²³	$3.10^{9,24,25}$	$6,7.10^{-14}$
TEMPO/styrène	1.10^{-3} ²⁶	1.10^8 ²⁷	1.10^{-11}
SG1/styrène	$3,4.10^{-3}$ ²⁸	$5,7.10^5$ ²⁸	6.10^{-9}

Les grandeurs propres au couple α -méthylstyrène/styrène sont comparables aux valeurs déterminées pour les autres systèmes mais on ne saurait la qualifier de véritable polymérisation contrôlée en raison d'une vitesse d'échange entre les espèces actives/couplées trop lente. Les valeurs de K soulignent que dans un tel système, la part de chaînes sous forme dormante est plus importante qu'en NMP ce qui contribue à la lenteur de la vitesse de polymérisation en plus de l'effet de dilution par l'AMS.

En revanche, nous avons pu mettre en évidence au cours de cette étude le fait que l' α -méthylstyrène, molécule commerciale non onéreuse, peut jouer à la fois le rôle d'agent de

²¹ Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378.

²² Fischer, H. in " *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*", ACS Symp.Series 854, K.Matyjaszewski Ed. **2003**, 10.

²³ Chapitre III de ce manuscrit

²⁴ Kothe, T.; Marque, S.; Martschke, R.; Popov, M.; Fischer, H. *J.Chem.Soc. Perkin Trans.* **1998**, *2*, 1553.

²⁵ Sobek, J.; Martschke, R.; Fischer, H. *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *123*, 2849.

²⁶ Goto, A.; Terauchi, T.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. *Macromol.Rapid.Commun.* **1997**, *18*, 673.

²⁷ Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661.

²⁸ Benoit, D.; Robin, S.; Grimaldi, S.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122*, 5929.

contrôle et de solvant, avantage non négligeable pour tout industriel désireux de produire à faible coût des polymères de masses molaires définies.

Notre système pourrait faire penser d'autre part à celui du diphényle éthylène^{29,30} (DPE) en terme de mécanisme (forme quinoïde) même si les quantités introduites d'AMS (0,3% molaire pour le DPE) apportent des résultats différents en taux d'incorporation d'agent de contrôle. La différence de coût confère aussi à ce système un avantage par rapport à celui à base de DPE.

Ce système original de contrôle est fondé sur les rapports de réactivité du comonomère et de l' α -méthylstyrène (Tableau 11). Ces derniers, ainsi que la température, déterminent l'incorporation d' α -méthylstyrène dans le copolymère et donc le contrôle de la copolymérisation. Ces deux facteurs expliqueraient pourquoi le couple MMA/AMS est le plus performant s'agissant de la croissance homogène des masses molaires. Des blocs à base de P(MMA-co-AMS) ont ainsi pu être parfaitement synthétisés, ce qui n'a pas été encore réalisé par les systèmes des nitroxydes .

Tableau 11 : Comparaison des rapports de réactivité de l' α -méthylstyrène et des monomères étudiés

	<i>Styrène</i>	<i>ABu</i>	<i>MMA</i>
r(AMS)	0,5	0,02	0,43
r(comonomère)	1,15	0,17	0,41
performance	+	++	+++

Nous pouvons noter enfin que les vitesses de polymérisation sont relativement faibles. La figure suivante compare les temps de réaction pour les trois types de comonomères.

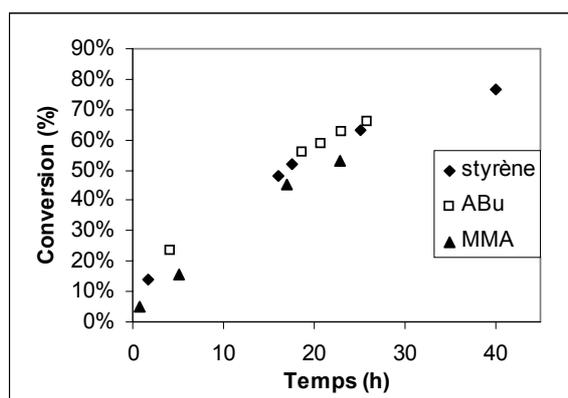


Figure 41 : Suivi de la conversion en fonction du temps pour les trois types de monomères, $T=120^{\circ}\text{C}$, $f_{\text{AMS}}=45\%$, $[\text{AIBN}]=0,009\text{M}$

²⁹ Wieland, P.C.; Raether, B.; Nuyken, O. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 700.

³⁰ Wieland, P.C.; Nuyken, O.; Heischkel, Y.; Raether, B.; Strissel, C. in "Advances in Living/Controlled Radical Polymerization", ACS Symp. Series 854, K. Matyjaszewski Ed. **2003**, 619.

Il est surprenant de constater que l'acrylate de *n*-butyle et le styrène polymérisent à la même vitesse en présence d'AMS.

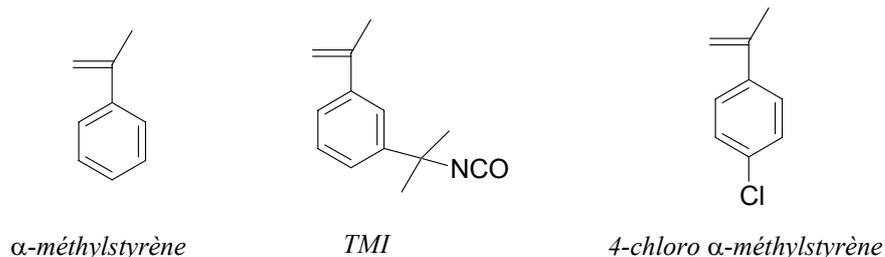
Afin d'approfondir une telle étude d'un point de vue mécanistique, il serait nécessaire de suivre l'incorporation de chaque espèce dans le copolymère. Un suivi par chromatographie par phase gazeuse ou par RPE ouvrirait la voie vers une compréhension de toutes les étapes intervenant dans ce système. D'autre part, les connaissances des constantes cinétiques impliquées dans notre système ainsi que celles du schéma cinétique de copolymérisation sont maintenant bien approfondies et pourraient nous permettre de simuler ces expériences sur le logiciel PREDICI. Ces simulations apporteraient des informations ou des confirmations tant au niveau cinétique que mécanistique.

II. Copolymérisation en présence des dérivés de l' α -méthylstyrène

1. Copolymérisation avec des dérivés sur le noyau aromatique

Jusqu'à présent, en dépit d'un bon contrôle des polymérisations du MMA en présence d' α -méthylstyrène, les vitesses de polymérisation restent relativement faibles. Afin d'améliorer ce facteur, nous nous sommes intéressés à des dérivés de l' α -méthylstyrène qui pourraient, par leur substituant (Schéma 5) sur le noyau benzylique, jouer un rôle sur la vitesse de polymérisation. En effet, dans le chapitre III de ce manuscrit, nous avons mis en évidence que les constantes de dissociation, relatives aux dérivés de l' α -méthylstyrène substitués sur le noyau aromatique, diffèrent en faveur d'une plus grande vitesse de polymérisation, s'ils étaient utilisés en copolymérisation.

Schéma 5 : Structures des dérivés de l' α -méthylstyrène substitués sur le noyau aromatique



De ce fait, ce paragraphe porte sur les copolymérisations de ces dérivés de l' α -méthylstyrène avec le MMA puisque la polymérisation de ce monomère s'est avérée la mieux contrôlée par l'AMS. Aucune donnée sur les rapports de réactivité ne décrit de telles copolymérisations dans la littérature.

Nous avons comparé ces molécules diluées de moitié en volume dans le MMA à 120°C.

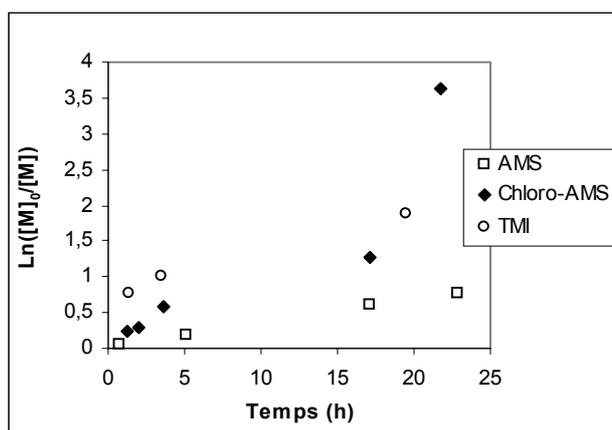


Figure 42 : Tracé de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour les différents dérivés, $T=120^\circ\text{C}$, $[AIBN]=0,009M$

La présence des substituants chloro et isocyanato contribue à augmenter la vitesse de polymérisation (Figure 42), résultats en accord avec les constantes de dissociation déterminées dans le chapitre III.

Comme le montre la Figure 43 (a), la polymérisation en présence de 4-chloro α -méthylstyrène n'induit pas une augmentation des masses molaires avec la conversion: le mécanisme de propagation ne semble donc pas correspondre à un processus contrôlé. Dans le chapitre III, nous avons mentionné que le mécanisme de couplage entre 2 unités 4-chloro α -méthylstyrène comprenait deux types de recombinaisons : l'une en α -para thermiquement labile et l'autre en α - α stable sous l'effet de la température. On peut donc penser que la présence d'une liaison particulièrement stable est à l'origine de cette absence de contrôle de la polymérisation. Pour le TMI, les masses molaires suivent une allure similaire à celle de l'expérience dans l'AMS.

