



HAL
open science

Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et de mélangeage réactif

Séverin Dronet

► **To cite this version:**

Séverin Dronet. Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et de mélangeage réactif. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00430883

HAL Id: tel-00430883

<https://pastel.hal.science/tel-00430883>

Submitted on 10 Nov 2009

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie et Physique des Matériaux

(Ecole doctorale 397)

Présentée par

M. Séverin Dronet

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Matériaux nanostructurés obtenus par combinaison de polymérisation radicalaire contrôlée et mélangeage réactif.

Soutenance prévue le 10 Septembre 2009 devant le jury composé de :

M.
M.
M.
M.
M.

Introduction Générale	5
Chapitre 1. Bibliographie	11
1.1. Synthèse de copolymères par polymérisation radicalaire contrôlée	11
1.2. Mélanges de polymères et copolymères à blocs	47
1.3. Extrusion réactive et greffage	69
Chapitre 2. Matériaux utilisés et conditions expérimentales	83
2.1. Réactifs et polymères utilisés	83
2.2. Conditions expérimentales	90
Chapitre 3. Synthèses des copolymères réactifs par ATRP	95
3.1. Choix des monomères et de la voie de synthèse	95
3.2. Suivi cinétique des synthèses	97
3.3. Mise au point de l'ATRP et protection des acides	103
3.4. Synthèse de copolymère monobloc	110
3.5. Synthèse de copolymères dibloc	119
3.6. Synthèse de copolymères triblocs	128
3.7. Conclusion synthèse	132
Chapitre 4. Greffage de PA par extrusion réactive sur squelette méthacrylate de butyle	135
4.1. Mélanges en extrudeuse	135
4.2. Estimation de l'efficacité du greffage	138
4.3. Greffage sur les copolymères monoblocs : Influence de la réactivité (taux d'acide)	141
4.4. Greffage sur les copolymères diblocs	147
4.5. Greffage sur les copolymères triblocs	153
4.6. Comparaisons des architectures	157
4.7. Effets du recuit	160
4.8. Influence des anhydrides	163
4.9. Influence de la quantité de PA	168
4.10. Structuration des mélanges après extraction	172
4.11. Cristallisation du PA dans les mélanges	175
4.12. Greffage du PA15k	179
4.13. Greffage de deux types de PA (2,5k et 15k)	183
4.14. Discussion et conclusion : greffage du PA sur les différents squelettes de PBMA	188

Chapitre 5. Greffage de PA6 sur des copolymères MAM-ABu-MAM	190
5.1. Généralités sur les MAM-ABu-MAM	190
5.2. Squelettes MAM-ABu-MAM riches en PMMA (Grades durs)	194
5.3. Copolymères MAM-ABu-MAM riche en PABu	204
5.4. Utilisation d'un copolymère PS-PABu-PS	224
5.5. Conclusion greffage sur les triblocs ABA	230
Conclusions	233
Chapitre 6. Annexes	238
6.1. Annexe I : Méthodes expérimentales de caractérisation	238
6.2. Annexes II : Synthèse du M42k10% ; $I_p=1,7$ par AGET-ATRP	243
6.3. Annexe III : Ajustement des paramètres opératoires pour l'extrusion des PBMA/PA	247
6.4. Annexe IV : Estimation de l'efficacité de greffage	249
6.5. Annexe V : Influence de la polymolécularité : mélange PBMA monobloc + PA2,5k	252
6.6. Annexe VI : transparence et diffusion des matériaux	255
6.7. Annexe VII : Propriétés des copolymères de PBMA	257
6.8. Annexe VIII : Protocoles expérimentaux et analyses des synthèses de polymères (chapitre 3)	260
Références	268

Introduction Générale

La synthèse de nouveaux matériaux polymère aux propriétés innovantes répond à la demande croissante de l'industrie de matériaux technologiquement avancés pour un coût économique raisonnable. Plusieurs méthodes sont possibles pour élargir le champ d'application des polymères : développer des nouveaux monomères ou combiner des produits existants par mélangeage réactif. Par analogie aux alliages métalliques, les mélanges de polymères ont été développés pour essayer d'associer des propriétés antagonistes par exemple la rigidité du polystyrène (PS) avec la souplesse du polybutadiène (PB). Cependant la majorité des polymères ne sont pas miscibles et donnent des mélanges macroséparés aux propriétés médiocres. Une solution est de lier chimiquement les deux polymères en formant un copolymère à bloc ou greffé pour éviter la séparation de phase. Cependant la synthèse de ces copolymères nécessite des méthodes de polymérisation contrôlée industriellement contraignante. D'où l'idée de partir de polymères commerciaux mais réactifs et de faire la réaction chimique entre les deux en extrudeuse. Cette méthode à l'avantage d'être directement industrialisable et de faire économiser une étape en faisant la réaction pendant la mise en œuvre grâce à l'extrusion réactive.

Ces systèmes réactifs ont d'abord été développés pour compatibiliser les mélanges en formant une petite quantité de copolymère à bloc comme pour le tensioactif d'une vinaigrette. Mais ces mélanges ne permettent pas d'allier véritablement les deux polymères. Pour une bonne synergie des constituants d'un mélange et pour avoir des propriétés additives, l'idéal est d'avoir un matériau co-continu à l'échelle nanométrique à l'image des microémulsions de tensioactifs. Pour cela il faut que le matériau soit constitué d'une grande majorité de copolymères à bloc qui le structure et qui permet d'incorporer les homopolymères résiduels inhérents à la voie de synthèse.

L'extrusion réactive est la voie choisie pour l'obtention de mélanges nanostructurés co-continus combinant intimement les propriétés des polymères les constituant.

Depuis une dizaine d'années ce type de mélanges s'est considérablement développé car permettant facilement de combiner des polymères commerciaux bien connus comme par exemple : PE/PA¹, PEG/PE, PMMA/PA... Des produits commerciaux utilisant cette technologie sont ainsi d'ores et déjà disponibles pour répondre à des applications nécessitant des hautes performances.

Dans de nombreux cas, les propriétés des mélanges finaux sont limitées à l'utilisation de précurseurs polymères à courte chaîne. En particulier dans les alliages PMMA/PA6 développés par M. Freluche², les mélanges avec un PA de faible masse molaire permettait par un greffage important sur des chaînes de PMMA d'obtenir des matériaux nanostructurés.

Mais l'utilisation d'un PA de masse molaire plus élevée dans les mêmes conditions entraîne une macroséparation de phase et des propriétés mécaniques dégradées. Finalement lors de ce travail, l'utilisation d'un copolymère tribloc dérivé du PMMA, de type MAM-ABu-MAM, permet de résoudre ce problème de longueur de greffons en donnant des mélanges nanostructurés avec du PA de grande masse.

A partir de ces constatations expérimentales, le but de cette étude est de comprendre les mécanismes qui régissent le greffage sur ces squelettes acryliques, d'analyser l'importance de la longueur des greffons sur les propriétés et de proposer des règles pour l'obtention de ces mélanges nanostructurés.

Sur l'exemple des mélanges PMMA/PA6 et MAM-ABu-MAM/PA6, il existe deux différences structurelles entre les deux squelettes PMMA et MAM-ABu-MAM : la structure tribloc du second avec un bloc central incompatible de PABu et la distribution des espèces réactives uniquement sur les blocs latéraux de PMMA du tribloc alors que elles sont statistiquement réparties sur le PMMA. Nous cherchons donc à comprendre l'importance de ces deux paramètres sur le greffage et le mélangeage en extrusion réactive. Pour cela, nous allons étudier le greffage de deux types de polyamide sur quatre structures de squelette (Figure 1) : deux avec une chaîne chimiquement identique mais avec des distributions de fonctions réactives différentes, et deux avec une structure tribloc de type ABA avec des fonctions réactives réparties sur les blocs latéraux ou sur toute la chaîne.

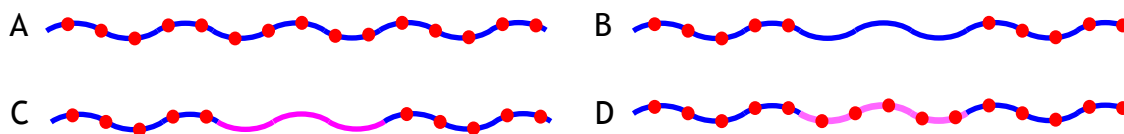


Figure 1 : structures à tester : A et B avec structure chimique du squelette identique mais répartition différentes des espèces réactives, C et D structure tribloc avec un bloc central incompatible et répartition des espèces réactives sur les blocs latéraux ou sur toute la chaîne.

Cette thèse se partage en trois parties expérimentales pour analyser séparément les deux paramètres régissant ces systèmes greffés. En effet, l'étude de l'influence de la distribution de sites réactifs sur la chaîne qui nécessite la synthèse d'architectures originales non commerciales (A et B Figure 1) est divisée en deux chapitres. La synthèse des copolymères et l'étude des mélanges extrudés sont très différentes et sont traitées respectivement aux chapitres 3 et 4. Le chapitre 5 traite de l'étude du greffage sur les copolymères triblocs MAM-ABu-MAM et des différents paramètres régissant ces systèmes. Les synthèses des ces squelettes sont effectués par Arkema et ne seront pas détaillées.

Pour évaluer et comprendre l'influence de la distribution des sites réactifs sur le greffage du PA et l'obtention de mélange nanostructuré, il nous faut disposer de squelettes identiques mais avec des répartitions de sites réactifs contrôlées et différentes. Le contrôle des distributions est géré par la synthèse de copolymères à bloc avec des blocs dits « réactifs » contenant des acides méthacryliques (MA) et des blocs « non réactifs » de pur méthacrylate. Par exemple les architectures de la Figure 1 sont composées pour la A d'un seul bloc réactif

et pour la B de deux blocs réactifs reliés entre eux par un bloc non réactif. Nous décrivons le choix de l'ATRP comme la méthode de synthèse ainsi que le développement d'une technique de suivi des polymérisations in situ. Ensuite nous verrons comment cette technique nous a permis de mettre au point rapidement des synthèses reproductibles de copolymères à bloc avec des distributions de MA variées, des masses molaires identiques et des polymolécularités faibles.

Une fois les architectures monobloc, dibloc et tribloc obtenues et caractérisées entièrement, nous les mélangeront en extrudeuse avec différents polyamides (de masse 2500g/mol et 15kg/mol) et nous analyserons les morphologies et propriétés de ces matériaux.

L'importance de cette partie est de montrer que en conservant un squelette chimiquement identique mais en modifiant la répartition des sites réactifs on pourrait greffer plus de grands greffons. Par exemple nous examinerons si le copolymère tribloc peut, en séparant les sites réactifs aux extrémités de sa chaîne, limiter les répulsions stériques entre les greffons et favoriser le greffage.

Nous comparerons l'effet des différentes architectures sur l'efficacité de greffage, la morphologie des copolymères greffés et les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Le greffage du PA2,5k fournissant des résultats plus parlants, des études sur l'effet de la densité de sites réactif, l'effet du prétraitement pour former des anhydrides et la cristallisation du PA seront faites sur ces mélanges. A partir de cela, nous développerons une méthodologie pour adapter la structure du squelette en fonction de la morphologie et des propriétés du mélange souhaitées. Des essais d'un double greffage PA2,5k et PA15k seront menés pour associer le bon greffage du PA2,5k avec les bonnes propriétés du PA15k. Avant de conclure sur la distribution permettant le meilleur greffage et les meilleures propriétés : monobloc ou tribloc ??

Dans un dernier chapitre (5), pour étudier l'influence du bloc central de PABu sur le greffage et la structuration des mélanges, nous verrons l'analyse de différents squelettes MAM-ABu-MAM. Tout d'abord, nous essayerons de valider l'obtention de matériaux nanostructurés sur un copolymère de référence, et nous essayerons d'élargir la gamme de squelette fournissant ces bonnes propriétés à d'autres squelettes légèrement différents. Ensuite, l'étude des distributions de sites réactifs et compositions des copolymères seront faites sur une famille de MAM-ABu-MAM riches en PABu pour pouvoir ensuite appliquer ces résultats à la synthèse de nouveaux élastomères thermoplastiques.

Finalement à partir des conclusions des deux paramètres principaux évalués dans cette étude, nous choisirons le squelette le plus adapté pour synthétiser un élastomère thermoplastique haute performance à base de PA.

Notations

PR	polymérisation radicalaire classique ou conventionnelle
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
RAFT	Addition-fragmentation réversible
SFRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par radical libre stable
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes
CROP	Polymérisations cationiques par ouverture de cycle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
TEM	Microscopie Électronique à Transmission
RPE	Résonance paramagnétique électronique
GPC	Chromatographie par perméation de gel
GC-MS	Spectrométrie de masse couplée à une chromatographe en phase gazeuse
UV	Ultraviolet
IR	Infrarouge
NIR	Proche infrarouge
CpB	Copolymère à bloc
CpG	Copolymère greffé
CpTb	Copolymère tribloc
ERP	Effet radical persistant
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PBMA	Polyméthacrylate de butyle
PABu	Polyacrylate de butyle
PS	Polystyrène
PA	Polyamide
PA6	Polyamide 6
MA	Acide méthacrylique
AA	Acide acrylique
Anh	Anhydride
BMA	Méthacrylate de butyle
THF	Tétrahydrofurane
CHCl ₃	Chloroforme
BTFBA	
TFT	Trifluorotoluène

PTA	Acide phosphotungstique
RuO ₄	Tetraoxyde de ruthénium
Am	Amorceur
[Am]	Concentration en amorceur
RX	espèce dormante
[RX]	concentration en espèce dormante
P _n ou P	Polymère en croissance
[P _n]	Concentration de chaîne de polymère en croissance
R*	Radical libre
[R*]	Concentration en radical libre
X*	Radical persistant
[X*]	Concentration en radical persistant
M	Monomères
[M]	Concentration en monomères
conv	Conversion
DP _n	Degré de polymérisation
k _{am}	Constante de vitesse d'une réaction d'amorçage
k _p	Constante de vitesse d'une réaction de polymérisation
k _{act}	Constante de vitesse d'une réaction d'activation
k _{desact}	Constante de vitesse d'une réaction de désactivation
k _t	Constante de vitesse d'une réaction de terminaison
T	Température
t	Temps
ΔG _{mel}	Enthalpie libre de mélange
φ	Fraction massique d'un polymère dans un mélange
l ₀	Épaisseur de l'interface
k _B	Constante de Boltzmann
χ _{AB}	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre A et B
b	Longueur de Kuhn d'une chaîne de polymère
ρ ₀	Densité de segments polymères
D	Distance entre lamelles d'un CpB
N	Degré de polymérisation
S ₀	Surface de couverture d'une chaîne de CpB à la saturation
S _c	Surface de couverture d'une chaîne de CpB
σ	Tension interfaciale
γ _{AB}	Tension interfaciales de l'interface polymère A/polymère B
ε _{AB}	énergie d'interaction entre monomères A et B
T _f	Température de fusion
T _g	Température de transition vitreuse

Text	Température d'extrusion
Mn	Masse moyenne en nombre
Mw	Masse moyenne en masse
Ip	Polymolécularité
Tan(d)	Tangente delta (E'/E'')

δ_{PBMA}	$30,36 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	3
δ_{PBMA}	$17,9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	3
δ_{PMMA}	$19,65 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	214
δ_{PABu}	$18,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	214
δ_{PA}	$27,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	214handbook of polymer
δ_{PS}	$18,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	214
V_{PAA}	$38 \text{ cm}^3/\text{mol}$	3
V_{PBMA}	$86,79 \text{ cm}^3/\text{mol}$	3
V_{PMMA}	$83,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$	handbook of polymer
$V_{PA \text{ amorphe}}$	$103 \text{ cm}^3/\text{mol}$	handbook of polymer
$V_{PA \text{ cristallin}}$	$100 \text{ cm}^3/\text{mol}$	handbook of polymer
V_{PABu}	$120 \text{ cm}^3/\text{mol}$	214
V_{PS}	$98 \text{ cm}^3/\text{mol}$	214

Chapitre 1. Bibliographie

1.1. Synthèse de copolymères par polymérisation radicalaire contrôlée

La majorité du tonnage des polymères commerciaux disponibles actuellement est synthétisée par voie classique : polymérisation radicalaire en chaîne ou polycondensation qui sont faciles à mettre en œuvre mais limitées à des architectures rudimentaires. Pour la synthèse de copolymères à bloc, des méthodes de polymérisation dite « vivante » sont nécessaires. Lors de ces synthèses, toutes les chaînes sont amorcées en même temps et croissent à la même vitesse, on obtient donc des polymères bien définis avec des distributions de masses molaires étroites. Le caractère vivant nous permet d'arrêter la polymérisation à un moment donné ou après épuisement des réactifs, puis de continuer en ajoutant par exemple des monomères de nature chimique différente, on obtient ainsi un copolymère à bloc.