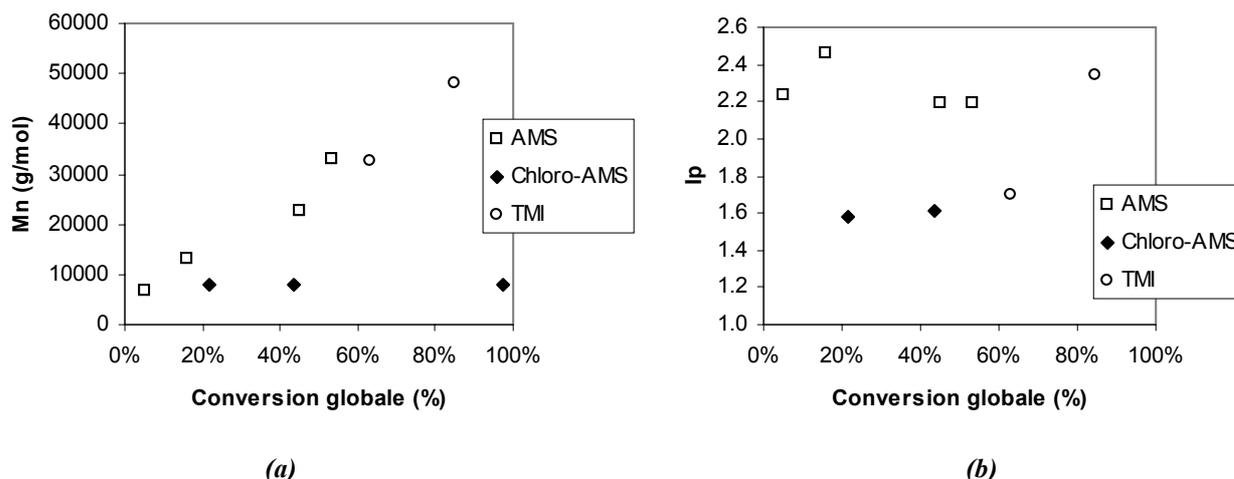


Figure 43 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale pour les différents dérivés de l' α -méthylstyrène, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}]=0,009\text{M}$

La même expérience à 80°C montre en revanche un phénomène inverse:

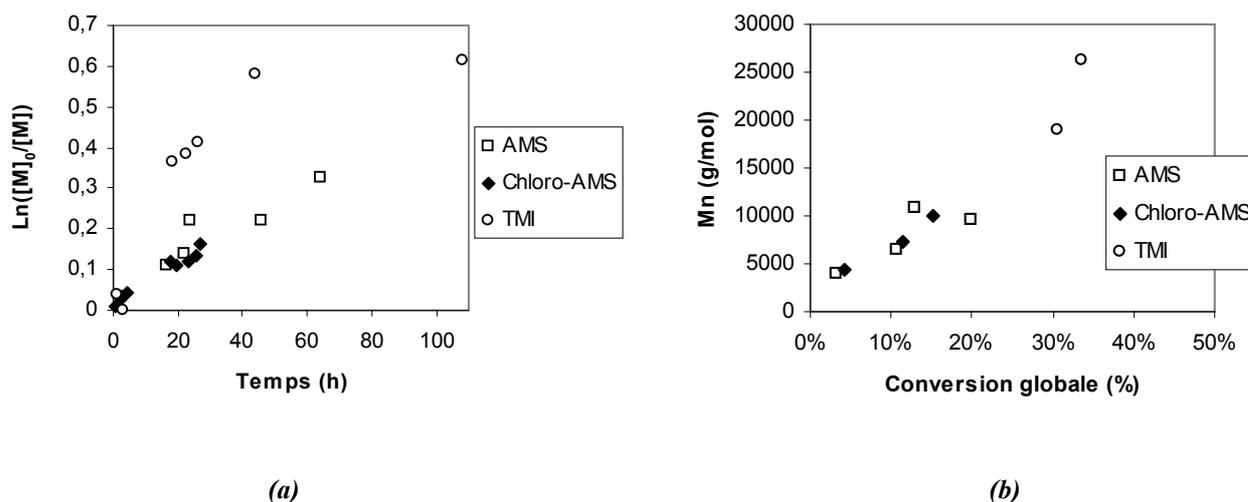


Figure 44 : $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (a) et M_n vs conversion (b) pour les différents dérivés de l' α -méthylstyrène, $T=80^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}]=0,009\text{M}$

A la différence des expériences effectuées auparavant à 120°C , le 4-chloro α -méthylstyrène semble permettre le contrôle des masses molaires à 80°C . Les vitesses de polymérisation avec ce composé ne diffèrent pas de celles observées en présence d' α -méthylstyrène. En revanche, avec le TMI, elles sont largement augmentées.

Par ailleurs, nous avons suivi l'incorporation à 120°C de ces dérivés dans le copolymère par RMN¹H.

Tableau 12 : Caractéristiques des copolymères synthétisés à 120°C

<i>AMS</i>		<i>4-chloro AMS</i>		<i>TMI</i>	
<i>Conv</i>	<i>% incorporé</i>	<i>Conv</i>	<i>% incorporé</i>	<i>Conv</i>	<i>% incorporé</i>
16%	30%	22%	23%	63%	31%
45%	32%	44%	39%	85%	26%

Globalement, l'incorporation des dérivés de l' α -méthylstyrène dans le copolymère est comprise entre 25 et 40%. Les rapports de réactivité ne doivent pas différer grandement, contrairement aux constantes d'équilibre de contrôle.

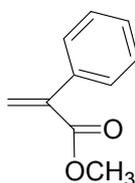
Pour conclure, nous avons montré ici que nous sommes capables par l'utilisation du TMI en particulier, d'augmenter les vitesses de copolymérisation tout en gardant les caractéristiques d'une polymérisation « pseudo-vivante ». Ce composé peut en ce sens fonctionnaliser le copolymère ainsi formé.

2. Copolymérisation avec l'atropate de méthyle

a. Introduction

Dans le chapitre III, nous avons montré la capacité de l'atropate de méthyle (Schéma 6) à se coupler réversiblement et ce, de manière plus efficace que l' α -méthylstyrène. Une valeur plus élevée de la constante de dissociation nous a fortement incités à l'utiliser en tant que comonomère afin de vérifier l'aptitude de cette molécule à contrôler ou non une polymérisation.

Schéma 6 : Structure de l'atropate de méthyle



Compte tenu de la nécessité de produire l'atropate de méthyle au laboratoire (produit non commercial), nous avons effectué des expériences en présence d'une faible quantité d'atropate de méthyle, comparée à celles précédentes impliquant l' α -méthylstyrène. Par conséquent, contrairement aux expériences précédentes, cette molécule ne joue plus le rôle de solvant. Son faible taux d'incorporation ne devrait pas modifier les propriétés physiques des

matériaux synthétisés, ce qui peut être un avantage ou non en fonction de l'utilisation souhaitée.

Les expériences qui sont présentées ci-dessous relèvent plus d'un travail préliminaire concernant l'atropate de méthyle que d'une étude approfondie. En effet, dans ce paragraphe, nous exposerons les tendances principales et les questions que posent les copolymérisations en présence de ce monomère. Les premières expériences ont débuté avec le MMA du fait des meilleurs résultats obtenus au préalable avec ce monomère en présence d'AMS.

b. Polymérisation du méthacrylate de méthyle

Rares sont les données concernant la copolymérisation de l'atropate de méthyle avec des monomères communs. Lussi³¹ a cependant déterminé les rapports de réactivité de celui-ci avec le MMA à 60°C :

$$r_{\text{atrop}} = k_{p,\text{atrop}} / k_{\text{atrop-MMA}} = 0$$

$$r_{\text{MMA}} = k_{p,\text{MMA}} / k_{\text{MMA-atrop}} = 0,21$$

Les copolymères ainsi synthétisés tendront vers l'alternance des motifs.

Nos premières tentatives comparent deux expériences l'une avec de l'atropate de méthyle (exp.1, Tableau 13) et l'autre sans, dénommée « test ». Comme tenu de la quantité d'atropate de méthyle introduite (3,4 % molaire), nous négligeons la dilution ainsi induite dans le milieu.

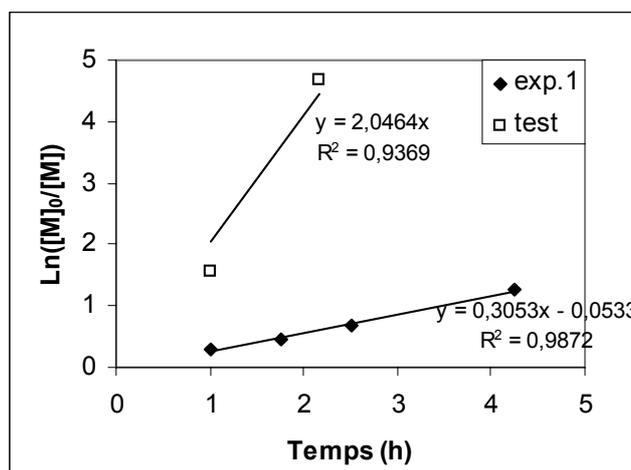


Figure 45 : Suivi de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour les expériences 1 et test à 120°C

Alors que l'expérience test prend en masse en 1 heure, celle effectuée en présence d'atropate de méthyle revêt les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée, et ce avec uniquement

³¹ Lussi, H. *Makromol. Chem.* **1967**, 103, 62.