Les polymères que nous voulons synthétiser sont des copolymères fonctionnels (contenant des monomères réactifs) avec des architectures de types diblocs et triblocs et des masses molaires bien contrôlées. Il nous faut donc une voie de synthèse vivante et contrôlée, si possible, facile à mettre en œuvre au laboratoire. Dans cette partie, nous allons donc détailler les spécificités des différentes méthodes de polymérisation en fonction du type d'architectures qu'elles permettent de synthétiser. Nous regarderons d'abord la polymérisation radicalaire classique pour la synthèse de copolymères statistiques, puis nous nous intéresserons aux polymérisations vivantes pour la synthèse des architectures plus complexes, et enfin nous nous concentrerons sur la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) que nous avons choisi de mettre en œuvre lors de cette thèse.

1.1.1. Architectures des copolymères

Dans le cas le plus simple, un polymère est une macromolécule linéaire constituée d'un seul type de monomères : un homopolymère. Au niveau suivant de complexité, le polymère peut être composé de deux monomères, A et B, de nature chimique différente qui peuvent s'arranger de façon aléatoire, alterné, en bloc ou en gradient le long de la chaîne. On peut ensuite augmenter encore le degré de complexité en ajoutant d'autres monomères ou en faisant varier l'architecture moléculaire : en étoile, en peigne, hyperbranché... Un copolymère fini est donc la combinaison d'une composition bien définie et d'une architecture donnée comme illustré à la Figure 2.

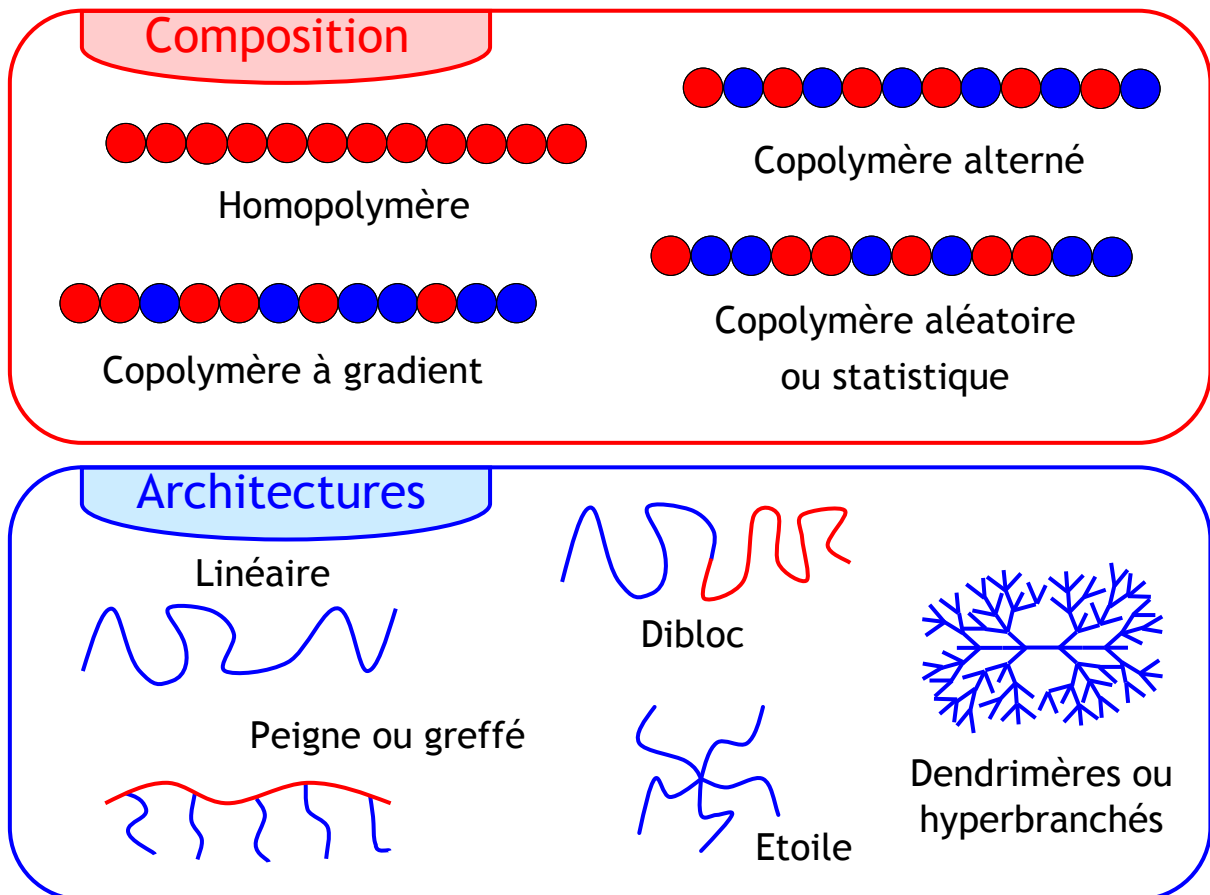


Figure 2 : Diversité de composition et d'architecture des copolymères.

Les compositions les plus simples de type homopolymère, statistique et alternée avec une architecture linéaire peuvent être obtenues facilement par des méthodes de polymérisation non contrôlée : par exemple la polycondensation (alternée) ou la polymérisation radicalaire en chaîne (statistique). Par contre, les architectures plus complexes de la Figure 2 nécessitent des méthodes de polymérisations dites « vivantes » ou contrôlées.

Pour la synthèse de nos copolymères nous avons choisi la polymérisation radicalaire non contrôlée pour faire des copolymères statistiques et contrôlée pour faire des copolymères à bloc. Ces techniques sont faciles à mettre en œuvre au laboratoire et sont compatibles avec nos monomères.

1.1.2. Polymérisation radicalaire conventionnelle

La polymérisation radicalaire conventionnelle (PR) représente la principale voie de synthèse des polymères commerciaux : 50% des matières plastiques⁴ et permet la synthèse d'une grande diversité de polymères comme par exemple : le polyéthylène basse densité (PEBD), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polystyrène et ses copolymères (avec de l'acrylonitrile, du butadiène, etc), les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polyacrylamides, les polyacétates de vinyle, les alcools polyvinyliques ainsi que des polymères fluorés. Elle est très intéressante industriellement par sa facilité de mise en œuvre et son faible coût, et elle peut s'opérer dans différents milieux : homogènes (en masse, solution,...) ou hétérogènes

(émulsion, suspension,...). Nous allons présenter rapidement ici le mécanisme et la cinétique de la PR pour l'obtention d'homopolymères ou de copolymères statistiques.

1.1.2.1. Mécanisme

Les espèces actives en PR sont des radicaux organiques libres⁵, typiquement hybridés sp^2 et qui peuvent être stabilisés par des effets inductifs et/ou mésomères. Cela conduit à une mauvaise stéréosélectivité, mais une bonne régio et chimie-sélectivité de la réaction de polymérisation. En effet, la réaction de propagation se fait par addition radicalaire sur le C le moins substitué du monomère et donc favorise les structures de chaînes de type tête à queue. Les effets inductifs des groupes substituants permettent de stabiliser les radicaux et de diminuer leur réactivité comme illustré à la Figure 3.

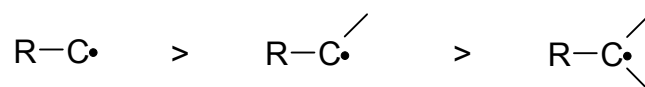


Figure 3 : Réactivité des radicaux en fonction de leur degré de substitution

La PR, comme toutes les polymérisations en chaîne, comprend quatre réactions élémentaires : amorçage, propagation, transfert et terminaison.

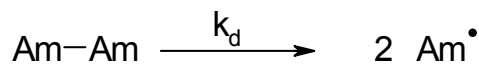


Figure 4a : Étape d'amorçage de la PR

Dans des conditions quasi-stationnaires, la vitesse d'amorçage ($k_d \sim 10^{-5} s^{-1}$) est beaucoup plus lente que la vitesse de propagation. Cet amorçage lent est obtenu en utilisant des amorceurs radicalaires avec des temps de demi-vie de l'ordre de 10h, typiquement des peroxydes, des diazènes (AIBN), des systèmes redox ou des sources d'UV qui produisent lentement des radicaux amorceurs. A la fin de la polymérisation, les amorceurs n'ayant pas réagi restent dans le milieu réactionnel.

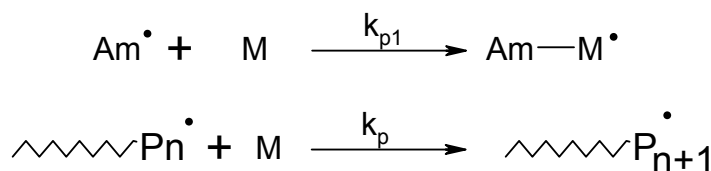


Figure 4b : Étape de propagation de la PR

La propagation se fait par addition sur un monomère du radical au bout de la chaîne en croissance. Dès que le radical est formé par clivage homolytique de l'amorceur, celui-ci réagit très rapidement ($k_p > 10^3 mol^{-1}.s^{-1}$) avec un maximum de monomères ($DP_n \sim 1000$) présents jusqu'à extinction du radical par réaction de terminaison ou de transfert.

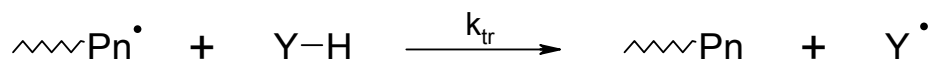


Figure 4c : Étape de transfert de la PR. Y= chaîne polymère, solvant, monomère ou agent de transfert.

Le radical en croissance étant très réactif, celui-ci peut réagir sur beaucoup d'espèces du milieu réactionnel : comme une chaîne polymère, une molécule de solvant, un monomère ou un agent de transfert. Ces réactions sont appelées transfert et elle génère une nouvelle chaîne en croissance ou des ramifications sur les chaînes. Les réactions de transfert n'ont pas d'incidence sur la cinétique mais modifient les distributions de masse molaire.



Figure 4d : Étape de terminaison de la PR.

Les réactions de terminaison biomoléculaire radicalaire de couplage ou dismutation sont très rapides ($k_t > 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mais essentiellement contrôlées par la diffusion. En PR, elles sont la principale source de rupture de chaîne. Pour obtenir des longues chaînes, la vitesse de terminaison doit être beaucoup plus lente que celle de propagation. Comme la terminaison est une réaction du 2nd ordre par rapport à la concentration en radicaux et la propagation du 1^{er} ordre, la vitesse de terminaison devient plus lente que celle de propagation pour des concentrations en radicaux très faibles. Une concentration très faible en radicaux (ppm ou ppb) est obtenue avec un amorçage très lent (comme décrit au début du paragraphe).

1.1.2.2. Cinétique

La cinétique globale de la PR peut être décrite par l'Équation 1, où la vitesse de polymérisation dépend de la concentration en monomère ([M]), de la concentration en amorceur ([Am]), de l'efficacité d'amorçage (f) et des constantes de vitesse de la décomposition radicalaire de l'amorceur (k_d), de la propagation (k_p) et de la terminaison (k_t).

Équation 1
$$R_p = k_p \cdot [M] \cdot \sqrt{f \cdot k_d \cdot [Am] / k_t}$$

Les acrylates sont beaucoup plus réactifs que les méthacrylates, et la longueur de la chaîne alkyle de l'ester a peu d'effet sur la cinétique de polymérisation. Par contre, la longueur du substituant alkyle ainsi que la longueur de la chaîne diminue fortement la vitesse de terminaison en diminuant la vitesse de diffusion des chaînes.

Le degré de polymérisation (ou la masse molaire) dépend du rapport de la constante de vitesse de polymérisation sur la racine carré de la constante de vitesse de terminaison ($k_p/k_t^{1/2}$). Quand la contribution des réactions de transferts peut être négligée, le degré de

polymérisation dépend de la racine carré de la concentration en amorceur radicalaire, comme sur l'Équation 2.

$$\text{Équation 2} \quad DP_n = \frac{k_p[M]}{\sqrt{f \cdot k_d[Am] \cdot k_t}}$$

Un degré de polymérisation élevé est obtenu pour des vitesses d'amorçage et de terminaison faibles, ce qui permet de réduire la concentration en radicaux et ainsi de diminuer la polymolécularité.

1.1.2.3. Copolymérisation

La PR permet de synthétiser facilement des copolymères statistiques ou alternés en fonction des rapports de réactivité des monomères utilisés.

Pour la copolymérisation de deux monomères M_1 et M_2 (Figure 5), les rapports de réactivités r_1 et r_2 sont définis comme la réactivité relative entre l'addition de son propre monomère et du monomère de nature différente (Équation 3).



Figure 5 : Différentes réactions de propagations possibles lors de la copolymérisation des monomères 1 et 2.

$$\text{Équation 3} \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Les rapports de réactivité nous permettent d'évaluer quel sera l'enchaînement des monomères dans le copolymère :

- Si $r_1 = r_2$: la réactivité des deux monomères vis-à-vis d'eux-mêmes et de l'autre est identiques, on aura un copolymère statistique avec la même composition que le milieu de polymérisation. Et si on a la même quantité de 1 et de 2 au départ, on formera un copolymère alterné.
- Si $r_1 > r_2$: la réactivité des monomères 1 est plus grande que celle des 2, on aura donc une évolution de la composition de chaînes durant la polymérisation, avec au début des chaînes riches en 1 et à la fin des chaînes riches en 2.
- Si $r_2 > r_1$: on a le même phénomène que le cas précédent en inversant 1 et 2.
- Si $r_1 \gg 1 \gg r_2$: La réactivité des monomères 1 est beaucoup plus grande et ils n'ont pas de tendance à alterner, la copolymérisation n'est pas possible et on formera des homopolymères de 1 puis des homopolymères de 2.
- Si $r_1 \ll 1 \ll r_2$: même cas que le précédent en inversant 1 et 2.

Les rapports de réactivités varient avec la température, la pression, et la nature du solvant⁶.

Grace aux rapports de réactivité, on peut suivre la composition instantanée du polymère formé. La relation entre la composition du milieu en monomères et celle du copolymère formé à l'instant t est donnée par l'Équation 4.

Équation 4

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])}$$

Avec $[m_1]$ et $[m_2]$ les quantités respectives de monomère 1 et 2 dans le copolymère formé, $[M_1]$ et $[M_2]$ les concentrations de monomères 1 et 2 dans le milieu réactionnel. En intégrant cette équation jusqu'à la conversion finale, on peut connaître l'évolution de la composition du polymère fini.

1.1.2.4. Conditions expérimentales

La PR est une méthode de synthèse très facile à mettre en œuvre de part sa très grande flexibilité de conditions d'utilisation comme le montre les trois points suivants :

- Milieux : en masse, solution ou phases dispersées (suspension, émulsion, miniémulsion, microémulsion et émulsion inverse).
- Solvants : la plupart mais sans atomes ou groupes facilement arrachables, sauf si des polymères de faibles M_n sont souhaités.
- Températures de réaction : de -100°C à plus de 100°C . Sauf l'éthylène, peu réactif qui requière de hautes températures, mais sous ces conditions beaucoup de réactions de transfert se produisent menant à des polymères (hyper)branchés (polyéthylène basse densité).