3,4 % d'atropate de méthyle. Dans un premier temps, le tracé de $\ln([M]_0/[M])$ croît linéairement avec le temps : la concentration en espèces actives reste constante au cours du temps. La Figure 45 montre bien une diminution importante de la concentration (de 6,7) en radicaux créée par l'atropate de méthyle. Contrairement à l' α -méthylstyrène et vue la faible quantité d'atropate de méthyle ajoutée, les temps de polymérisation restent raisonnables (inférieurs à 5 heures au lieu de 20h pour l'AMS).

Dans un second temps, les masses molaires croissent linéairement avec la conversion jusqu'à 50 000g/mol, excepté pour le dernier prélèvement (Figure 46 (a)). On peut penser qu'au-delà de 50% de conversion, tout l'atropate de méthyle a été incorporé dans le polymère. D'ailleurs dans le Tableau 13, nous constatons que la consommation de l'atropate de méthyle est plus rapide que celle du MMA. L'incorporation d'atropate de méthyle dans le copolymère demeure constante jusqu'à 50% de conversion puis le système est déficitaire en atropate de méthyle ; les motifs incorporés sont majoritairement des unités méthacryliques.

Pour éviter que la copolymérisation soit en manque d'atropate de méthyle, un rajout de cette molécule serait nécessaire en continu pour assurer une polymérisation « vivante » jusqu'à un maximum de conversion.

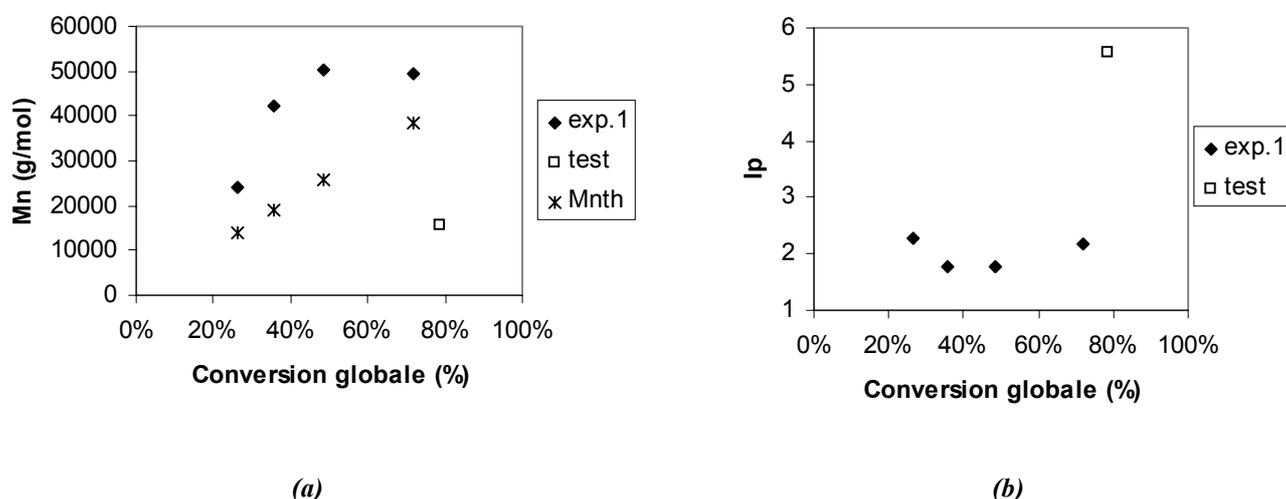


Figure 46 : Suivis des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale pour l'expérience 1 et le test, $T=120^{\circ}\text{C}$

Dans le Tableau 13, le ratio Mn_{th}/Mn_{exp} calculé pour l'expérience 1 est globalement égal à 0,5 (à noter que les masses molaires expérimentales sont calculées à partir de polystyrènes standards). Par ailleurs, sur la Figure 46 (b), les indices de polymolécularité en présence d'atropate de méthyle sont largement plus faibles que ceux de l'expérience « test ».

Tableau 13 : Caractéristiques des expériences réalisées en présence d'atropate de méthyle à 120°C

N° exp.	[AIBN] (mol/L)	[atrop]/[AIBN]	% atrop initial	Conversion (%)	Mn_{th}/Mn_{exp}	% atrop incorporé ^(a)
1	0,008	37,6	3,4%	26%	0,58	5,1%
				36%	0,45	
				49%	0,52	5,3%
				72%	0,78	9,0% ^(b)
2	0,034	9,8	3,4%	19%	0,41	4,7%
				31%	0,46	
				67%	0,49	5,5%

(a) : proportion d'atropate de méthyle incorporée dans le copolymère et mesurée par RMN¹H (Annexe 4), (b) : valeur à ne pas prendre en compte

Lors de l'exp.2, nous avons étudié l'influence de la concentration en amorceur à concentration en atropate de méthyle constante.

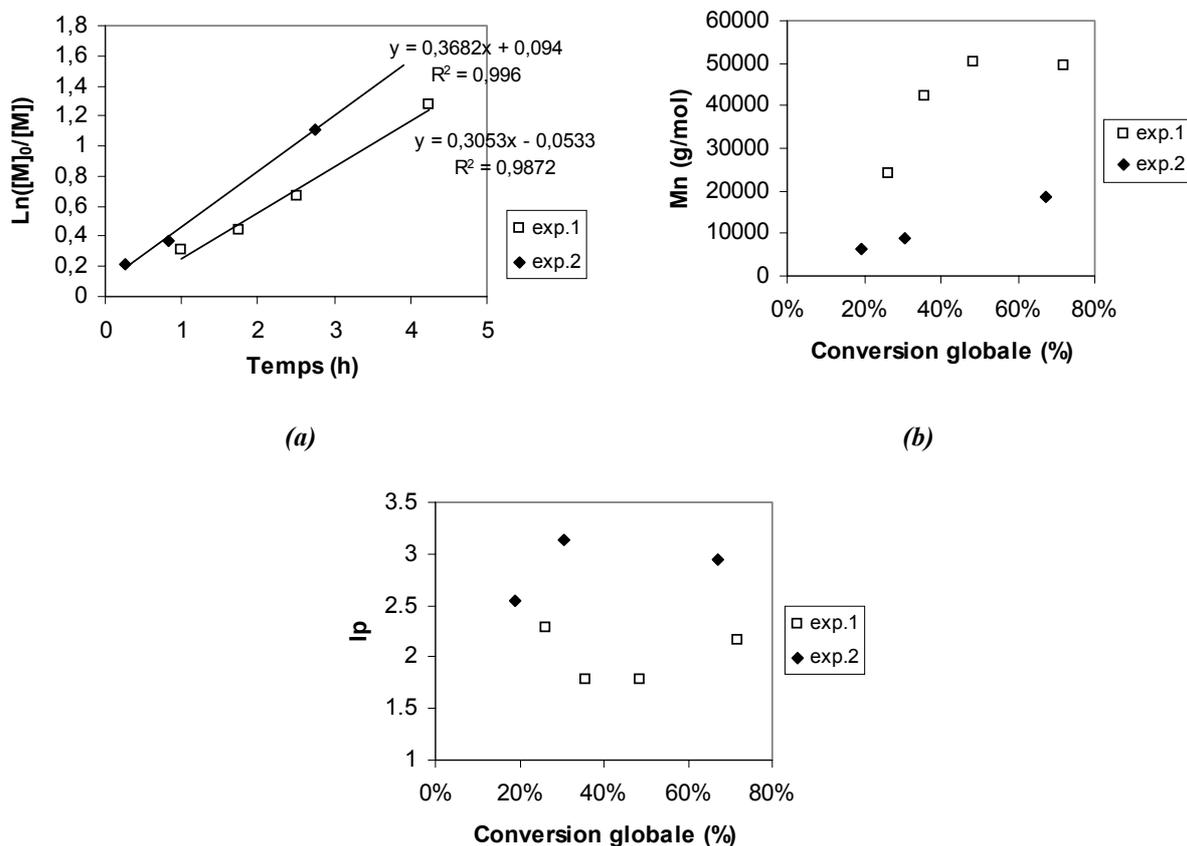


Figure 47 : Suivis de $\ln([M]_0/[M])$ versus temps (a), des masses molaires (b) et des indices de polymolécularité (c) en fonction de la conversion globale pour les expériences 1 et 2

A plus forte concentration en AIBN, la vitesse de polymérisation est plus élevée et les masses molaires croissent toujours linéairement avec la conversion avec un ratio $M_{n_{th}}/M_{n_{exp}}$ toujours proches de 0,5 (Tableau 13). Néanmoins, les indices de polymolécularité sont plus élevés ce qui est visible sur les chromatogrammes suivants :

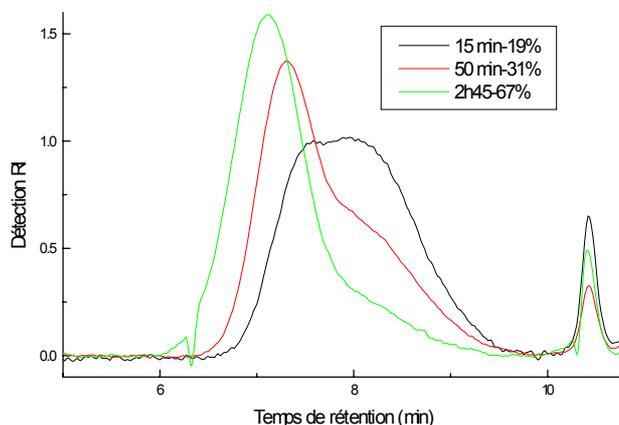


Figure 48 : superposition des chromatogrammes issus de l'expérience 2

Une dernière expérience a consisté à utiliser une plus grande quantité d'atropate de méthyle (32%) mais le contrôle de la polymérisation qui s'en suit ne paraît pas concluant.