La durée de vie moyenne d'une chaîne en croissance est d'environ 1 s, ce qui correspond à 1000 étapes de propagation d'une durée de 1 ms, ce qui est trop court pour toute manipulation chimique : fonctionnalisation terminale ou ajout d'un second monomère pour faire un copolymère à bloc. Il est donc nécessaire de ralentir la cinétique de polymérisation en trouvant une espèce non réactive (dormante) en équilibre avec notre radical en croissance, pour ainsi obtenir une polymérisation radicalaire contrôlée.

1.1.3. Polymérisations vivantes

La notion de polymérisation « vivante » a été introduite par Michael Szwarc lors de la mise au point de la polymérisation anionique⁷ en 1956. Il l'a définie comme « une polymérisation au cours de laquelle, à tout instant, toutes les molécules de polymères sont porteuses d'un centre actif ». Son travail a permis la synthèse de nouveaux polymères bien définis et a ouvert des nouvelles voies de synthèse de copolymères à architecture originale (voir Figure 2). En particulier, des copolymères à bloc⁸ qui ont la faculté de se structurer à l'échelle du nanomètre offrant des nouvelles propriétés très étudiées en physique des polymères. Ces

techniques de polymérisation ont d'abord été appliquées en milieu académique puis furent très vite adaptées à l'échelle industrielle pour mener à la production de plusieurs produits commerciaux, notamment les élastomères thermoplastiques.

1.1.3.1. Polymérisation anionique

La base de l'obtention de polymères bien définis par Szwarc est l'élimination des réactions de terminaison et de transfert pour les polymérisations en chaînes. Ceci vient de la nature même des centres actifs utilisés : des anions, qui se repoussent empêchant les réactions de terminaison. De plus, les autres processus de rupture de chaînes sont évités par le développement de techniques de grand vide pour minimiser les traces d'eau (<1 ppm) et d'air qui pourraient tuer les anions des chaînes en croissance.

Par ailleurs, la polymérisation anionique demande d'une part un amorçage très rapide et d'autre part la propagation doit être relativement lente pour contrôler les distributions de longueurs de chaîne. L'amorçage est obtenu en utilisant des amorceurs lithiens très réactifs dans des solvants aprotiques. La propagation lente est obtenue grâce à la formation de paires d'ions aux bouts des chaînes actives qui, en première approche, peuvent être considérées comme des espèces « dormantes » car elles ont une réactivité de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des ions libres⁹. Les processus d'échange d'ions entre espèces actives et dormantes sont très rapides par rapport à la propagation pour assurer le contrôle de la polymérisation.

1.1.3.2. Autres polymérisations vivantes

La polymérisation cationique peut aussi être vivante en utilisant une espèce dormante en équilibre avec les carbocations en croissance pour limiter les réactions de transfert. Pour cela, il faut associer un co-amorceur, souvent un acide de Lewis, à l'amorceur classique de polymérisation cationique pour obtenir un contrôle de la réaction par l'établissement d'un équilibre chaîne dormante/vivante (Figure 6).

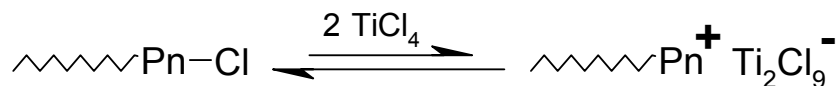


Figure 6 : Équilibre chaîne dormante/active pour la polymérisation cationique vivante.

Cet équilibre permet une réduction de la vitesse de polymérisation globale, allongeant ainsi la durée de vie des chaînes en croissance de quelques millisecondes à quelques minutes ou heures. On obtient ainsi des polymères peu affectés par les processus de transfert et bien contrôlés. Cependant, cette méthode de polymérisation vivante nécessite d'adapter le couple amorceur/co-amorceur au système à polymériser.

Une autre polymérisation vivante est la polymérisation par ouverture de cycle¹⁰. La polymérisation des monomères cycliques peut être anionique et dans ce cas, avec un

amorçage rapide, on retrouve la polymérisation anionique vivante. D'autre part, la ROP peut être contrôlée en utilisant un catalyseur pour former un complexe de coordination au bout de la chaîne en croissance. Cette ROP par coordination est amorcée et catalysée par des alkoxydes ou des carboxylates métalliques ($\text{Al}(\text{OR})_3$ et $\text{Sn}[(\text{OC}=\text{O})\text{R}]_2$), et dans ce cas l'amorçage est très rapide et le complexe de coordination au bout de chaque chaîne en croissance apporte le caractère vivant à la polymérisation et permet d'éviter les réactions de transfert. La ROP cationique vivante permet aussi la synthèse de polymère bien définis avec de nombreux monomères hétérocycliques¹¹.

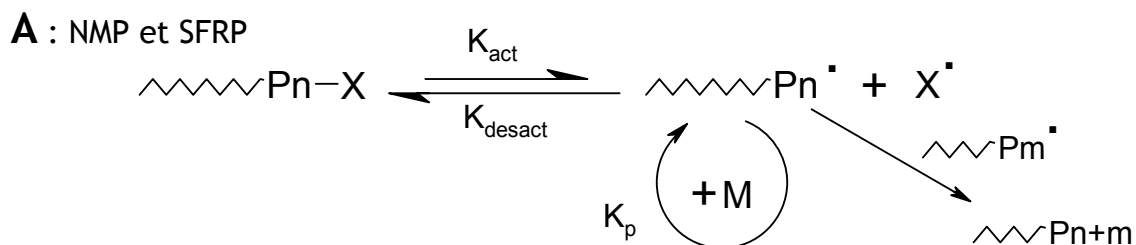
Les polymérisations ioniques contrôlées ont été beaucoup étudiées et discutées. Nous allons maintenant détailler la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), qui présente l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre au laboratoire.

1.1.4. Polymérisations radicalaires contrôlées/"vivantes"

1.1.4.1. Bases de la polymérisation radicalaire contrôlée

Dès les années 60, des travaux ont été menés pour essayer contrôler la polymérisation radicalaire en ralentissant la cinétique¹², mais finalement, c'est la découverte d'espèces dormantes en équilibre avec les radicaux en croissance, qui a permis de contrôler cette polymérisation. Ces espèces dormantes permettent de réduire fortement les réactions de rupture de chaîne et associées à un amorçage rapide, on a tous les éléments d'une polymérisation « vivante ».

L'établissement de la dynamique des équilibres entre radicaux en croissance et différentes espèces dormantes est la base de tous les systèmes de PRC¹³. La nature de l'espèce dormante permet de distinguer trois principales voies de polymérisation radicalaire contrôlée (Figure 7). La chaîne dormante peut être un halogénure d'alkyle comme dans la polymérisation par transfert d'atome (ATRP), un thioester comme dans les processus de transfert de chaînes par fragmentation/addition réversible (RAFT) ou une alkoxyamine comme dans la polymérisation contrôlée par un radical libre stable (SFRP ou NMP quand le radical stable est un nitroxyde). Les radicaux libres peuvent être générés pas un processus de décomposition thermique (Figure 7a : NMP, SFRP), par une réaction catalysée (Figure 7b : ATRP) ou par un processus de fragmentation avec échange (Figure 7c : RAFT).



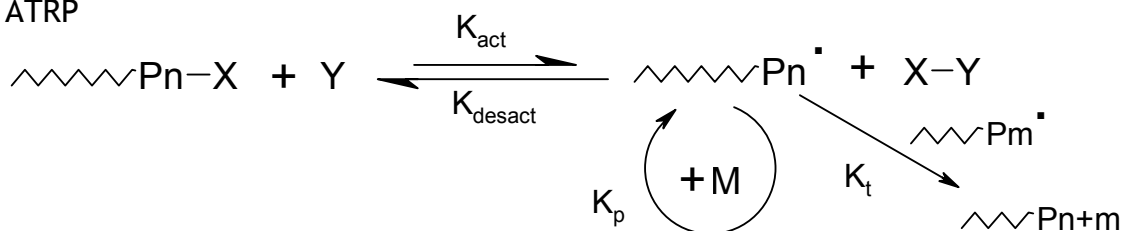
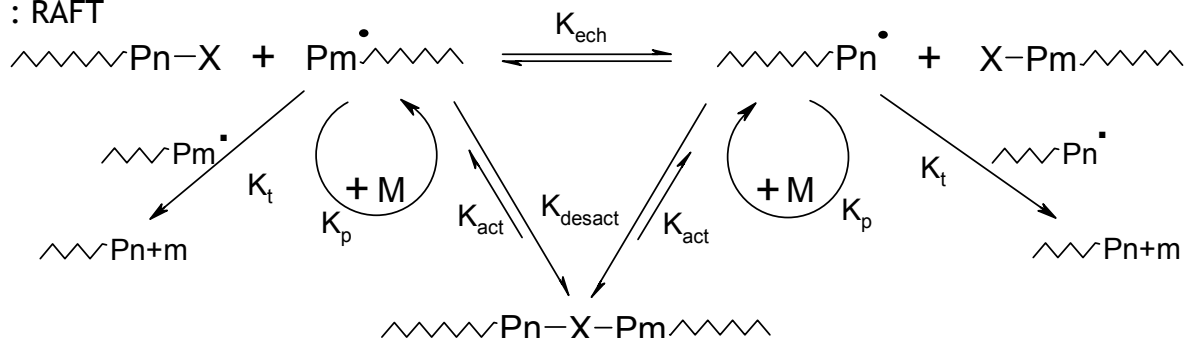
B : ATRP**C : RAFT**

Figure 7 : Schéma de polymérisation des différentes PRC. a : NMP et SFRP, b : ATRP et c : DT et RAFT.

Un échange rapide entre les espèces actives et dormantes est nécessaire pour un bon contrôle de la polymérisation. Une espèce en croissance (Pn^\bullet) peut idéalement réagir avec seulement quelques monomères (pendant quelques millisecondes) après elle est désactivée dans son état dormant (où elle y reste quelques secondes).¹⁴ Finalement, comme en PRC le processus complet de propagation peut durer jusqu'à plusieurs jours, on a l'opportunité de mener différentes procédures de synthèses comme la fonctionnalisation terminale ou l'extension des chaînes pour former des blocs.

1.1.4.2. Effet radical persistant

A l'exception de la RAFT, dans les autres voies de PRC la formation du radical actif (Pn^\bullet) par rupture homolytique implique la formation d'un second radical X^\bullet (Figure 8). Pour qu'il y ait contrôle de la polymérisation, il faut que ce radical X^\bullet soit suffisamment stable pour ne pas provoquer de polymérisation ou des réactions parasites et qu'il réagisse uniquement avec Pn^\bullet pour reformer l'espèce dormante. Grâce à sa grande stabilité (relativement à Pn^\bullet), le radical X^\bullet a été appelé radical persistant par Finke¹⁵ puis ce concept a été généralisé par Fisher¹⁶. L'effet radical persistant (ERP) est une caractéristique cinétique particulière qui provoque un effet d'autorégulation de la polymérisation. Les radicaux en croissance Pn^\bullet sont rapidement piégés par un processus de désactivation (k_{desact}) par l'espèce X^\bullet , qui est typiquement un nitroxyde¹⁷ ou une espèce organométallique¹⁸ (ex : CuCl_2). Les espèces dormantes sont activées (k_{act}) thermiquement, en présence de lumière ou avec un catalyseur approprié (Ex : Cu^+ en ATRP). Les radicaux actifs (Pn^\bullet) peuvent se propager (k_p) mais aussi se terminer (k_t). Cependant, les radicaux persistants (X^\bullet) ne peuvent pas se terminer avec un autre mais seulement (réversiblement) par couplage avec l'espèce en

croissance. Chaque cas de terminaison P_n^*/P_n^* est accompagné par la formation irréversible de $2 X^*$. La concentration en radicaux stable augmente pendant que la concentration en radicaux actif diminue, ce qui provoque une diminution des réactions de terminaison. X^* peut être présent dans des concentrations 1000 fois supérieures à P_n^* favorisant la désactivation.

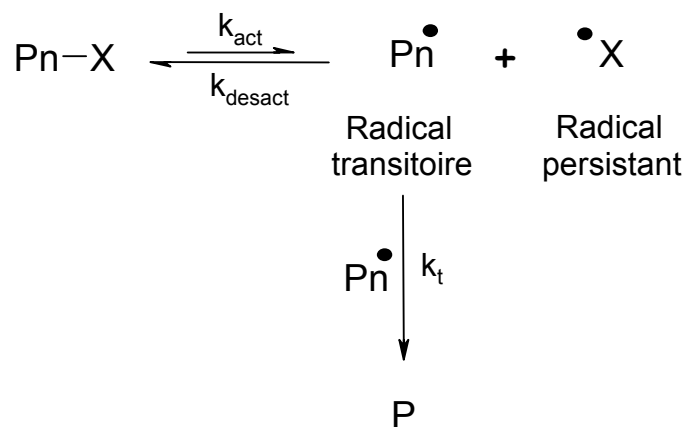


Figure 8 : Schéma de la formation des radicaux transitoire et persistant lors d'une PRC.

Les PRC utilisant des radicaux persistants requièrent une quantité de X^* égale ou supérieure à celle des P_n^* pour avoir un contrôle de la réaction.

1.1.4.3. Points communs et différence entre PR et PRC

PRC et PR agissent par le même mécanisme radicalaire, donnant la même chimio-, régio- et stéréosélectivité, et s'applique à la même gamme de monomères. Cependant, des différences importantes existent :

- Le temps de vie des chaînes en croissance est allongé de ~ 1 s dans la PR à plusieurs heures dans la PRC.
- L'amorçage de la PR est lent et les chaînes sont formées les unes après les autres. Alors qu'en PRC, l'amorçage est quasi instantané et toutes les chaînes croissent simultanément.
- En PR, la masse molaire du polymère ne dépend pas de la conversion alors qu'en PRC, la masse molaire évolue linéairement avec le temps.
- A un instant t donné, en PR quasiment toutes les chaînes sont mortes, alors qu'en PRC la proportion de chaînes mortes est habituellement $< 10\%$.
- La PRC est plus lente que la PR.
- La concentration en radicaux est fixée par le rapport des vitesses d'amorçage et de terminaisons en PR, et par le rapport des vitesses d'activation et de désactivation en PRC (effet radical persistant).
- En PR, la vitesse de terminaison diminue avec la conversion car la viscosité du milieu augmente ralentissant ainsi la diffusion des longues chaînes. En PRC, la vitesse de

terminaison est régulée par l'effet radical persistant, et diminue avec la conversion car les longues chaînes diffusent moins vite pour se recombinaison.

1.1.5. Différentes méthodes de PRC

Nous détaillons ici les trois principales voies de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ainsi que les espèces dormantes qui leur sont associées.

1.1.5.1. Polymérisation radicalaire contrôlée par radical libre stable (SFRP et NMP)

Le contrôle de cette polymérisation repose sur le piégeage réversible des radicaux en croissance (Pn^*) par des radicaux stables ou persistants (X^*), conduisant à la formation d'espèces dormantes ($Pn-X$) par la création d'une liaison covalente.

Parmi les différents radicaux X^* utilisés, les nitroxydes présentent les meilleures performances et sont encore aujourd'hui les plus étudiés. Du fait de leur grande aptitude à réagir avec les radicaux carbonés, ces radicaux très stables ont d'abord été utilisés comme agents de piégeage ou « trapping »¹⁹, avant d'être valorisés en PRC. Le caractère stable du radical X^* vient du fait qu'il ne peut pas réagir sur lui-même par $X^*+X^* \rightarrow X-X$, mais uniquement sur les radicaux en croissance (Figure 8).

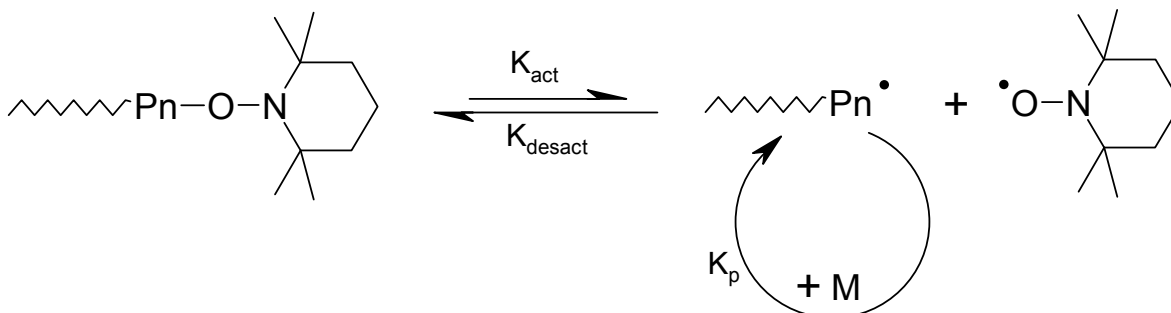


Figure 9 : Schéma de l'équilibre entre espèce dormante et actives en NMP.

L'équilibre entre espèces dormantes et vivantes (Figure 8) est régi par les constantes k_{act} et k_{desact} qui dépendent de la stabilité de l'alkoxyamine, de la nature des radicaux Pn^* et $R-N-O^*$ et de la température. Le choix de ces paramètres permet d'ajuster la concentration en macro radicaux propageant à une valeur très faible $\sim 10^{-8}$ mol.L⁻¹, pour des concentrations initiales en monomères et nitroxydes comprise entre 10 et 10⁻² mol/L. Il existe de nombreuses radicaux nitroxydes pouvant être utilisés en PRC (Figure 10), mais le choix du nitroxyde est dicté par les monomères à polymériser.

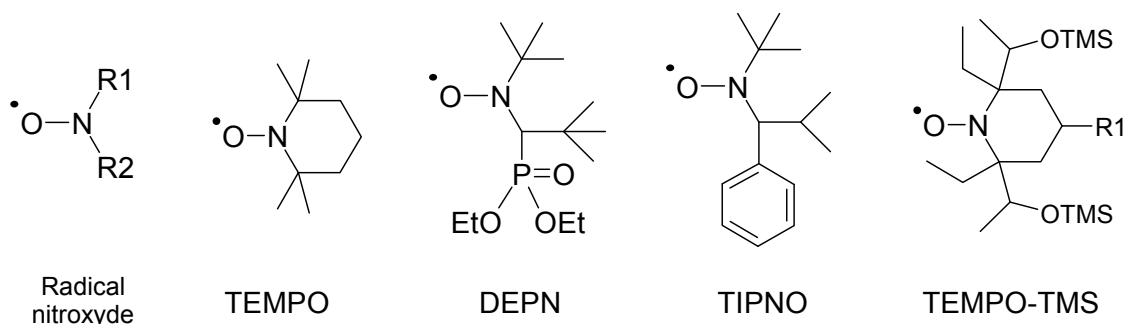


Figure 10 : Exemples de différents radicaux nitroxydes couramment utilisés en NMP. TEMPO = 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, DEPN = SG1²⁰ = N-tert-butyle-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl) nitroxyde, TIPNO = 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde.

Une des principales limitations de cette méthode vient du fait qu'à ce jour, on connaît seulement un nombre limité de couples monomères/nitroxydes qui permettent un bon contrôle de la polymérisation. Au niveau industriel, la NMP est utilisée principalement pour la synthèse de monomères styréniques et acryliques avec des nitroxydes dérivés du DEPN²⁰. Des effets stériques sont responsables du mauvais contrôle des méthacrylates : la formation de l'alkoxyamine est défavorisée au profit de l'arrachage d'un proton en α du radical en croissance.²¹ Une solution consiste à copolymériser une petite quantité de styrène avec le MMA (environ 10%) pour obtenir un bon contrôle.²²

1.1.5.2. Polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible (RAFT)

Le contrôle de cette polymérisation repose sur un échange réversible d'un groupe (dithiocarboxylate, dithioester, dithiocarbamate ou encore xanthate) entre le macroradical actif et la chaîne en croissance momentanément dormante²³. Il suffit donc simplement d'ajouter un agent de transfert (bien choisi) à un système de PR conventionnel pour obtenir un contrôle de la polymérisation. En théorie, la RAFT peut se faire dans les mêmes conditions que pour la PR : en masse, solution, émulsion... l'amorçage se fait par un amorceur de PR classique et ensuite l'agent de transfert intervient pour contrôler la polymérisation.

Au contraire, les systèmes par transfert dégénératif (RAFT) ne sont pas basés sur l'ERP. De tels systèmes suivent des cinétiques classiques de PR avec un amorçage lent et une terminaison rapide. La concentration d'agent de transfert est plus importante que celle de d'amorceurs radicalaires. Ainsi, l'agent de transfert joue le rôle d'espèce dormante. Les monomères sont consommés par une très faible concentration de radicaux qui peuvent se terminer mais aussi s'échanger dégénérativement avec d'autres espèces dormantes.

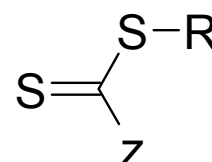


Figure 11 : Structure général de l'agent de contrôle de RAFT.

Les agents contrôlant la polymérisation en RAFT possède la structure commune de la Figure 11, avec au centre un atome de carbone lié à deux soufres dont un par une double liaison, un groupe Z qui permet de le stabiliser sous sa forme radicalaire, et un groupe R partant.

Cet agent de transfert contrôle la polymérisation comme sur le schéma de la Figure 12 avec un groupe dithiocarboxylate comme exemple.

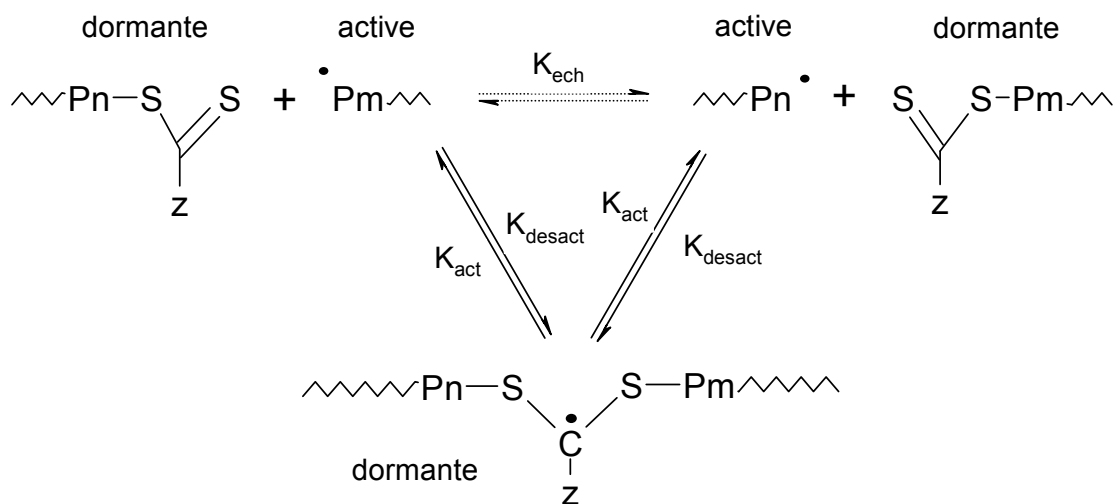


Figure 12 : Schéma de l'équilibre entre espèces actives et dormantes utilisés en polymérisation contrôlée par RAFT

Le groupe dithiocarboxylate peut s'échanger d'une chaîne active en croissance à une autre pour la désactiver, ou il peut piéger deux chaînes actives simultanément pour former un macroradical stable. La scission de ce macroradical stable pour activer une chaîne est la fragmentation.

Le groupe Z de l'agent de control est présent pour gouverner l'activité et la stabilité de la double liaison C=S régissant sa vitesse d'addition sur la chaîne active. Un grand nombre de groupes Z peuvent être utilisés comme illustrés à la Figure 13, où ils sont classés par vitesse d'addition décroissante.

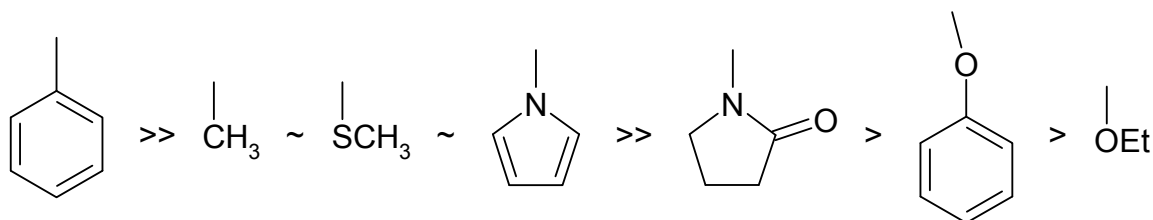


Figure 13 : Exemples de groupes z classés par vitesse d'addition décroissante ou de fragmentation croissante de gauche à droite

Les groupes Z de types benzyles permettent le contrôle de la polymérisation du styrène ou du MMA, mais pas celle des acrylates ou des vinyles esters. Au contraire, les groupes du

types O-R sont efficaces pour les vinyliques esters mais pas pour les styréniques. Il faut donc adapter le groupe stabilisant Z aux monomères que l'on veut polymériser.

Le groupe partant R est présent sur l'agent de contrôle au début de la polymérisation et doit être plus stable que le radical Pn^* pour que la polymérisation s'amorce efficacement. De plus, il doit être choisi en fonction de la stabilité de l'espèce dormante et de la vitesse d'addition de celui-ci sur les monomères comme illustré sur la Figure 14.

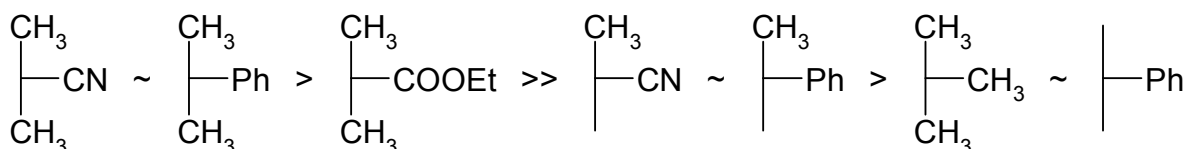


Figure 14 : Exemples de groupes R classés du meilleur au moins bon groupe partant.

La PRC par RAFT est une méthode très facile à mettre en œuvre et permet un bon contrôle d'une large gamme de monomères à conditions de bien choisir son agent de transfert. Le seul défaut de cette méthode est la présence de soufre sur l'agent de transfert, qui peut être responsable de coloration et de fortes odeurs.

1.1.5.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

Le contrôle de la polymérisation dans l'ATRP repose sur la présence d'un métallo-radical persistant stabilisé et activé par la présence d'un catalyseur métallique^{4,24}. L'ATRP a été développée à partir de l'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) ou addition Karash dès 1995 par Matyjaszewski²⁵. Le mécanisme, la cinétique et les différents constituants mis en jeu sont détaillés dans les paragraphes suivants.

1.1.6. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

1.1.6.1. A partir de l'ATRA

Les réactions radicalaires ont trouvé des applications limitées en synthèse organique à cause de leurs faibles rendements pour le produit d'addition désiré et pour la formation importante de produits de substitution causés par les réactions de terminaison radicalaires. La réaction la plus utilisée est l'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA²⁶) ou addition Karash²⁷ comme illustré à la Figure 15, appelée ainsi à cause de l'utilisation d'un transfert d'atome à partir d'un halogénure organique vers un complexe de métal de transition pour générer les radicaux réactifs, suivi d'un transfert retour. Le principal atout de cette réaction est que l'addition se fasse sur le carbone de l'alcène le moins substitué grâce à la stabilité du radical correspondant.

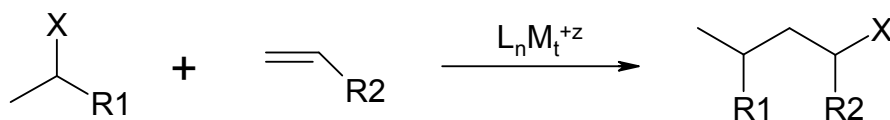


Figure 15 : Équation de la réaction d'addition par transfert d'atome (ATRA)

En ATRA, le catalyseur métallique le plus couramment utilisé est le cuivre (I), mais beaucoup d'autres métaux fonctionnent (Ni^{28} , Pd^{29} , Ru^{30} et Fe^{31}), associé à un ligand (par exemple 2,2'-bipyridyl³²). Celui-ci subit une oxydation à un électron lorsqu'il capte l'atome d'halogène du substrat (étape 1 de la Figure 16). Cette réaction génère un radical organique et un complexe de Cu(II). Une condition requise pour que la réaction ait lieu est la présence des substituants (R_1) sur l'halogénure organique pour stabiliser le radical libre résultant. Ce radical peut s'additionner sur un composant insaturé ou peut reprendre un atome d'halogène au complexe de Cu(II) pour revenir à son état originel. Le radical peut aussi réagir avec un autre radical, mais parce que la concentration en radicaux propageant est très faible, la contribution des réactions de terminaison pour les produits formés est minime. Les substrats de cette réaction sont choisis pour qu'il ait réaction d'addition, et que le nouveau radical formé soit beaucoup moins stable que le radical initial et donc réagisse essentiellement irréversiblement avec le complexe de Cu(II) pour former l'halogénure d'alkyle final inactif.

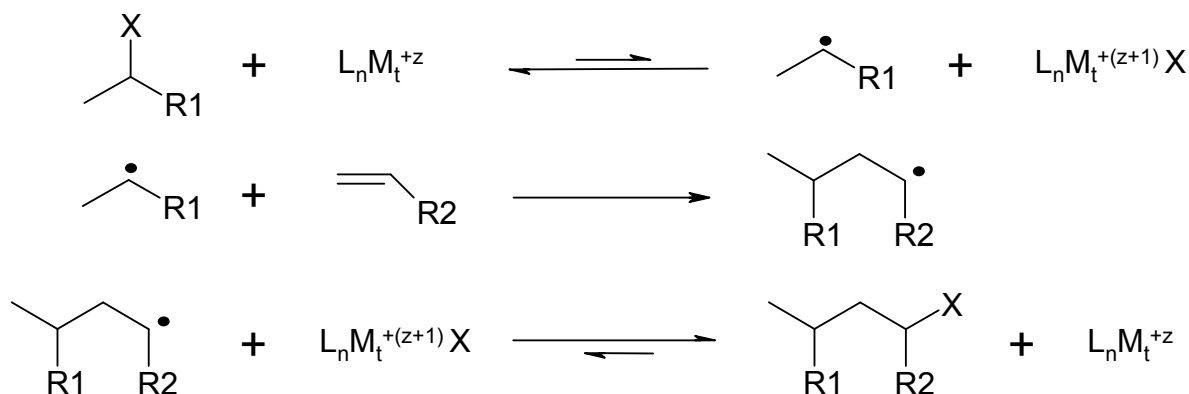


Figure 16 : Mécanisme détaillé de l'ATRA³³.

En ATRA³³, une seule étape d'addition se produit habituellement mais elle peut être étendue en polymérisation en modifiant les conditions expérimentales pour que plusieurs étapes soient possibles. Par exemple, si les deux espèces radicalaires de la Figure 16 (avant et après l'addition du substrat insaturé) possèdent une stabilité comparable, alors le cycle d'activation-addition-désactivation peut se répéter jusqu'à ce que tous les substrats insaturés (ou monomères) du milieu soient consommés. Il en résulte un processus de polymérisation en chaîne appelé ATRP²⁵ et illustré sur la Figure 17.