La proportion d'atropate de méthyle semble être ainsi la clef de ce contrôle, alors que le ratio $[atrop]/[AIBN]$ semble jouer sur les indices de polymolécularité. Cependant, trop d'atropate de méthyle ne joue pas en faveur d'un bon contrôle de la polymérisation.

L'expérience suivante a consisté à suivre l'évolution d'un échantillon prélevé précédemment (Exp.1, 49 % de conversion, $I_p=1,78$) en présence d'ionol afin de contrôler sa décomposition à 120°C. Les masses molaires sont suivies par CES sur la Figure 49.

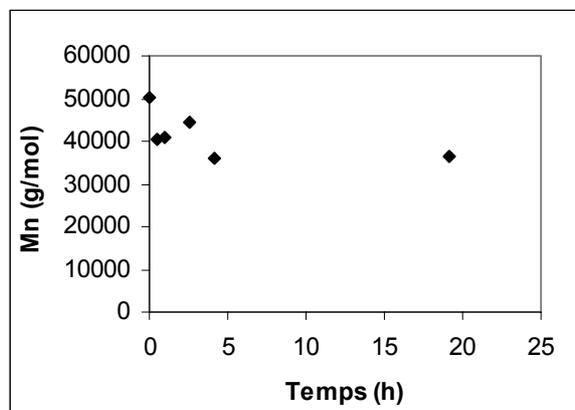


Figure 49 : Suivi des masses molaires dans le temps, $T=120^{\circ}\text{C}$, $[ionol]=0,02\text{mol/L}$, $[PMMA]=5.10^{-4}\text{mol/L}$

Nous observons une décroissance homogène des masses molaires dans le temps (pas de double population) avec des indices de polymolécularité constants ($I_p=1,8$). Les masses molaires se divisent aux alentours de 35 000g/mol en 5h, valeur plus élevée que la moitié des masses de départ. Cependant, on montre ici aussi que les chaînes ne sont pas stables thermiquement.

c. Polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle

Comme la polymérisation du MMA en présence d'atropate de méthyle s'est avérée satisfaisante en terme de contrôle des masses, nous avons tenté de copolymériser ce dernier avec l'acrylate de *n*-butyle.

Dans la littérature, seule la copolymérisation de l'acrylate de méthyle (AM) avec l'atropate de méthyle a été étudiée³¹ à 60°C, dont voici les rapports de réactivité :

$$r_{\text{atrop}} = k_{p,\text{atrop}} / k_{\text{atrop-AM}} = 1$$

$$r_{\text{AM}} = k_{p,\text{AM}} / k_{\text{AM-atrop}} = 0,055$$

Deux expériences préliminaires ont été réalisées avec et sans AIBN à 120°C, selon les conditions suivantes :

Tableau 14 : Caractéristiques initiales des expériences 3 et 4 à 120°C

<i>N° exp.</i>	<i>[AIBN] (mol/L)</i>	<i>[atrop]/[AIBN]</i>	<i>% atrop initial</i>
3	0,025	16	22,5%
4	0		22,5%

La Figure 50 retrace les allures cinétiques des expériences 3 et 4: la vitesse de polymérisation dépend fortement de la concentration en amorceur. En présence d'AIBN, on note un changement de courbure vers 40 min. Par ailleurs, l'expérience 4 sans AIBN révèle la production thermique de radicaux ainsi que celle des radicaux issus de la dissociation entre 2 unités atropate de méthyle. Nous pouvons noter que cette pente est largement inférieure à celle de l'expérience 3. En effet, plus le milieu contient de l'AIBN, plus il y aura de chaînes possédant une liaison centrale issue de la recombinaison de deux unités atropate de méthyle capable d'amorcer des chaînes après division.

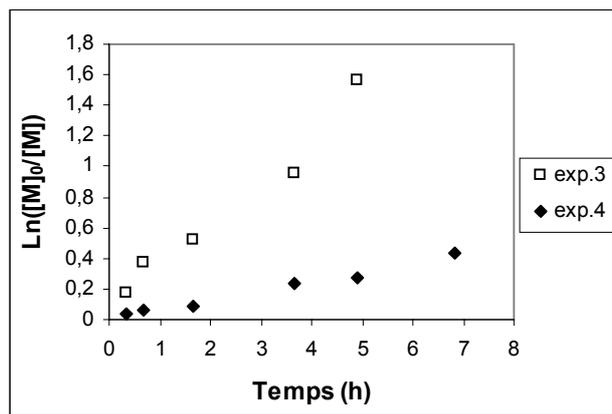


Figure 50 : Suivi de $\text{Ln}([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour les expériences 3 et 4

La Figure 51 (a) donne l'évolution des masses molaires avec la conversion. Pour l'expérience 3 contenant de l'AIBN, leur croissance quasi-linéaire est le signe d'une polymérisation « pseudo-vivante ». Un changement de courbure est cependant observé à 40% de conversion globale, dû peut être à la consommation rapide de l'atropate de méthyle et à sa disparition dans le milieu.

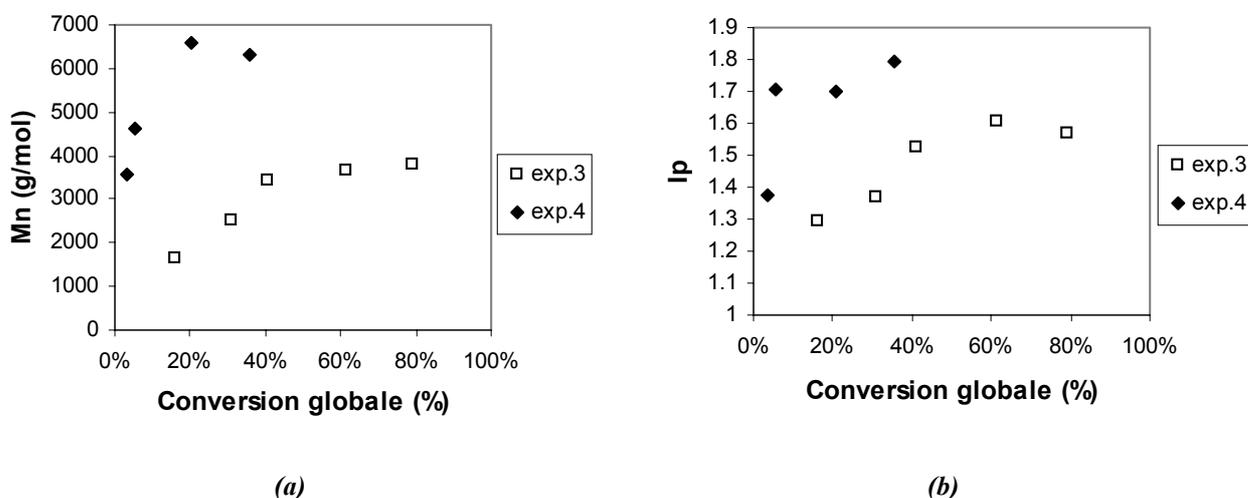


Figure 51 : Tracés des masses molaires (a) et des indices de polymolécularité (b) en fonction de la conversion globale pour les expériences 3 et 4

Le suivi du profil des masses molaires est retracé sur la Figure 52. Leur croissance est remarquablement homogène.

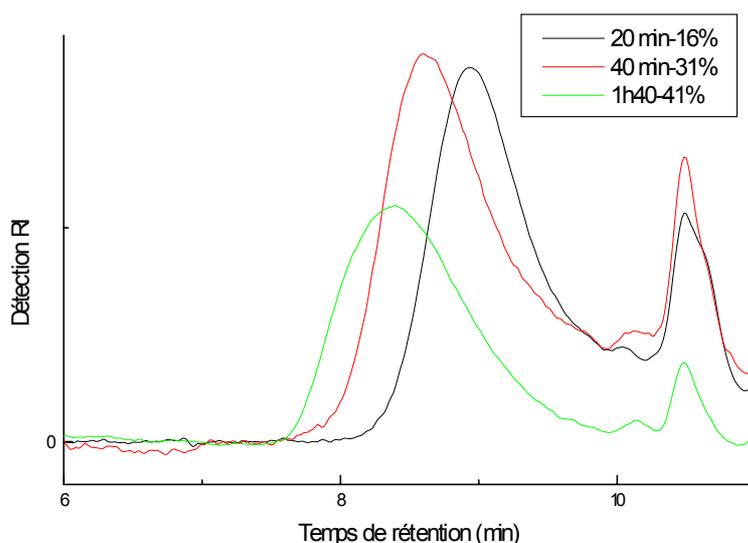


Figure 52 : Superposition des chromatogrammes issus de l'expérience 3

Dans le Tableau 15 est calculé le ratio Mn_{th}/Mn_{exp} . La concentration en espèces actives a diminué presque de moitié par rapport aux chaînes créées par l'AIBN. Cela peut indiquer que les chaînes sont alors sous forme recombinaison. Par ailleurs, les indices de polymolécularité gardent des valeurs relativement faibles comparées aux polymérisations en présence d' α -méthylstyrène : entre 1,3 et 1,6 (Figure 51 (b) et Tableau 15). On peut être étonné du fort taux d'incorporation de l'atropate de méthyle, lequel diminue avec la conversion.