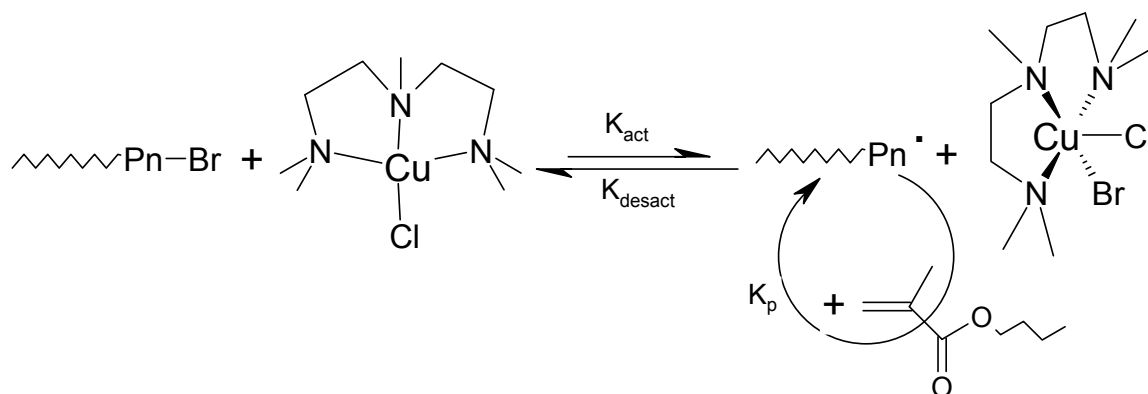
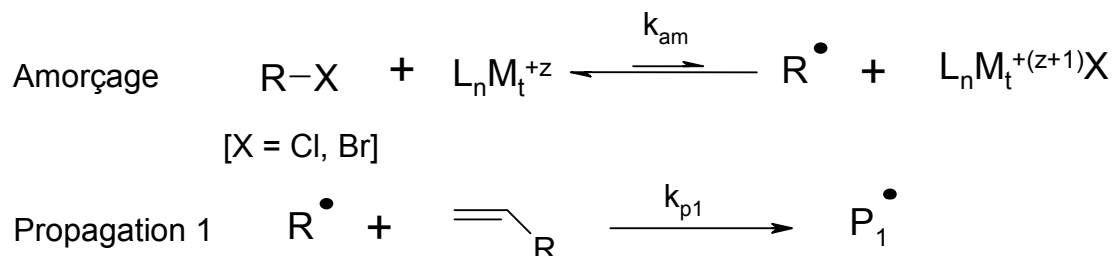


Figure 17 : Mécanisme de l'ATRP pour la polymérisation du méthacrylate de butyle avec Cu comme catalyseur et la PMDETA comme ligand.

Un système d'ATRP est donc composé d'un amorceur, d'un halogénure métallique complexé par un ou des ligand(s), et bien sûr des monomères. Le choix du monomère à polymériser dicte les autres constituants à utiliser. L'atome d'halogène dans l'amorceur et celui du complexe métallique doivent correspondre sauf si l'on veut forcer le contrôle par un échange d'halogène. L'amorceur a habituellement une structure similaire au groupe final du polymère correspondant. Le catalyseur métallique (comme pour l'ATRA) est souvent du Cu(I)^{25,34,35}, mais d'autres métaux de transition ont été utilisés avec succès comme Ni(II)³⁶, Ru(II)/Al(OR)₃³⁷, Co(II)³⁸ et Fe(II)³⁹. Les ligands du catalyseur permettent sa solubilité dans le milieu organique et peuvent être bi (dérivés de la 2,2'-bipyridine (bipy)), tri (PMDETA) ou tétradenté (Me₆TREN), linéaire ou cyclique. Dans les cas des systèmes à base de Cu, deux équivalents de ligand bidentate sont typiquement ajoutés par centre métallique. Ainsi, l'ATRP a été adaptée successivement pour la polymérisation contrôlée/vivante du styrène, des acrylates, des méthacrylates, de l'acrylonitrile et des autres monomères.

1.1.6.2. Mécanisme de l'ATRP

Le mécanisme de l'ATRP adapté à partir de celui de l'ATRA est présenté Figure 18.



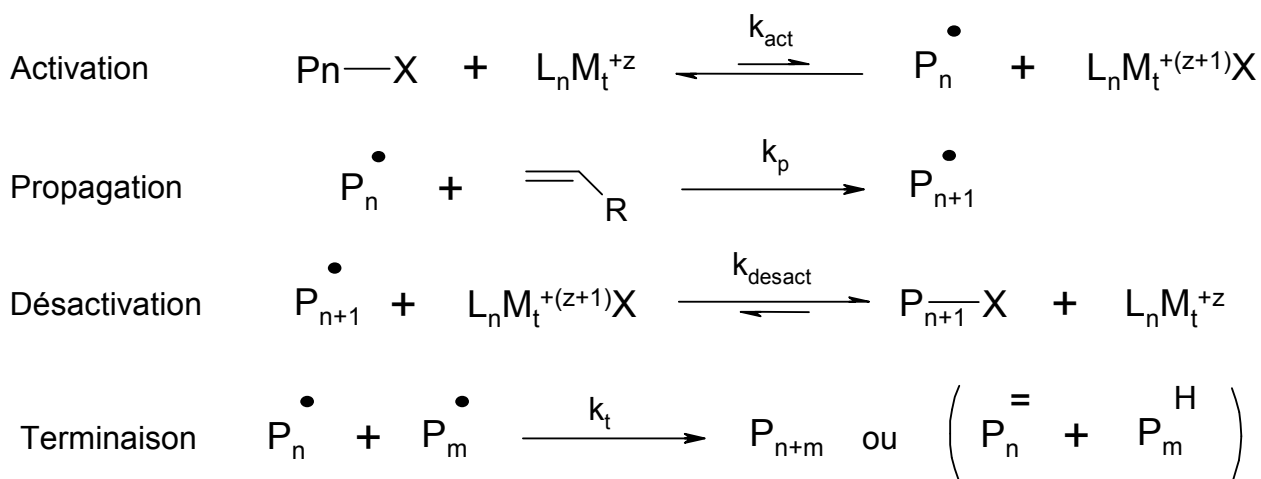


Figure 18 : Mécanisme général de l'ATRP, tel qu'adapté à partir du mécanisme de l'ATRA.

L'ERP a lieu aussi en ATRP (voir 1.1.6.4), cependant, dans l'étape de transfert d'atome, le radical organique réactif est généré avec un halogénure de Cu(II) stable qui peut être vue comme un métallo-radical persistant dans le processus catalytique, et de plus la quantité de métal de transition catalyseur (Cu(I) pour activer) peut souvent être inférieure à la stœchiométrie.

Ce mécanisme ressemble au mécanisme de polymérisation radicalaire classique, mais en intercalant des étapes d'activation et de désactivation autour de la propagation. L'amorçage consiste en une rupture homolytique de la liaison carbone halogène (C-X) d'une petite molécule organique appelé amorceur, provoqué par la présence d'un atome métallique de bas degré d'oxydation (M_t^{+z}) qui vient capter l'atome d'halogène (X)^{40,24}. L'amorçage doit être très rapide et quasi instantané pour que toutes les chaînes commencent leur polymérisation en même temps. L'efficacité du catalyseur d'ATRP est due à la capacité du métal de transition (M_t) d'étendre sa sphère de coordination et d'augmenter son degré d'oxydation pour pouvoir capter un atome d'halogène. De plus, ce catalyseur doit aussi posséder un contre ion qui peut former une liaison covalente ou ionique avec lui. On forme ainsi un radical R^* libre réactif et un complexe métallique de haut degré d'oxydation avec un halogène stable ($M_t^{+(z+1)}X$) qui peut être considéré comme un radical persistant. Le processus d'activation (k_{act}) d'une chaîne dormante est le même que pour l'amorçage. R^* ou P_n^* (en fonction de l'étape de propagation) peut alors réagir sur les monomères (propagation : k_p), se terminer comme en PR par couplage ou dismutation (k_t)⁴¹, ou être désactivé réversiblement (k_{desact}) par $M_t^{+(z+1)}X$ pour former une chaîne dormante en captant un atome d'halogène. Les terminaisons radicalaires sont fortement réduites en ATRP grâce à l'ERP, à la faible concentration en radicaux présents, et au fait que l'équilibre ($K_{eq} = k_{act}/k_{desact}$) est fortement déplacé vers les espèces dormantes.

De nombreuses études (expériences de trapping⁴², observation directe par résonance paramagnétique électronique ou RPE⁴³) ont montré que le radical temporaire responsable de la propagation n'est pas solvaté ou lié à l'atome métallique, mais est bien un radical libre^{44,45} ce qui implique que l'ATRP possède les propriétés suivantes :

- Les rapports de réactivité de copolymérisation sont les mêmes qu'en PR⁴⁶.
- Les effets des additifs tels que les solvants protiques, les piègeurs de radicaux ou agents de transferts sont les mêmes qu'en PR⁴⁷.
- La régio- et stéréochimie sont similaires à celles obtenues en PR.
- Les polymères obtenus sont atactiques⁴⁸.

De plus, dans le cas de l'ATRP à base Cu, une expérience "ATRP inverse" confirme que l'état d'oxydation le plus élevé du métal (Cu(II) formé après transfert d'atome) est bien un intermédiaire dans l'ATRP⁴⁹. Dans l'ATRP inverse, la polymérisation commence par le coté droit de l'équilibre de transfert d'atome car les radicaux sont formés par un amorceur de PR classique. Ces radicaux réagissent avec le Cu(II)X₂ présent pour former l'équilibre de l'ATRP classique et obtenir une polymérisation vivante et contrôlée.

1.1.6.3. Caractéristiques et Cinétique

Un processus de polymérisation contrôlé comme l'ATRP suit les caractéristiques suivantes :

1. Cinétique du 1^{er} ordre
2. Degré de polymérisation ne dépendant que de la conversion
3. Distribution de masses molaires étroites

Caractéristique 1 : Comportement de cinétique du 1^{er} ordre.

La vitesse de polymérisation (R_p) en fonction des concentrations en monomères ($[M]$) est une fonction linéaire du temps. Ceci est dû à l'absence de terminaison, et donc au fait que la concentration en espèces active en croissance ($[P^*]$) est constante.

Pour les études cinétiques, nous utiliseront l'exemple de l'ATRP avec le Cu comme métal (la cinétique ne dépend pas du métal utilisé). La loi de vitesse (Équation 5) pour ce mécanisme peut être dérivée en négligeant l'étape de terminaison (les terminaisons ont toujours lieu mais de manière insignifiante grâce à l'effet de radical persistant) et en utilisant l'approximation d'équilibre rapide⁵⁰. Un rapide pré-équilibre est une condition nécessaire pour obtenir des faibles polymolécularités.

$$\text{Équation 5} \quad R_p = k_{app}[M] = k_p[P_n^*][M] = k_p K_{eq}[Am] \frac{[Cu^I]}{[Cu^{II}X]}[M]$$

$$\text{Avec} \quad K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{desact}} = \frac{[P_n^*][Cu^{II}X]}{[Cu^I][Am]}$$

$$\text{Équation 6} \quad \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p[P_n^*].t = k_p^{app}[P_n^*].t$$

Les résultats des études cinétiques de l'ATRP utilisant des catalyseurs solubles, indiquent que la vitesse de polymérisation est du premier ordre par rapport aux concentrations en monomères, en halogénure d'alkyle (amorceur), et en complexe de Cu(I)⁵⁰. Ces observations sont toutes en accord avec la loi de vitesse dérivée. Déterminer l'ordre précis de la cinétique en tenant compte de la concentration en désactivateur est compliqué à cause de la génération spontanée de Cu(II) via l'effet radical persistant⁵⁰.

Prenons l'exemple d'une polymérisation en masse du styrène utilisant le bromure de 1-phenylethyle (1-PEBr) comme amorceur et CuBr/2.dNbipy comme catalyseur. La constante d'équilibre $K_{eq} = k_{act}/k_{desact}$ est de l'ordre 10^{-8} (à 110°C ⁵⁰) et les concentrations initiales des espèces utilisées sont $[\text{RBr}]_0 = [\text{Cu}^{\text{I}}]_0 = 10^{-1}$ mol/L et $[\text{R}^*]_0 = [\text{Cu}^{\text{II}}]_0 = 0$ mol/L. Les concentrations en Cu(I) et en terminaisons halogénées restent à peu près constantes pendant la polymérisation ce qui montre que le produit des concentrations de radicaux et de désactivateur est constant et égal à $[\text{R}^*][\text{CuBr}_2] = K_{eq}[\text{RX}][\text{CuBr}] = 10^{-10}$ mol²/L². Pendant les premières étapes de la réaction, les concentrations en radicaux et désactivateurs augmentent approximativement jusqu'à 10^{-6} mol/L. A ces concentrations, les radicaux peuvent se coupler rapidement, et chaque fois qu'il y a combinaison, deux équivalents de désactivateur sont formés irréversiblement. Ce procédé a été observé expérimentalement en utilisant des techniques de RMN ¹H, de spectrométrie UV-vis et de GC-MS⁵⁰. Les combinaisons de radicaux se produisent jusqu'à ce que la concentration en désactivateur atteigne 10^{-3} mol/L et celle en radicaux 10^{-7} mol/L. Car à ces concentrations, la vitesse à laquelle les radicaux se combinent ($k_t[\text{R}^*]^2 = k_t \cdot 10^{-14}$) est plus lente que la vitesse à laquelle les radicaux réagissent avec le complexe de Cu(II) pour se désactiver ($k_{desact}[\text{R}^*][\text{Cu}^{\text{II}}] = k_{desact} \cdot 10^{-10}$). On obtient alors une polymérisation contrôlée et vivante. Dans ces conditions, environ 5% des chaînes de polymères se terminent durant ce court processus d'amorçage non-stationnaire, la majorité des autres chaînes (>90%) continue la polymérisation. Si une faible quantité de désactivateur (~10 %mol) est ajouté initialement à la polymérisation, la proportion de chaînes terminées lors de l'amorçage est grandement réduite.

Dans une polymérisation basée sur le cycle catalytique de l'ATRP, le contrôle de la polymérisation dépend des vitesses relatives de propagation et de désactivation avec des effets divers sur la polymolécularité du polymère formé. A la limite où le processus de désactivation est très lent ou inexistant ($k_{desact} \ll k_p$), l'ATRP devient une polymérisation radicalaire conventionnelle amorcée par un système redox et des polymolécularités élevées sont obtenues. A la limite où une moyenne de un ou plusieurs monomères sont ajoutés par étape d'activation ($k_{desact} \gg k_p$), la polymérisation est bien contrôlée et la polymolécularité peut approcher une distribution de Poisson.

La conséquence de l'Équation 6 et l'effet des changements de $[\text{P}^*]$ sont illustrés ci-dessous Figure 19 en traçant le $\log([\text{M}]_0/[\text{M}])$ en fonction du temps.

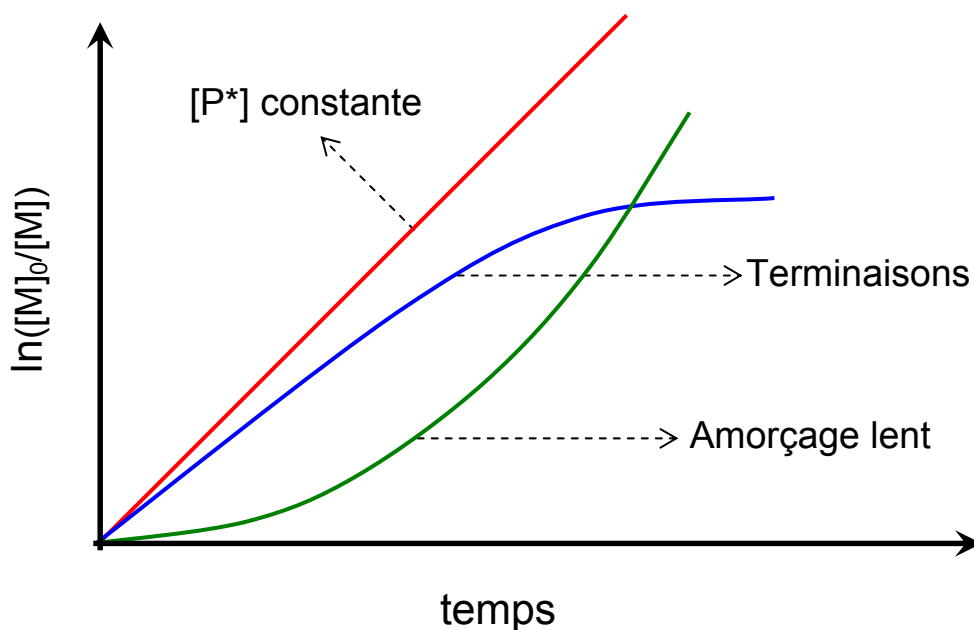


Figure 19 : Illustration de la dépendance de $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps⁵¹

Un changement dans la concentration des espèces actives propageant $[P^*]$ fait varier énormément la cinétique de l'ATRP, et donc en traçant le graphe $\log([M]_0/[M])=f(t)$, on peut facilement identifier toutes ces variations. D'après l'Équation 6, une évolution linéaire de ce graphe traduit une $[P^*]$ constante. Une courbure vers le haut indique une augmentation de $[P^*]$, qui ne peut que provenir de la dissociation des amorceurs, donc traduit un amorçage lent. Et une courbure vers le bas indique une diminution de $[P^*]$, qui peut provenir de réactions de terminaisons impliquant aussi une augmentation de la concentration en radicaux persistant, ou de réactions parasites telles que l'empoisonnement du catalyseur ou d'autres processus redox sur les radicaux.

Il faut aussi noter que ce graphe n'est pas sensible aux processus de transferts de chaînes ou aux échanges lents entre les différentes espèces actives, car ils n'affectent pas la quantité d'espèces actives.

Caractéristique 2 : Degré de polymérisation (DP_n) prédictible.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est une fonction linéaire de la conversion des monomères. Autrement dit, le degré de polymérisation est une fonction de la conversion comme nous le montre l'Équation 7.

$$\text{Équation 7} \quad DP_n = \frac{M_n}{M_{\text{mono}}} = \frac{\Delta_{[M]}}{[Am]_0} = \frac{[M] - [M]_0}{[Am]_0} = \frac{[M]_0}{[Am]_0} \text{conv}$$

La conversion est définie comme la quantité relative de monomères consommés et est donnée à l'Équation 8.

$$\text{Équation 8} \quad \text{conv} = \frac{[M] - [M]_0}{[M]_0}$$

La variation linéaire du degré de polymérisation avec la conversion vient du fait que le nombre de chaînes pendant la polymérisation reste constant. Cette propriété requiert les deux conditions suivantes : tout d'abord, l'amorçage doit être suffisamment rapide pour que pratiquement toutes les chaînes croissent simultanément ; et puis aucune réaction de transfert de chaîne ne doit avoir lieu, ce qui augmenterait le nombre total de chaînes.

La Figure 20 illustre cette caractéristique et nous montre la progression idéale de la masse molaire avec la conversion, ainsi que les effets d'un amorçage lent et des transferts de chaînes sur la masse molaire.

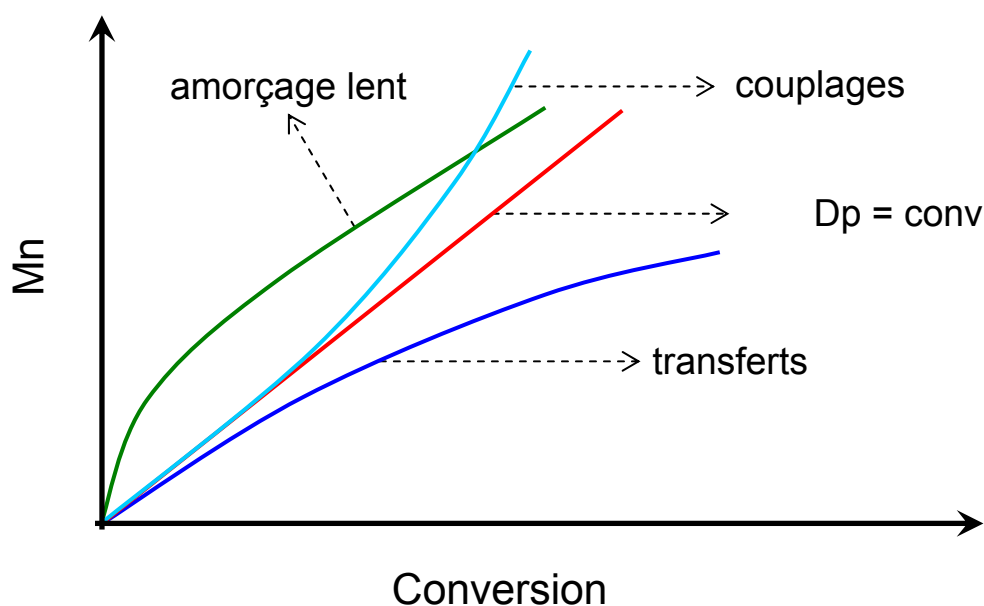


Figure 20 : Dépendance de la masse molaire avec la conversion

Il est important de noter que l'évolution de la masse molaire n'est pas très sensible aux terminaisons de chaînes, car le nombre de chaînes reste inchangé. L'effet des terminaisons est seulement observable sur le graphe quand les réactions de couplage donnant des polymères avec des très hautes masses molaires commencent à jouer un rôle significatif.

Caractéristique 3. Distribution de masse molaire étroite

Bien que cette caractéristique soit très attendue, elle n'est pas nécessairement le résultat d'une polymérisation contrôlée, qui nécessite seulement l'absence de réactions de transfert et de terminaison, mais qui ignore l'effet des vitesses d'amorçage, d'échange et de dépropagation. Dans le but d'obtenir un polymère avec une distribution de masse molaire étroite, chacune des cinq conditions suivantes doivent être remplies⁵² :

1. La vitesse d'amorçage doit être très rapide devant la vitesse de propagation. Cette condition permet la croissance simultanée de toutes les chaînes.

2. L'échange entre les espèces de différentes réactivités doit être plus rapide que la propagation. Cette condition assure que toutes les chaînes actives sont susceptibles de réagir avec la même probabilité avec les monomères pour obtenir une croissance uniforme.

3. Les réactions de transfert et de terminaison doivent être négligeables.

4. La vitesse de dépropagation doit être beaucoup plus lente que celle de propagation. Ceci garanti que la polymérisation est irréversible.

5. Le système est homogène et le mélangeage est suffisamment rapide. Ainsi tous les centres actifs sont activés au début de la polymérisation dans tout le système et les 4 autres conditions sont valides dans tout le système.

L'Équation 9 montre comment la polymolécularité dans des systèmes de polymérisation avec un échange relativement rapide décroît avec la conversion, $[Am]$ est la concentration initiale en amorceur, $[Pn]$ est la concentration en chaînes de polymère dormante et $[X^*]$ la concentration en radical persistant (ou désactivateur).

$$\text{Équation 9} \quad \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{2}{conv} - 1 \right) \left(\frac{([Am] - [Pn])_t}{[X^*]} \frac{k_p}{k_{desact}} \right)$$

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'Équation 9. Tout d'abord, la polymolécularité finale est plus élevée lorsque l'on synthétise des chaînes plus courtes, car la concentration en amorceur $[Am]$ est plus élevée. Deuxièmement, la polymolécularité finale varie linéairement avec le rapport k_p/k_{desact} . Ainsi, pour deux monomères avec des valeurs de k_p différentes et le même k_{desact} , la polymérisation avec le plus grand k_p (la plus rapide en polymérisation radicalaire classique), donnera le polymère avec la polymolécularité la plus élevée. Troisièmement, la polymolécularité du polymère final décroît avec l'augmentation de la concentration en désactivateur.

Une polymérisation qui satisfait les 5 conditions citées ci-dessus permet d'obtenir un polymère avec une polymolécularité inférieur à 1,1 pour un DP_n supérieur à 10 et donne une distribution de Poisson, comme explicité à l'Équation 10.

$$\text{Équation 10} \quad \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{DP_n}{(DP_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{DP_n}$$

Finalement d'après l'Équation 10, la polymolécularité (M_w/M_n) décroît avec l'augmentation de la masse molaire.

1.1.6.4. Effet radical persistant en ATRP

Dans l'étape de transfert d'atome, un radical organique réactif est généré avec une espèce de Cu(II) stable qui peut être vue comme un métal-radical persistant. Si la concentration initiale en Cu(II) dans la polymérisation n'est pas suffisante pour assurer que la vitesse de désactivation ($k_{desact}[CuII]$) soit rapide, le couplage de radicaux organique peut arriver, menant à une augmentation de la concentration en désactivateur.

Les systèmes de NMP et ATRP sont caractérisés par une cinétique semi logarithmique non linéaire qui obéit à une loi de puissance. Ces cinétiques ont d'abord été expliquées par Fisher qui introduisit le concept d'ERP⁵³ à la fois dans les réactions organiques et dans les systèmes macromoléculaires. Comme mentionné ci-dessus, les radicaux persistants stables ne réagissent pas ensemble, et donc leur concentration augmente progressivement avec le temps de réaction, décalant l'équilibre de la Figure 17 vers les espèces dormantes. Fisher puis Fukuda, dérivèrent ces équations cinétiques pour corrélérer la quantité de radicaux persistants avec les constantes de vitesses des équilibres et des terminaisons^{16,54}.

Le concept d'ERP appliqué à un système simplifié sans propagation (k_p) comme celui de la Figure 21. Il ne reste alors que 3 réactions élémentaires : la dissociation (activation) de l'espèce dormante R-X (k_{act}), le couplage (désactivation) du radical transitoire R^{*} et du radical persistant X^{*} (k_{desact}), et la terminaison de deux radicaux transitoires pour former le produit P (k_t).

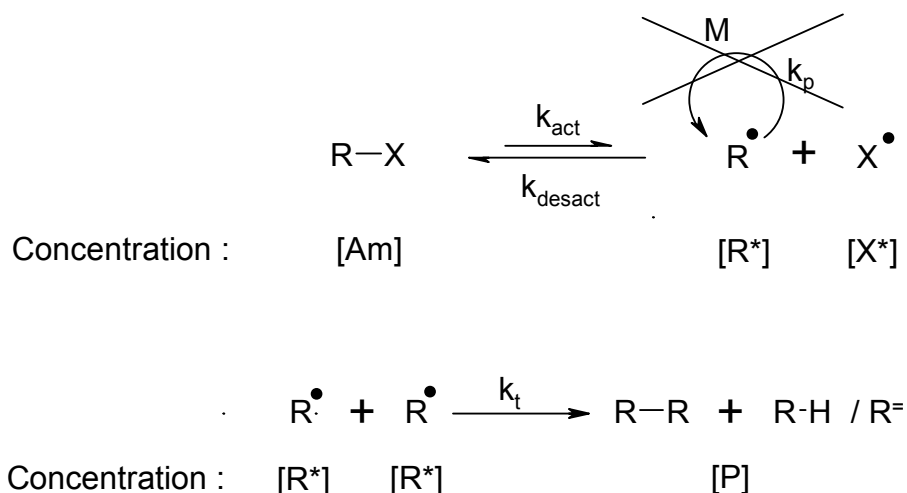


Figure 21 : Schéma de l'ATRP simplifié sans propagation pour illustrer l'ERP.

Les équations différentielles couplées des vitesses ont été résolues analytiquement par Fisher et Fukuda indépendamment et donnent l'augmentation de la concentration en désactivateur [X^{*}] en $t^{1/3}$ et la disparition du radical transitoire [R^{*}] en $t^{-1/3}$. Toutefois, Fisher et Fukuda utilisent la concentration initiale en amorceur ([Am]₀) dans leurs calculs plutôt que la concentration instantanée ([Am]). Car dans tous les systèmes radicalaires, la concentration en amorceur décroît constamment avec l'avancement de la réaction, c'est plus approprié d'utiliser la concentration instantanée en amorceur, spécialement quand les réactions atteignent des conversions élevées. De nouveaux calculs développés par Wang, Fukuda et Matyjaszewski⁵⁵, sont basés sur la stœchiométrie requise de la quantité de radical persistant et du nombre de chaînes mortes ([Am]₀=[Am]+[X^{*}]). Après l'établissement du quasi-équilibre, la concentration en radical persistant est plus élevée que celle des radicaux en croissance ($d[\text{X}^*]/dt \gg -d[\text{R}^*]/dt$).

ou des thiocyanates ont été utilisés spécifiquement pour la polymérisation des acrylates et des styrènes²⁴. Pour la sélection d'un bon amorceur, le rapport de la constante de vitesse d'amorçage (k_{am}) sur la constante de vitesse de propagation (k_p) doit être le plus élevé possible pour un amorçage rapide. Si $k_{am}/k_p < 1$ alors l'amorçage sera incomplet, ce qui entrainera une masse molaire et une polymolécularité plus élevées.

En première approximation, il est préférable que la structure du groupe alkyle (R) de l'amorceur soit similaire à celle de l'espèce polymère dormante. Par exemple, les halogénures de 1-phenylethyl ressemblent à la terminaison de la chaîne de polystyrène dormante, les α -halopropionates aux acrylates et les α -halopropionitriles aux acrylonitriles. Cette règle est vraie pour les radicaux secondaires, mais plus tout à fait pour les radicaux tertiaires. Par exemple, les isobutyrate ne sont pas de bons amorceurs pour le MMA. Dans ces cas, il est préférable d'utiliser des halogénures activés par des substituants comme les α -carbonyles ou les cyanos qui forment des radicaux moins réactifs ce qui augmente le rapport k_{am}/k_p . Les alkyl-2-chloroisobutyrate et chlorure d'arènesulfonyl sont de bons amorceurs pour le styrène, les acrylates et les méthacrylates, mais les chloroacetates, 2-chloropropionates et chlorure de 1-phenylethyl donne un mauvais amorçage pour la polymérisation du MMA.

Il existe d'autres part quelques règles qui gouvernent la vitesse d'activation de l'amorceur comme le montre la Figure 27.

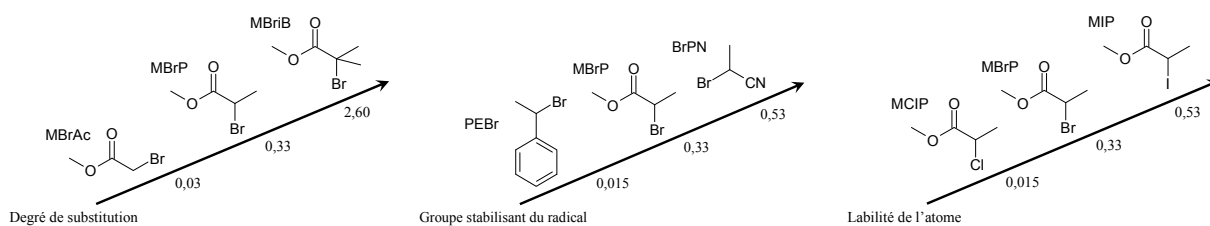


Figure 27 : Valeurs de k_{am} (en $\text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) pour l'ATRP avec Cu/X dans MeCN à 35°C *Erreur ! Signet non défini.*

L'activité dépend du degré de substitution de l'halogénure (primaire < secondaire < tertiaire), de la force de la liaison de l'halogénure partant ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) et de la présence de groupes stabilisant le radical ($\text{Ph} < \text{C}=\text{O} < \text{CN}$). Il existe cependant une limite supérieure à la stabilité pour les radicaux amorceurs, au-delà ils deviennent des amorceurs inefficaces. Par exemple, les halogénures trityl ($\text{Ph}_3\text{C-X}$) sont des mauvais amorceurs pour l'ATRP. Des composants polyhalogénés (CCl_4 et CHCl_3) et des composants avec une faible liaison R-X, tels que N-X, S-X et O-X peuvent aussi être utilisés comme amorceurs.