Tableau 15 : Caractéristiques des polymères obtenus lors de l'expérience 3

Conversion (%)	Mn_{th}/Mn_{exp}	I_p	% atrop incorporé ^(a)
16%	0,34	1,29	55%
31%	0,43	1,37	43%
41%	0,42	1,53	
62%	0,59	1,61	39%
79%	0,72	1,57	31%

(a): proportion d'atropate de méthyle incorporée dans le polymère et mesurée par RMN¹H (Annexe 5)

d. Conclusions

Au vu de ces résultats, l'atropate de méthyle est un excellent agent de contrôle puisqu'il permet de contrôler aussi bien la polymérisation du MMA que de l'acrylate de *n*-butyle dans des temps suffisamment courts et avec des indices de polymolécularité relativement faibles (entre 1,3 et 2). Celle du styrène n'a absolument pas donné de résultats satisfaisants.

Contrairement à l' α -méthylstyrène, les quantités à ajouter sont moindres ce qui lui confère des avantages : les vitesses de réaction sont telles que la polymérisation se déroule dans des temps raisonnables et l'agent de contrôle ne joue plus le rôle de solvant ; de plus, la faible incorporation d'atropate de méthyle ne modifie en rien le matériau. Les proportions adéquates pour octroyer aux copolymérisations un caractère contrôlé différent du méthacrylate de méthyle à l'acrylate de *n*-butyle ; cette différence peut être attribuée à la différence dans les rapports de réactivité.

Par ailleurs, ces copolymérisations peuvent faire penser à celles développées par BASF²⁹ qui a eu recours au diphényle éthylène (DPE). Dans ce cas, l'agent de contrôle -le DPE- est ajouté en quantité de 0,3% à 80°C et assure un contrôle aussi bien des (méth)acrylates que du styrène. Les indices de polymolécularité gardent toujours une valeur supérieure à 1,5. L'efficacité de contrôle du DPE est de ce fait comparable à celle de l'atropate de méthyle, mais le mécanisme de fonctionnement dans ce dernier reste encore à élucider^{32,33}.

Dans la perspective de ce travail concernant l'atropate de méthyle, les premiers résultats mettent en évidence le potentiel de cette molécule, mais un travail plus approfondi sur les conditions expérimentales ainsi que sur la possibilité de synthèse de copolymères à blocs serait nécessaire.

Conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, relatifs à la copolymérisation en présence d' α -méthylstyrène ont montré que ce dernier agit en véritable agent de contrôle et ce particulièrement avec le méthacrylate de méthyle. Les copolymérisations revêtent un caractère « pseudo-vivant », ce qui nous a incités à synthétiser des copolymères à blocs. Cette voie de synthèse donne ainsi accès à différents types de copolymères à deux ou trois blocs à partir d'un P(MMA-*co*-AMS), et ce sans difficulté de synthèse ou de coût directement due à l'agent de contrôle. Par ailleurs, le fait que l' α -méthylstyrène joue aussi le rôle de solvant apporte de l'originalité à ces résultats. Ce travail pourrait s'apparenter aux copolymérisations menées en présence de DPE. Même si les mécanismes semblent similaires, ces deux systèmes diffèrent par le taux d'incorporation de l'agent de contrôle dans le copolymère.

³² Viala, S.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Kruger, R.P.; Bremser, W. *Polymer* **2002**, *43*, 7231.

³³ Viala, S.; Antonietti, M.; Tauer, K.; Bremser, W. *Polymer* **2003**, *44*, 1339.

Par la suite, nous avons étendu notre travail à des dérivés de l'AMS : cela a apporté des résultats concluants tant sur le contrôle des copolymérisations que sur l'augmentation des vitesses de polymérisation (en particulier pour le TMI). Ces mêmes copolymérisations peuvent aussi conduire à des fonctionnalisations intéressantes pour des applications particulières.

Enfin, un travail préliminaire sur un autre dérivé à savoir l'atropate de méthyle, a démontré la capacité de ce dernier à contrôler les polymérisations du MMA et de l'acrylate de *n*-butyle plus efficacement que le fait l' α -méthylstyrène (quantité moindre, indices de polymolécularité plus faibles, temps de polymérisation plus faibles, ...). Introduit en moindre quantité, il ne joue plus le rôle de solvant et s'apparente ainsi à des agents classiques de PRC. Les premières tendances de contrôle se sont avérées très satisfaisantes. Néanmoins un travail d'optimisation des conditions expérimentales apporterait de plus amples informations quant aux mécanismes et cinétiques mis en jeu. Ces résultats, encore au stade préliminaire, ouvrent la voie à une approche nouvelle fondée sur l'utilisation de monomères capables de se dimériser réversiblement sous l'effet de la température.

CONCLUSION GENERALE

Les nouveaux développements que connaît le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée, et l'engouement qui s'en résulte, attestent de l'efficacité de ces méthodes dans la synthèse de nouveaux matériaux à architecture bien définie. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes est l'une d'entre elles et certainement celle avec l'ATRP qui est la plus aboutie au plan de la compréhension tant mécanistique que cinétique. L'étape suivante des recherches sur ce système consiste donc à prévoir la transposition et l'application au plan industriel. Pour ce faire, l'industriel doit concevoir un procédé idoine, différent de celui mise en œuvre au laboratoire. Un certain nombre de questions se posait ainsi sur la faisabilité industrielle telle que l'impact de la dilution sur k_t et la qualité de contrôle, sur la proportion de chaînes mortes. C'est dans un tel contexte que ce travail a débuté.

Dans un premier temps, notre objectif était d'évaluer l'influence de la dilution sur la constante de vitesse de terminaison irréversible des chaînes. Par une étude cinétique détaillée sur l'effet radical persistant, nous avons mis en évidence que la longueur des chaînes ainsi que la viscosité globale du milieu n'ont pas d'impact sur k_t . En revanche, cette dernière dépend de la dilution initiale dans le solvant de polymérisation. Ces constatations ont pu être corroborées par des simulations sur le logiciel PREDICI. Nous avons ensuite étendu notre étude à un autre solvant, utilisable industriellement mais impliquant des réactions de transfert.

Restait à la fin de cette partie sur l'effet de la dilution, la question de l'élimination du nitroxyde de l'extrémité des chaînes ainsi préparées. Compte tenu des propriétés de l' α -méthylstyrène, nous avons proposé de l'éliminer en faisant réagir l'alcoxyamine terminale avec ce dernier.

C'est ainsi que nous avons découvert comment cette molécule se comporte en présence d'une alcoxyamine portée par une chaîne polymère et en particulier, qu'elle est capable une fois additionnée par un radical actif, de se recombiner réversiblement. Cette caractéristique tout à fait spécifique nous a incités à approfondir cette étude et à tirer avantage de l'équilibre ainsi formé entre des formes recombinées et actives. Une étude aussi bien mécanistique que cinétique a donc été nécessaire pour employer une telle molécule en vue d'un contrôle. Cela nous a ainsi conduits à mettre en place des méthodes efficaces de couplage de polymères dont l'utilisation peut consister par exemple en la synthèse de polymères α,ω -difonctionnels.

Dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, nous avons mis à profit les connaissances tirées du travail sur le couplage réversible des radicaux issus de l' α -méthylstyrène pour tenter de contrôler la polymérisation des monomères tels le styrène, l'acrylate de *n*-butyle, et le méthacrylate de méthyle. Tous trois se prêtent en présence d' α -méthylstyrène à une copolymérisation plus ou moins « vivante », notion qui n'a pas encore été proposée jusqu'à maintenant. Le contrôle étant principalement fondé sur les rapports de réactivité entre l' α -méthylstyrène et le comonomère, et la propension des radicaux AMS à se recombinaison de manière réversible, le système AMS/méthacrylate de méthyle s'avère le plus intéressant. Rappelons qu'en NMP, ce monomère est celui qui se prête le moins au contrôle de sa polymérisation. Parallèlement, d'un point de vue applicatif, l'incorporation d' α -méthylstyrène dans le copolymère renforce les matériaux méthacryliques jusqu'à une T_g de 150°C. L'application d'un tel contrôle s'est concrétisé par la synthèse de copolymères di- ou tri-bloc à base de P(MMA-*co*-AMS).

Nous avons généralisé par la suite notre étude aux dérivés de l' α -méthylstyrène et en particulier à l'atropate de méthyle. Une étude encore succincte qui mériterait d'être développée a montré les forts potentiels de cette molécule dans le contrôle du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de *n*-butyle.

CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE

I. Techniques analytiques	208
1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	208
2. Chromatographie d'exclusion stérique munie d'une barrette diode	208
3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	208
4. Spectroscopie de masse (MALDI-TOF)	209
5. Spectroscopie infrarouge	209
6. Viscosimétrie	209
7. Analyse enthalpique	209
8. Simulation sur le logiciel PREDICI.....	209
9. Déconvolution	210
II. Procédés de polymérisation	210
1. Purification des réactifs	210
2. Procédure générale de polymérisation	210
3. Procédure de couplage des polymères.....	211
a. Synthèse de l'alcoxyamine précurseur	211
b. Couplage de l'alcoxyamine	211
III. Synthèse de l'atropate de méthyle	211
IV. Annexes	213

I. Techniques analytiques

1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses molaires des homopolymères et des copolymères à blocs ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique. Les analyses sont effectuées dans le THF (3mg/mL) à température ambiante. L'appareil se compose d'une pompe (débit=0,8 mL, pression=71 atm), de quatre colonnes TSK en série et de porosité variable (G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL, G5000HXL) et d'une double détection, réfractométrie différentielle et spectrométrie UV, de type VARIAN. D'autres analyses ont été également effectuées dans le THF avec un appareil muni d'une colonne « fast SEC », muni d'une pompe (débit=1mL/min, pression=47 atm) et d'une double détection réfractométrie différentielle de type VARIAN et d'une détection UV de type DYNAMAX.

Les valeurs des masses molaires sont évaluées à partir d'un étalonnage établi avec des échantillons de polystyrènes linéaires parfaitement définis. Une trace d'hydroquinone est ajoutée aux échantillons comme référence interne.

2. Chromatographie d'exclusion stérique munie d'une barrette diode

Les analyses sont effectuées à température ambiante dans le THF avec un appareil de type WATERS équipé d'une pompe (1mL/min). L'appareil est constitué d'une colonne TSK G4000PWXL et d'une double détection, par réfractométrie différentielle et par une barrette diode 2996.

3. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN¹H ont été enregistrés au moyen d'un appareil Bruker AC 200 en utilisant la fréquence de résonance de 200 MHz. Pour des analyses plus précises, certains ont été réalisés au CESAMO sur un appareil Bruker à la fréquence de 400 MHz. Il en est de même des spectres RMN ³¹P.

Les échantillons de polymère à analyser sont préalablement précipités dans du méthanol puis séchés sous vide avant d'être dissous dans du chloroforme deutérié (CDCl₃, pic caractéristique à 7,26 ppm).

4. Spectroscopie de masse (MALDI-TOF)

Les analyses de spectroscopie de masse des échantillons ont été réalisées par Christelle Absalon au CESAMO sur un appareil ToFSpec Maldi-Tof-Micromass équipé d'un laser à azote pulsé à 337 nm (pulse de 4 ns).

La technique utilisée est la désorption et l'ionisation à partir d'une matrice de dithranol : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI). Les ions sont ensuite accélérés dans un champ magnétique et séparés suivant leur temps de vol (Time of Flight). Les polymères analysés ont été préparés dans une solution de THF en présence de trifluoro acétate d'argent à la concentration de 10 mg/mL.

5. Spectroscopie infrarouge

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Tensor 27. Les différents composés ont été analysés en préparant des pastilles de KBr.

6. Viscosimétrie

Les mesures viscosimétriques ont été réalisées sur l'appareil RheoStress 300 de Thermohaake équipé d'un système de régulation de température par une circulation d'eau ou d'huile (pour notre part, un courant d'huile a permis d'assurer une température constante de 120°C pendant les analyses). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une géométrie de type plan-plan de diamètre 2 cm.

7. Analyse enthalpique

L'analyse enthalpique différentielle des copolymères (Differential Scanning Calorimetry) a été réalisée sur un appareil DSC7 (Perkin Elmer) au LCPO. Les mesures sont faites sous courant d'azote. La montée en température (10°C/min) a été réalisée en deux passages de 20 à 180°C avec une descente en température de 20°C/min.

8. Simulation sur le logiciel PREDICI

Les études de simulation ont été réalisées grâce au logiciel PREDICI accessible au GRL (Atofina, Lacq). Il permet d'intégrer les équations différentielles relatives au modèle cinétique. Le schéma réactionnel, les constantes de vitesse, la nature des espèces réactives (moléculaire ou polymérique) et les conditions de réaction sont saisis en utilisant la fonction

« workshop » du logiciel. Les programmes qui permettent de calculer k_t (constante de terminaison) sont établis à l'aide des fonctions « interpreter » et de la boîte de dialogue « parameter estimation » du logiciel. En retour, l'évolution de la concentration de chacun des réactifs et produits, des masses molaires et donc des indices de polymolécularité en fonction du temps est disponible après calculs du logiciel. Les ordres de grandeur des temps de calcul sont compris entre la seconde et l'heure suivant la difficulté du système introduit initialement.

9. Déconvolution

Les déconvolutions des chromatogrammes CES ont été effectuées sur le logiciel CHROM MANAGER.

II. Procédés de polymérisation

1. Purification des réactifs

Le styrène, l'acrylate de *n*-butyle, le méthacrylate de méthyle, le *tert*-butylbenzène et l'éthylbenzène sont distillés sur hydrure de calcium et conservés au réfrigérateur dans une burette graduée fermée hermétiquement.

L'AIBN est purifié par recristallisation dans l'éther puis séché et stocké au réfrigérateur.

Les alcoxyamines (95%) et le SG1 (85%) sont utilisés tels qu'ils ont été reçus du CRRA (Lyon) ou du GRL (Lacq) sans purification supplémentaire.

2. Procédure générale de polymérisation

Toutes les réactions de polymérisation sont effectuées dans un appareillage schlenk muni d'un barreau aimanté, d'un bouchon et d'une arrivée d'azote. L'amorceur éventuel et/ou l'agent de contrôle préalablement pesés sont ajoutés et le volume de monomère choisi est introduit sous un léger courant d'azote. Le milieu réactionnel est bien homogénéisé et dégazé par trois cycles de congélation/vidé /décongélation afin d'ôter toute trace d'oxygène. Le schlenk est ensuite plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température requise. Lors d'un suivi cinétique, des prélèvements sont effectués périodiquement sous courant d'azote à l'aide d'une seringue en congelant le tube à 0°C. Les échantillons obtenus sont pesés avant et après

dévolatilisation du monomère résiduel. On en déduit la conversion en polymère. Le polymère obtenu est parfois dissous dans du THF et précipité dans du méthanol si une analyse RMN est nécessaire.

3. Procédure de couplage des polymères

a. Synthèse de l'alcoxyamine précurseur

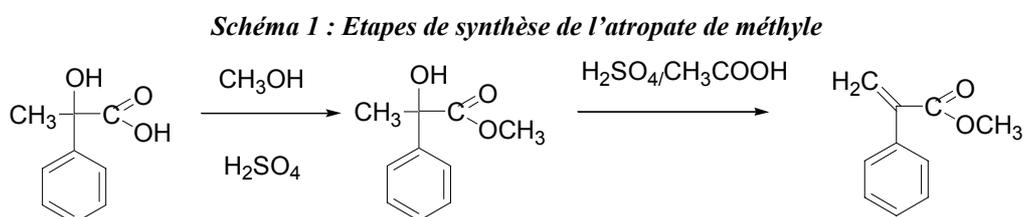
Dans un schlenk, 1,296g de MONAMS ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{-SG1}$) sont ajoutés à 6 mL de styrène. Ce mélange subit les opérations précédemment décrites avant d'être introduit dans un bain d'huile à 120°C . La réaction est arrêtée au bout de 1h30 ; le polymère est précipité dans le méthanol et séché sous vide avant d'être analysé par CES et RMN.

b. Couplage de l'alcoxyamine

L'alcoxyamine précédente (0,578g) est introduite dans un schlenk en présence d' α -méthylstyrène (6mL). Le mélange, dégazé suivant les procédures décrites auparavant, est chauffé à la température voulue (entre 80 et 140°C). Des prélèvements sont effectués sous courant d'azote.

III. Synthèse de l'atropate de méthyle

Le schéma suivant décrit les deux étapes de synthèse de l'atropate de méthyle :



Un mélange d'acide hémihydrate atrolactique (20g, 0,11mol) et de méthanol (100mL) est porté à reflux en présence d'acide sulfurique (3mL) à 80°C pendant une nuit. Le résidu de méthanol est évaporé au rotavapeur. Le liquide jaune obtenu est mélangé à une solution constituée d'acide sulfurique/acide acétique (24mL/6mL) pendant 1h30 à température ambiante puis de la glace est ajoutée dans le milieu. De l'éther est ajouté pour diluer la phase

organique. Après décantation, la phase organique est filtrée puis lavée à l'eau plusieurs fois. Après ajout de K_2CO_3 , la phase organique est à nouveau rincée à l'eau. Enfin, elle est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée pour soutirer le résidu d'éther. Une distillation fractionnée permet de purifier le produit en ôtant 10% en tête et en queue. Le rendement est de 53% et la pureté de 95%.

Son spectre RMN¹H est présenté ci-dessous :