La technique de l'échange d'halogénure⁵⁸ repose sur l'utilisation d'un amorceur et d'un catalyseur avec des atomes d'halogènes différents. Cela est utilisé dans les cas où la présence du même atome d'halogène sur le métal est sur l'amorceur ne permet pas d'obtenir un amorçage et un contrôle efficace. Par exemple si en utilisant un amorceur et un catalyseur chlorés, on obtient un amorçage trop lent, on peut changer l'amorceur pour une molécule avec un brome plus réactive. En effet, le brome étant plus labile la liaison C-Br est

plus faible, ce qui permet un amorçage plus rapide mais un moins bon contrôle (espèce dormante moins stable). Au contraire, avec le chlore, la liaison C-Cl est plus forte, on aura donc des espèces dormante plus stable donc un meilleur control, mais l'amorçage sera plus lent.

1.1.7.2. Métaux de transition

Un catalyseur d'ATRP efficace doit remplir certaines conditions. Tout d'abord, le métal de transition doit faire parti d'un couple redox à un électron (différence de $1e^-$ entre la forme oxydé et réduite) pour permettre le transfert d'atome. Puis, le nombre de coordination du métal doit pouvoir augmenter de 1 pour recevoir un ligand supplémentaire (l'halogénure X dans le cas du transfert d'atome). Par exemple, le Cu, dans la plupart des systèmes, est tétra-coordiné en son état d'oxydation le plus faible (Cu^I) et penta-coordiné en son état d'oxydation le plus élevé (Cu^{II})³⁴ comme illustré à la Figure 28.

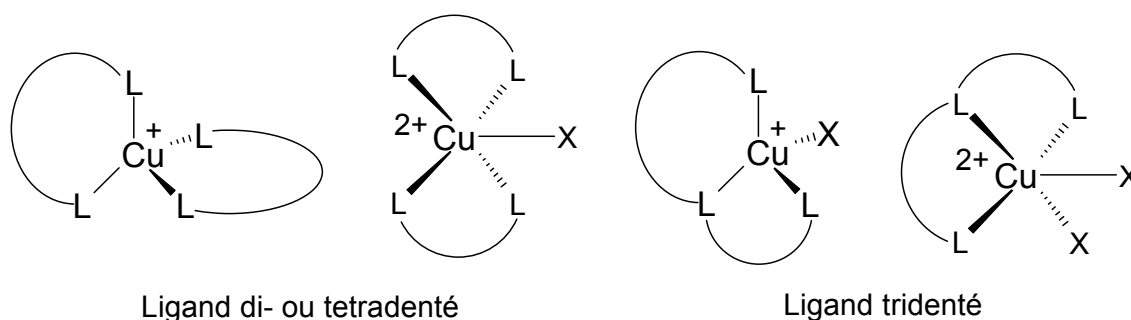


Figure 28 : Structure 3D du Cu(I) et du Cu(II) sous les formes tétra et penta coordinée active en ATRP.

Le catalyseur doit aussi être sélectif pour le transfert d'atome et donc n'avoir qu'une faible affinité pour les radicaux alkyles et les atomes d'hydrogènes des groupes alkyles présents dans le milieu. Sinon, des réactions de transferts, tel que des β -éliminations et la formation de dérivés organométalliques peuvent être favorisés. Finalement, le centre métallique ne doit pas être un acide de Lewis fort, pour éviter l'ionisation de certains amorceurs ou groupes terminaux en carbocations.

Les variables du système les plus importantes pour sélectionner un bon catalyseur sont la position de l'équilibre du transfert d'atome et les dynamiques d'échange entre les espèces dormantes et actives. Comme mentionné ci-dessus, ajuster la chimie du catalyseur métallique peut permettre d'attendre ce but, car la position de l'équilibre dépend de la nature du métal et des ligands.

Les deux formes du catalyseur, par exemple Cu(I) et Cu(II), sont complémentaires dans le contrôle de l'ATRP et leurs rôles ne sont pas échangeables. Le Cu(II) joue le rôle de désactivateur et le Cu(I) permet la génération de radicaux par transfert d'atome. Le Cu(I) ne peut pas catalyser la désactivation en donnant du Cu(O). Ceci est prouvé par une expérience de PR du styrène (amorcée par un peroxyde), qui avec et sans ajout de Cu(I)

donne même polymère. Il est cependant possible de régénérer ou de former le Cu(I) à partir du Cu(II) en utilisant un réducteur métallique (Sn^{2+}) comme en AGET-ATRP ou en ajoutant du Cu(0) métallique⁵⁹.

De nombreux métaux de transitions sont utilisables pour contrôler l'ATRP (comme déjà cités plus haut) : Cu, Pd, Ni, Ru et Fe.

1.1.7.3. Le ligand

Le ligand permet de stabiliser les différents états du catalyseur par complexation⁶⁰. En particulier, le ligand augmente la stabilité du Cu(II)X par rapport au Cu(I) pour favoriser la désactivation et donc le contrôle de la polymérisation. D'autre part, le ligand permet d'augmenter la solubilité du catalyseur dans le milieu de polymérisation pour obtenir une solution homogène et donc une catalyse efficace. Généralement, plus les ligands sont donneur d'électron, plus l'état d'oxydation élevé du métal est stabilisé et la polymérisation accélérée. Cependant, le ligand doit aussi permettre une dynamique rapide des échanges entre les espèces dormantes et actives. Il existe une très large gamme de ligands pour les catalyseurs d'ATRP que l'on peut classer en trois catégories : bidenté, tridenté et tétradenté (exemples à la Figure 29 avec le Cu(I)). La coordinance du ligand a une influence importante sur les stœchiométries à utiliser pour obtenir un contrôle optimal : en général, les rapports ligand/catalyseur sont 2/1 pour les ligands bidentés, 1/1 pour les ligands tri et tétradentés. Toutefois, le rapport optimal peut varier avec le monomère, le contre-ion, le catalyseur, la température et d'autres facteurs⁵⁰. Pour des rapports inférieurs, la polymérisation est habituellement beaucoup plus lente, le cas inverse ne modifie pas la vitesse de polymérisation.

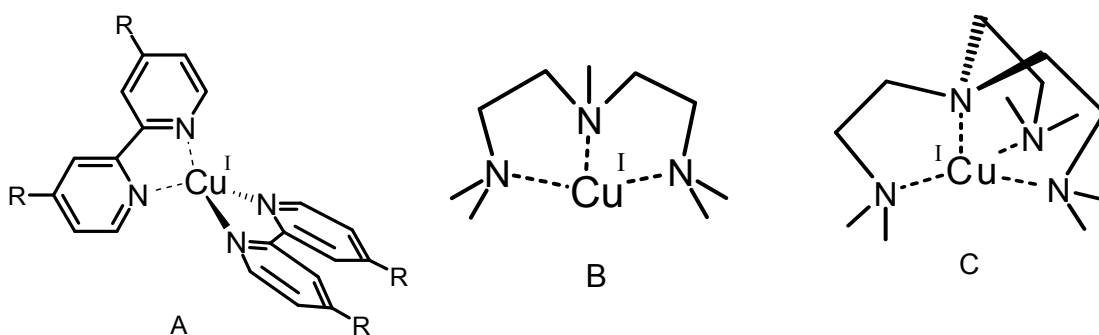


Figure 29 : exemples de structure 3D des complexes du Cuivre I avec des ligands d'ATRP⁶¹. A : bidenté, B : tridenté, C : tétradenté

Il est possible d'optimiser l'activité du catalyseur suivant le choix du ligand. Les facteurs à prendre en compte sont premièrement, le nombre de groupements liés aux atomes d'azote ($4 << 3 < 2$) et l'angle de coordination, deuxièmement, l'architecture du ligand (cyclique ~ linéaire < branché), troisièmement, la nature du ligand (aryle amine < aryle imine < alkyle imine < alkyle amine ~ pyridine), et quatrièmement, l'encombrement autour de l'atome

métallique (par exemple Me_6TREN est 1000 fois plus actif que Et_6TREN). On peut résumer l'action des ligands sur le catalyseur par la constante d'activation k_{act} , comme illustré Figure 30.

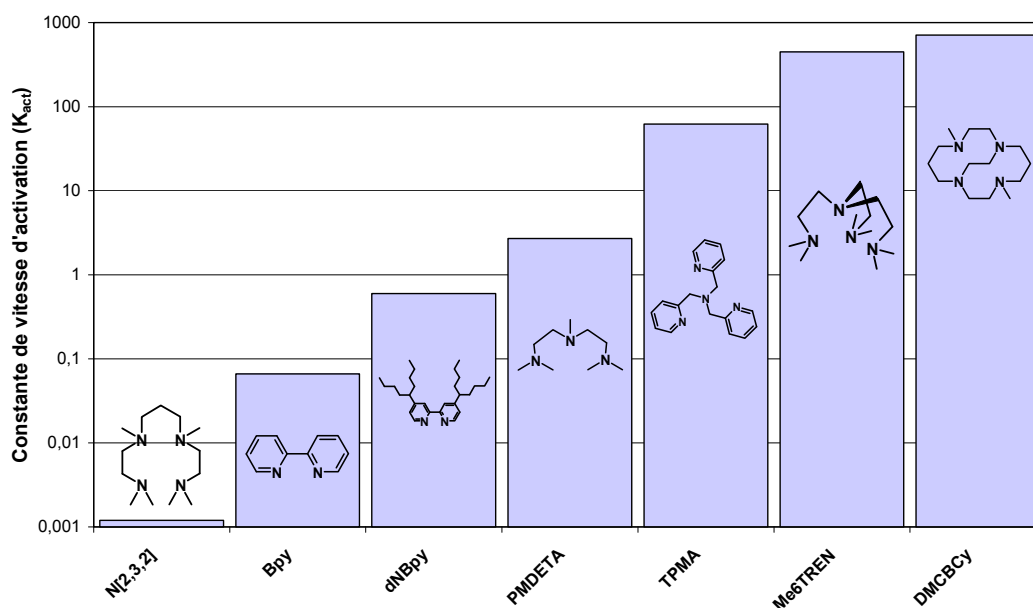


Figure 30 : Constante de vitesse d'activation k_{act} en fonction des ligands du Cu utilisés en ATRP.

Les ligands doivent assurer la solubilité du catalyseur dans le milieu. Pour cela, on peut greffer des chaînes alkyles ou des groupements polaires sur les ligands. Par exemple, les bipyridines sont insoluble dans les milieux non-polaires (monomères par exemple), donc des longues chaînes alkyles sont substituées aux positions 4 et 4' pour augmenter sa solubilité et celle du complexe de Cu final [44,45]. Quantitativement, l'ATRP ne se déroule pas de la même manière si le catalyseur n'est pas soluble dans le milieu, car le catalyseur n'est pas lié à la chaîne en croissance. Ainsi, des polymolécularités plus élevée sont obtenue que dans des milieux hétérogènes à cause de la faible concentration en Cu(II) (désactivateur).

Avec les autres métaux³³ : avec le Ru on utilise des ligands triarylphosphines, avec le Ni, des triarylphosphines ou des bisiminoaryl, et avec le Fe, des trialkylphosphines, des trialkylamines, ou un mélange de trialkyl amine avec un 2,2'-bipyridine.

1.1.7.4. Monomères

Comme discuté précédemment, l'ATRP peut être utilisé pour la plupart des monomères vinyliques : les styrènes, acrylates, méthacrylates, l'acrylonitrile et les diènes. Cependant, les systèmes catalytiques actuels ne sont pas suffisamment efficaces pour polymériser de manière contrôlée les monomères les moins réactifs tels que l'éthylène, les α -oléfines, le chlorure de vinyle, et l'acétate de vinyle, qui produisent des radicaux non-stabilisés et très réactifs. Les monomères acides (acryliques et méthacryliques par exemple) ne sont pas compatibles avec les catalyseurs d'ATRP. Ces monomères réagissent avec le complexe

métallique en protonant les ligands aminés pour former des carboxylates métalliques qui sont des désactivateurs inefficaces et qui ne peuvent pas être réduits en catalyseur actif. Néanmoins, les *ter*-butyle esters correspondants à ces monomères, qui sont facilement hydrolysables, peuvent être polymérisés par ATRP. Une meilleure compréhension de la chimie des métaux de transition impliqués en ATRP et des nouveaux ligands permettrait de polymériser directement ces monomères.

1.1.7.5. *Solvants et additifs*

Typiquement, l'ATRP peut se conduire en masse ou en solvant (par exemple quand le polymère est insoluble dans son monomère). Les polymérisations en solution sont plus lentes que celles en masse pour les mêmes quantités de réactifs à cause des ordres de réaction vis à vis de chaque constituant. Quand des solvants sont utilisés, ils sont généralement non polaires, tels que le toluène, l'anisole, le *p*-xylène, le *p*-diméthoxybenzène, et le diphényle éther, mais l'ATRP fonctionne aussi en solvants polaires tels que le carbonate d'éthylène ou de propylène. Le choix du solvant est dicté par différents facteurs. Tout d'abord, la présence de solvants fait apparaître des réactions parasites de transferts de chaînes, qui dépendent de la nature du monomère et du solvant utilisés. Deuxièmement, les interactions du solvant avec le catalyseur doivent être considérées, car les interactions spécifiques avec le catalyseur telles que la solvolysse du ligand et de l'halogène ou le déplacement des ligands spectateurs sont à éviter. Troisièmement, certains groupes terminaux des polymères tels que les halogénures de polystyryl, peuvent subir une solvolysse ou une élimination de HX dans beaucoup de solvants polaires (à $T > 110^\circ\text{C}$).

La polymérisation radicalaire est sensible à l'oxygène. Néanmoins, l'ATRP peut se dérouler en présence d'une faible quantité d'oxygène, car celui-ci peut être capté par le catalyseur présent en concentration plus élevée que les radicaux polymères. L'oxydation du catalyseur réduit la concentration Cu(I) et forme un excès de désactivateur qui réduit la vitesse mais favorise le contrôle de la polymérisation.

D'autres additifs ont des effets divers sur l'ATRP. L'ajout d'une concentration modérée d'eau, d'alcool aliphatique et de composants polaires n'ont qu'un faible voire pas d'effet sur l'ATRP à base de Cu⁵⁰. L'ajout de ligands aminés et phosphinés à l'ATRP avec du Cu inhibe la polymérisation, probablement en saturant la sphère de coordination du Cu(I) ou en formant un complexe avec Cu(I) inactif pour le transfert d'atome. Dans quelques cas, des additifs peuvent accélérer l'ATRP. Haddleton et al.⁶² ont étudié l'ATRP du MMA avec différents phénols comme additifs et ont observés une légère augmentation de la vitesse de polymérisation. Cette absence d'inhibition de polymérisation est en accord avec les observations des effets des phénols sur les polymérisations radicalaires classiques du MMA. L'absence de retard ou d'effet de transfert des phénols pour la polymérisation des méthacrylates et des acrylates soutient le fait que les intermédiaires de l'ATRP sont des radicaux libres et non pas des organo-cuprates, qui seraient alors sensibles à l'acidité relative des phénols. La faible augmentation de vitesse observée peut être attribuée aux

interactions spécifiques des phénols avec le centre métallique qui favoriseraient les échanges de ligands. Un effet similaire a été observé pour l'ATRP utilisant des carboxylates de Cu et $\text{Cu}[(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+\text{PF}_6^-$ Erreur ! Signet non défini.

1.1.7.6. Température et temps de réaction

En ATRP, la vitesse de polymérisation observée augmente avec la température à cause de l'augmentation de la constante de vitesse de propagation k_p et de la constante d'équilibre du transfert d'atome ($K_{\text{éq}}=k_{\text{act}}/k_{\text{desact}}$). L'énergie d'activation de la propagation radicalaire est plus élevée que celle de terminaison par recombinaison de radicaux et dismutation. Par conséquent, à haute température le rapport k_p/k_t sera plus élevé et la polymérisation sera mieux contrôlée. Mais à température élevée les vitesses de transfert de chaînes et des autres réactions parasites sont aussi plus rapides. Ainsi, il existe une température optimale pour chaque type d'ATRP permettant une cinétique suffisamment rapide, limitant les réactions parasites et conservant un bon contrôle.