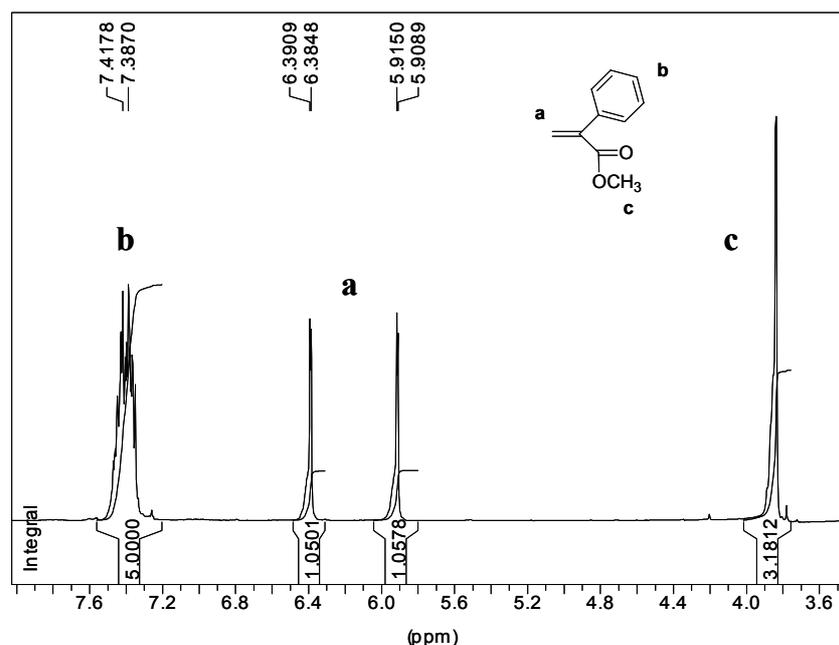
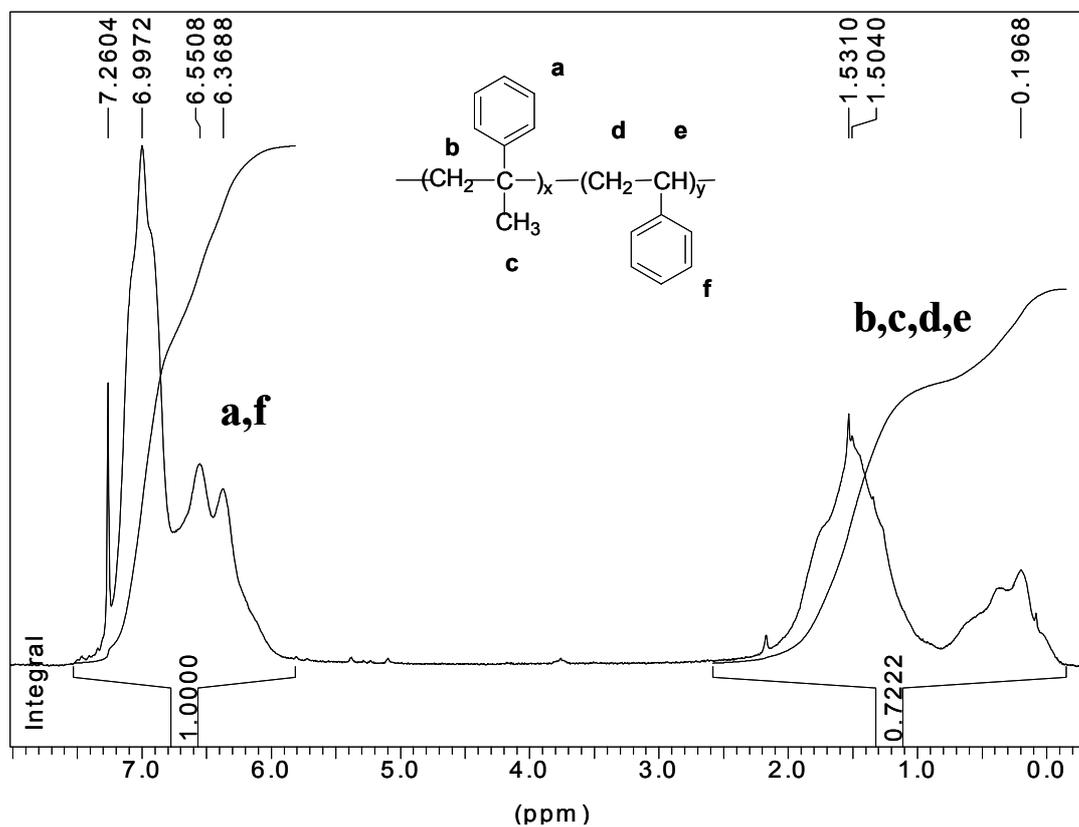


Figure 1 : Spectre RMN¹H de l'atropate de méthyle (δ : entre 7,3 et 7,5ppm (protons aromatiques), 6,4 et 5,9 ppm (double liaison), 3,8ppm (OCH_3))

IV. Annexes

1-Copolymérisation du styrène et de l' α -méthylstyrène

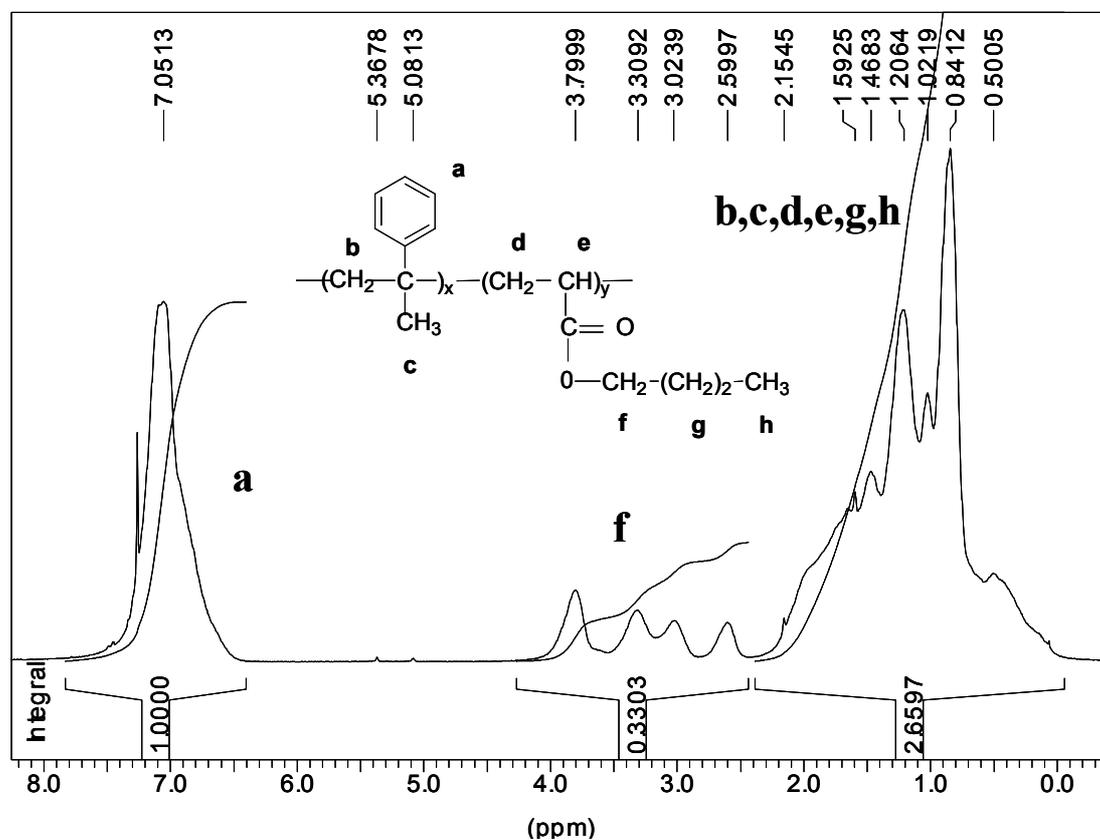


Calcul à deux équations et deux inconnues :

$$5x+5y=A_1 \quad (\mathbf{a+f})$$

$$5x+3y=A_2 \quad (\mathbf{b+c+d+e})$$

2-Copolymérisation du l'acrylate de n-butyle et de l' α -méthylstyrène



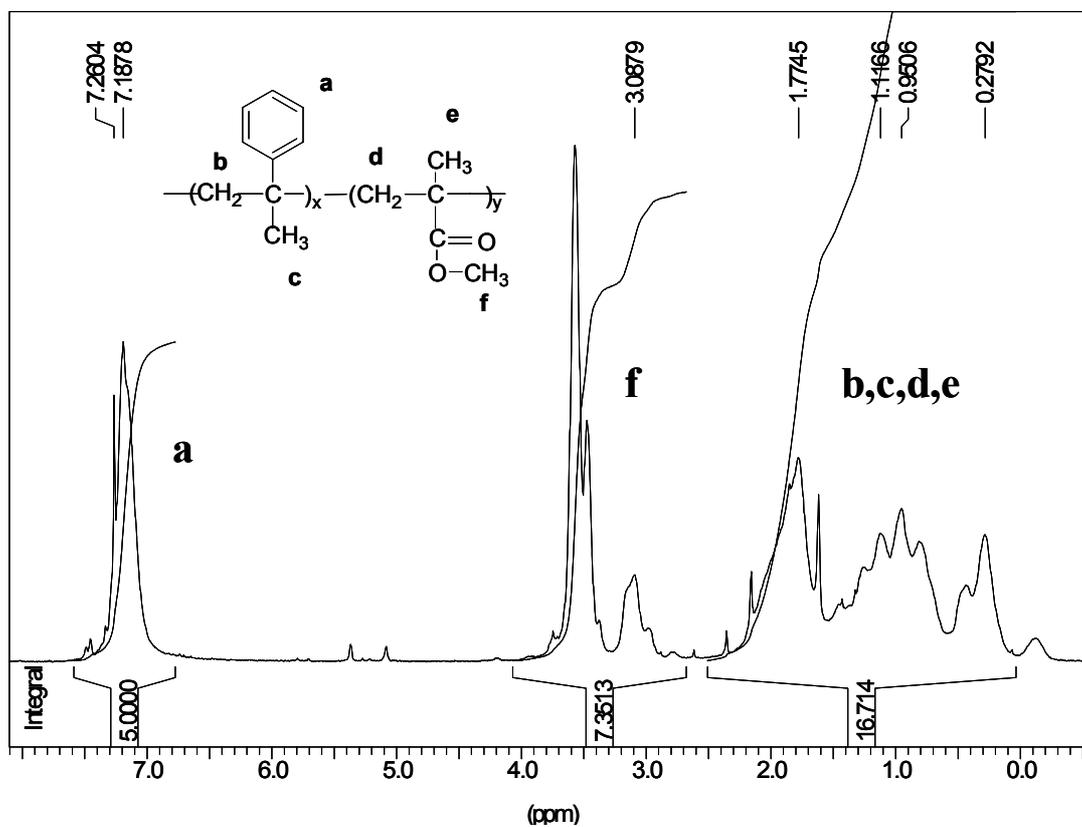
Calcul à trois équations et deux inconnues :

$$5x = A_1 \quad \text{(a)}$$

$$2y = A_2 \quad \text{(f)}$$

$$5x + 10y = A_3 \quad \text{(b+c+d+e+g+h)}$$

3-Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l' α -méthylstyrène



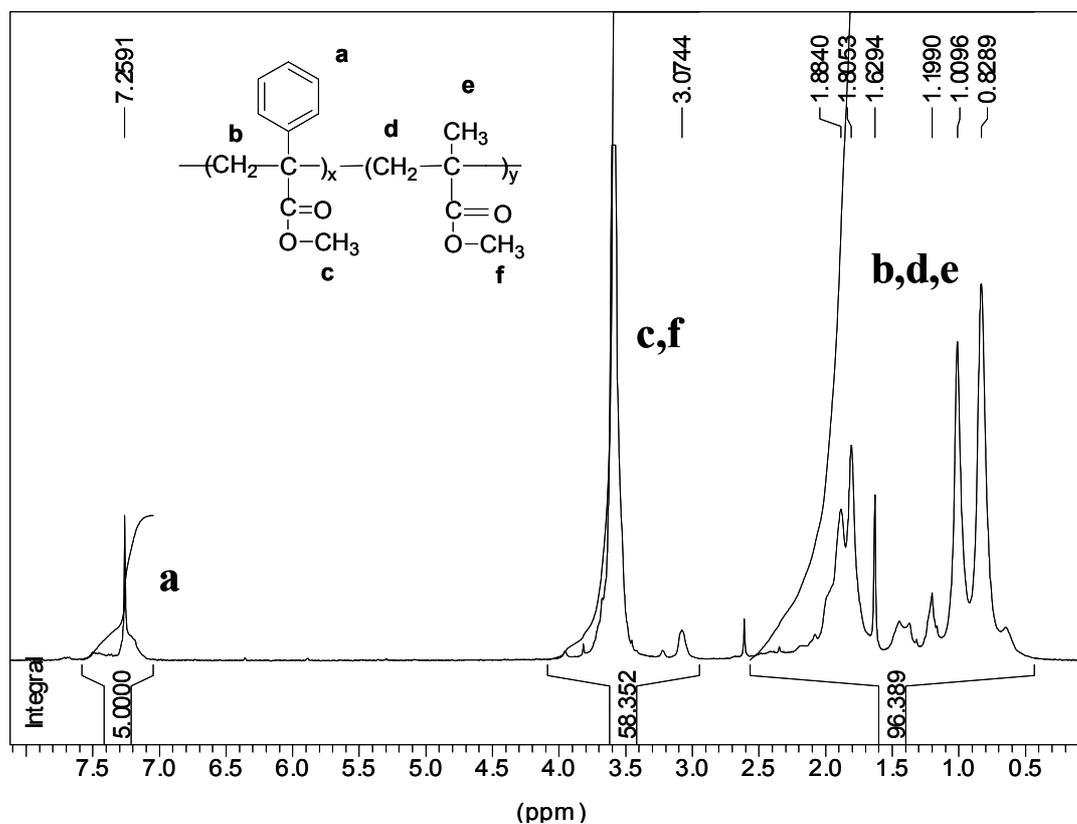
Calcul à trois équations et deux inconnues :

$$5x = A_1 \quad (\mathbf{a})$$

$$3y = A_2 \quad (\mathbf{f})$$

$$5x + 5y = A_3 \quad (\mathbf{b+c+d+e})$$

4-Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'atropate de méthyle



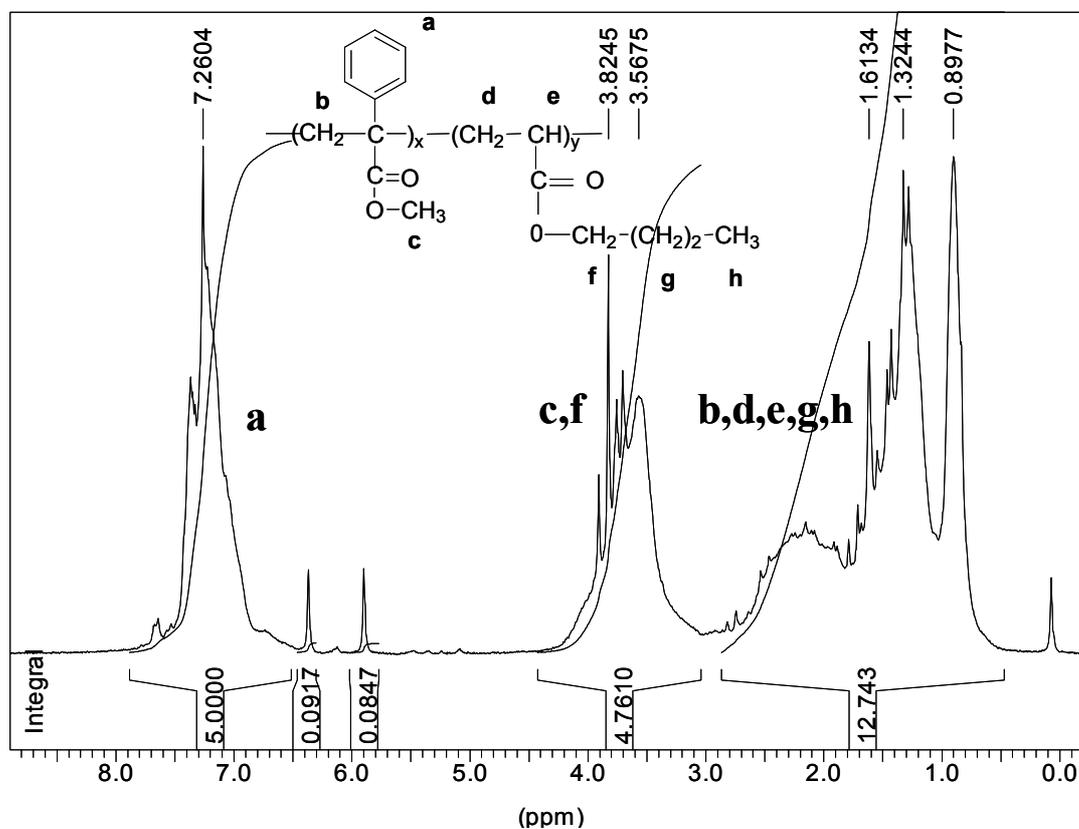
Calcul à trois équations et deux inconnues :

$$5x = A_1 \quad (\mathbf{a})$$

$$3x + 3y = A_2 \quad (\mathbf{c+f})$$

$$2x + 5y = A_3 \quad (\mathbf{b+d+e})$$

5-Copolymérisation de l'acrylate de n-butyle et de l'atropate de méthyle



Calcul à trois équations et deux inconnues :

$$5x = A_1 \quad (\mathbf{a})$$

$$3x + 2y = A_2 \quad (\mathbf{c+f})$$

$$2x + 10y = A_3 \quad (\mathbf{b+d+e+g+h})$$

Les traces de monomères parfois visibles ont été déduites des aires.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans la continuité d'un projet lancé par ATOFINA sur le thème du contrôle de la polymérisation radicalaire par les nitroxydes. Le nitroxyde *N-tert*-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl, appelé communément SG1, a prouvé au cours de travaux précédents son efficacité dans le contrôle de la polymérisation radicalaire du styrène et des acrylates. Le premier objectif de ce travail a consisté à étudier l'influence de la dilution du milieu réactionnel sur le contrôle des polymérisations en présence de SG1, et en particulier sur le taux de chaînes mortes via la détermination de la constante de recombinaison irréversible (k_t) par des simulations numériques. Le deuxième point critique qui a été examiné dans la perspective d'une possible application industrielle a concerné le devenir des extrémités alcoxyamines des polymères préparés par cette voie. A l'aide d' α -méthylstyrène, nous avons non seulement « débarrassé » les polymères de ces fonctions mais avons aussi mis en évidence son mode d'action face à un radical en croissance, à savoir un couplage réversible des chaînes. Ce mécanisme original a été par la suite mis à profit à travers la notion de « copolymérisation pseudo-vivante » en présence d' α -méthylstyrène et de ses dérivés.

Summary :

This thesis is devoted to the study of the nitroxide mediated free-radical polymerization, system developed by ATOFINA company. Previous works showed that the *N-tert*-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxide (SG1) was very efficient in the controlled radical polymerization of styrene and acrylates. The first purpose of this work deals with the investigation of the impact of dilution on the control through the determination of the rate constant of recombination (k_t) and the concentration of dead chains. In the second point we developed a new method to remove the alkoxyamine extremity of the polymers with a view to the industrial scale up of such polymerizations. This has been achieved with the aid of α -methylstyrene above its ceiling temperature. This monomer surprisingly entails a chain reversible coupling which was precisely studied in the third chapter. Then, we showed that α -methylstyrene and its derivatives are able to behave as a controlling agent of the free radical copolymerizations via this mechanism.

Mots clés :

Polymérisation Radicalaire Contrôlée - Nitroxyde - Effet de dilution- Simulations numériques - Constante de vitesse de recombinaison - α -methylstyrene - Couplage de radicaux - Atropate de méthyle - Copolymérisation - Dépropagation -Température plafond.