L'effet le plus important du temps de réaction en ATRP se produit aux conversions élevées. A ces conversions, la concentration de monomères se réduit fortement, donc la vitesse de propagation devient très lente. D'autre part, la vitesse de la plupart des réactions parasites est indépendante de la concentration en monomères. Ces réactions peuvent donc avoir un effet important sur la structure finale du polymère. Si on continue de chauffer après la conversion complète des monomères, la chaîne peut perdre sa fonctionnalité terminale, alors la faible polymolécularité du polymère final peut être trompeuse. Par conséquent, en ATRP pour éviter d'obtenir des distributions de masses molaires larges et surtout pour conserver la fonctionnalité terminale des chaînes (principalement pour la préparation de copolymères à blocs), la conversion ne doit pas dépasser 95% limitant ainsi le temps de réaction.

1.1.8. Synthèses d'architectures complexes

L'importance de la polymérisation contrôlée comme outils de synthèse est largement reconnue puisque les polymères ayant une longueur de chaîne prédictible et uniforme sont très utiles. La polymérisation contrôlée apporte la meilleure opportunité pour contrôler les propriétés macroscopiques d'un matériau en jouant sur la multitude de compositions, de fonctionnalités et de topologies accessible à l'échelle moléculaire⁶³.

Par une sélection appropriée du macroamorceur fonctionnalisé, des copolymères formés par polymérisation "vivante"/contrôlé peuvent avoir la topologie désirée. Les transformations mécanistiques permettent l'usage de macroamorceur préparés par d'autre méthode de polymérisation dans un processus de PRC. Il est ainsi envisageable d'incorporer un large spectre de fonctionnalités et des segments de polymères préparés par une autre

polymérisation contrôlée. En effet, des copolymères à gradients⁶⁴, à bloc⁶⁵ et greffés⁶⁶ peuvent être synthétisés par PRC, et même des architectures plus complexes, tel les copolymères en peignes⁶⁷, en étoiles⁶⁶ et hyperbranchés⁴⁴ auparavant inimaginable en polymérisation radicalaire classique.

1.1.8.1. Polymères fonctionnalisés

La polymérisation radicalaire contrôlée nous permet tout d'abord de synthétiser des polymères ayant des fonctionnalités pour des réactions ultérieures. Comme les exemples suivants :

- Fonctionnalisation d'un bout de chaîne 

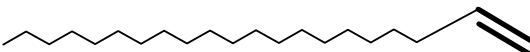
L'utilisation d'une méthode de PRC nous permet de nous assurer de la présence d'une seule fonctionnalité par chaîne, qui peut être apportée soit par l'amorceur (fonction non réactive pour la polymérisation mais activable), soit par une fonctionnalisation terminale. Ces chaînes fonctionnalisées sont très utiles pour la synthèse de copolymères à bloc, puisqu'elles permettent d'amorcer le second bloc en fonction de la méthode de synthèse choisie.

L'ATRP est idéal pour la synthèse de ce type d'architecture, car en fin de synthèse, les chaînes sont naturellement composées de l'amorceur à une extrémité (classiquement inerte) et d'un halogénure à l'autre bout de la chaîne.

Cependant, d'autres fonctions chimiques peuvent être souhaitées en bout de chaîne comme par exemple une amine. Pour cela une méthode consiste à transformer l'halogénure terminal en azide⁶⁸ en utilisant l'azide trimethylsilyl en présence de fluorure de tetrabutylammonium. Puis l'azide est réduit en amine par LiAlH_4 . Cette terminaison amine est stable et permet une plus grande diversité de réaction.

- Polymères téléchéliques 

L'ATRP permet aussi d'obtenir facilement des polymères ayant des fonctions réactives aux deux extrémités : en utilisant à la fois une fonction sur l'amorceur et en fonctionnalisant la terminaison halogénure. Plus simplement par tout type de PRC en utilisant un amorceur difonctionnel, on obtient une chaîne finale avec les deux terminaisons modifiables comme pour une seule terminaison.

- Macromonomère 

Pour la synthèse de copolymères greffés ou en peigne il faut passer par un macromonomère que l'on pourra ensuite polymériser ou copolymériser pour former la chaîne principale. Une méthode simple est de former l'ester d'un acide méthacrylique ou acrylique⁶⁷, en utilisant une chaîne halogénée (obtenue par ATRP) comme halogénure lors de l'estérification. Notre macromonomère peut donc être simplement considéré comme un ester (avec une très

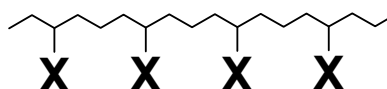
longue chaîne pendante) de l'acide méthacrylique ou acrylique qui peut ensuite être polymérisé.

- Fonctionnalisation centrale



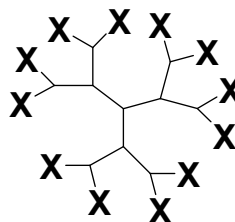
Le but est d'obtenir une seule fonctionnalité bien définie et non pas l'incorporation statistique d'une faible quantité d'espèces réactives. Ce type de structure s'obtient par modification d'un amorceur difonctionnel. En ATRP, l'amorceur difonctionnel amorce deux chaînes symétriques et reste au milieu en fin de synthèse.

- Multifonctionnalité pour greffage



Par exemple pour l'obtention de copolymères greffés par « grafting from », il faut introduire avec une concentration bien définie un monomère réactif. Cependant, ce monomère ne doit pas perturber la méthode de polymérisation choisie, par exemple les monomères acides ne peuvent pas être polymérisés sous forme acide par ATRP. Il faut d'abord les protéger sous forme d'ester avant de les polymériser. On peut aussi copolymériser directement des anhydrides maléiques, ou des monomères avec des terminaisons amines.

- Multifonctionnalité



On utilise ici la même technique de fonctionnalisation que celle pour la fonctionnalisation d'un seul bout de chaîne, mais en partant d'un copolymère hyperbranché ou d'un dendrimère synthétisé par ATRP.

1.1.8.2. Copolymères statistiques, alternés et gradients

Tous les monomères polymérisables par PR peuvent être copolymérisés deux à deux, même des combinaisons avec des oléfines non polymérisables seules par PR, sont possibles. On peut donc copolymériser : les méthacrylates, styréniques, acrylates, acétate de vinyle, chlorure de vinyle, isobutène, anhydride maléique, acide protégés...

En copolymérisation radicalaire conventionnelle, la composition des chaînes de polymère peut varier d'une chaîne à l'autre. Si les deux monomères n'ont pas des coefficients de réactivité proches. Les chaînes formées au début dans la polymérisation auront une composition très différente (plus riche en monomère le plus réactif) de celles formées en fin de synthèse (qui peuvent être composées uniquement des monomères les moins réactifs). Au contraire, les chaînes préparées par ATRP ont toutes une composition identique, grâce au fait que les chaînes de polymères croissent toutes ensemble et à la même vitesse. Il est aussi possible en ATRP, de changer la composition d'une chaîne d'un type aléatoire

(uniquement contrôlé par les rapports de réactivité) à un type gradient simplement en contrôlant l'addition des monomères pendant la polymérisation⁶⁴. On peut alors faire varier la longueur du gradient de toute la chaîne à juste une partie de la chaîne pour former, par exemple, un copolymère à bloc avec une transition de composition en gradient entre les deux blocs. Le contrôle du gradient en copolymérisation par ATRP a été démontré en utilisant la majorité des paires de monomères copolymérisable. Les copolymères à gradient ont des propriétés physiques qui diffèrent de celle des copolymères à blocs et de copolymères aléatoires. Les effets principaux observés sont liés aux différences de dynamiques locales, comme par exemple les temps de relaxation qui varient avec la composition. Cependant, les copolymères à gradient peuvent se comporter comme les copolymères à blocs en faisant apparaître une microséparation de phase et peuvent ainsi être utilisés comme agent de compatibilisation dans les mélanges⁶⁹.

1.1.8.3. Copolymères à blocs

Les copolymères à blocs linéaires ont une grande utilité pour leur capacité à s'autoarranger et à abaisser la tension interfaciale dans les mélanges de polymères. Les copolymères diblocs peuvent être préparés par ATRP par addition séquentielle des deux monomères lors de la polymérisation ou en isolant par purification un homopolymère synthétisé par ATRP qui servira de macroamorceur pour le second bloc⁶⁵. Si l'on utilise un amorceur difonctionnel, on peut alors préparer des copolymères triblocs ABA par ces mêmes méthodes, comme par exemple des élastomères thermoplastiques avec un bloc central B mou comme de l'acrylate de n-butyle, acrylate de méthyle ou acrylate de 2-ethylhexyl) et des blocs extrêmes A dur de type styrène, MMA ou acrylonitrile⁷⁰. Ces types de copolymères à blocs peuvent être aussi synthétisés en combinant d'autres méthodes de polymérisation vivante pour faire les différents segments.

1.1.8.4. Polymères greffés ou en peigne

Différentes approches (voir Figure 31) sont possibles pour préparer des copolymères greffés ou en peigne par ATRP ou en combinant différentes méthodes de polymérisation. Trois grandes voies de synthèse sont à distinguer pour la synthèse des copolymères greffés comme présentées à la Figure 31. On appellera ici « squelette » la longue chaîne principale sur laquelle est greffé les chaînes pendantes appelées « greffons ».

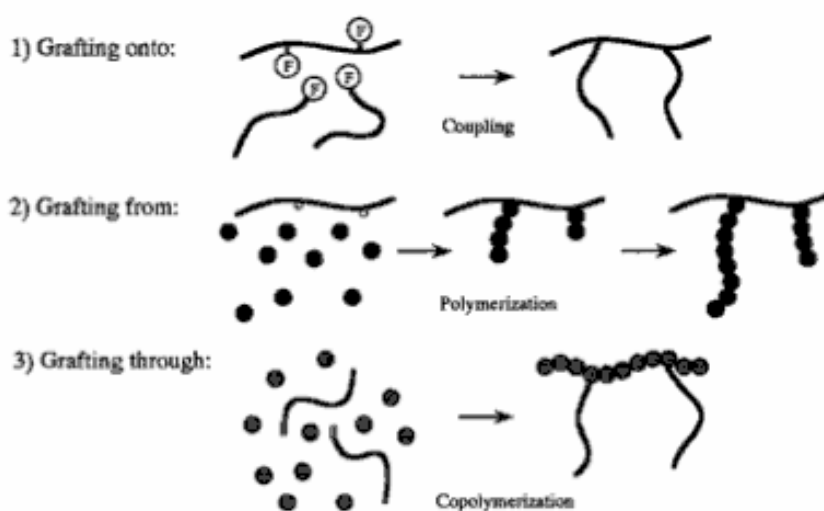


Figure 31 : Différentes voie pour la synthèse de copolymères greffés ou en peigne.

- 1) Grafting onto : l'obtention du copolymère greffé ce fait par couplage de deux polymères ayant des fonctions chimiques co-réactives. Un des deux polymères possède des fonctions chimiques (pendantes ou non) le long de sa chaîne, il joue alors le rôle de squelette, et le second qui possède uniquement une fonctionnalité en bout de chaîne joue le rôle de greffon.

Toutes les voies de synthèses sont compatibles pour obtenir le squelette et les greffons, la seule condition est qu'ils possèdent des fonctions réactives. Le Tableau 2 du paragraphe 1.3.1.1 donne un aperçu de la diversité des réactions de greffage possible. Ce greffage peut être fait en solution comme par exemple ... ou en fondu dans une extrudeuse, comme par exemple dans le cas du P(MMA-co-MA)/PA-NH₂⁷¹ où il n'y a pas de solvant commun au squelette et aux greffons.

- 2) Grafting from : Dans ce cas, on fait polymériser les greffons sur le squelette. Pour cela il faut que le squelette possède des fonctions chimiques capables d'amorcer la polymérisation des chaînes pendantes. Par exemple si on veut synthétiser les greffons par ATRP, il faut que le squelette ait des groupes pendants terminés par un halogénure. Le squelette est alors utilisé comme macroamorceur multifonctionnel pour la polymérisation des blocs pendants.

Exemples

- 3) Grafting through : Cette méthode est l'inverse de la précédente, au lieu de polymériser les greffons sur le squelette, on polymérise le squelette en piégeant les greffons. Plus simplement on utilise des greffons avec une instauration en bout de chaîne, et on copolymérise les monomères du squelette avec ces macromonomères (on peut aussi polymériser uniquement les macromonomères).

Par exemple, Muehlebach et Rime⁶⁷ ont synthétisés des copolymères greffés poly(N,N-diméthylaminoethyl méthacrylate-g-poly(n-butyl acrylate)) (p(DMAEMA-g-p(tBA))) et aussi un

copolymères avec uniquement des macromonomères de poly(tBA). Pour cela ils ont d'abord synthétisés les greffons poly(tBA) par ATRP qu'ils ont fonctionnalisés par estérification sur l'acide méthacrylique. Une fois ces macroamorceurs obtenus, ils les ont soit homopolymérisés soit copolymérisés avec un autre méthacrylate par Pr avec de l'AIBN.

1.2. Mélanges de polymères et copolymères à blocs

1.2.1. Les Mélanges de Polymères

Les mélanges de polymères sont des systèmes composés de plusieurs polymères ou copolymères de nature chimique différente. Ils ont été développés par analogie aux alliages métalliques dans le but d'obtenir des matériaux avec des nouvelles propriétés combinant celles des constituants du mélange. Malheureusement, la plupart des polymères ne sont pas miscibles, il en résulte une séparation de phase et souvent des propriétés médiocres. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux mélanges miscibles avant de nous attarder sur les mélanges non miscibles qui correspondent aux cas étudiés dans cette thèse.

1.2.1.1. Les mélanges miscibles

D'un point de vue thermodynamique, le mélange de deux composés est le résultat d'un phénomène enthalpique et un entropique. La somme des deux (Équation 11) nous donne l'enthalpie libre de mélange qui nous renseigne sur la faisabilité d'une réaction, dans notre cas le mélange.

Équation 11
$$\Delta G_{mel} = \Delta H_{mel} - T\Delta S_{mel}$$

Le mélange des petites molécules A et B correspond au passage d'un état avec deux produits purs bien ordonnés à un état de mélange où règne un désordre entre les molécules A et B. Ce gain d'entropie très important est favorable au mélange. Ainsi, deux molécules chimiquement très différentes auxquelles il faut fournir beaucoup d'énergie pour les mélanger ($\Delta H_{mel} \gg 0$) peuvent être miscible grâce au gain dû à l'entropie de mélange. L'entropie est donc le moteur du mélange des petites molécules.

Cependant, dans le cas des polymères, les produits A et B sont des longues chaînes très désordonnées, donc après mélange, le désordre des chaînes augmente très peu. L'entropie de mélange est donc très faible pour les polymères. Elle ne peut donc plus compenser une enthalpie défavorable ($\Delta H_{mel} \gg 0$) dans le cas de produits de nature chimique différente. C'est pourquoi la plupart des polymères ne sont pas miscibles entre eux, même avec des structures chimiques très proches. Par exemple, polyacrylate de méthyle (PMA) et

polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ne sont pas soluble alors que leurs monomères le sont.

Pour que deux polymères soient miscibles, il faut donc stabiliser le mélange pour obtenir une enthalpie de mélange négative. Par exemple, le polystyrène et le polyphénylène oxyde possèdent des cycles aromatiques qui peuvent s'empiler et ainsi stabiliser le mélange par π -stacking, ces deux polymères sont donc miscibles.

Dans le cas des mélanges de polymères miscibles, l'enthalpie libre de mélange ΔG_{mel} est toujours négative (Figure 33a). En général, les propriétés de ces mélanges sont intermédiaires par rapport à celles de chacun des composants. Par exemple la température de transition vitreuse (T_g) d'un mélange de polymère A et B est comprise entre celles des deux constituants et dépend de la composition du mélange comme illustré à la Figure 32.

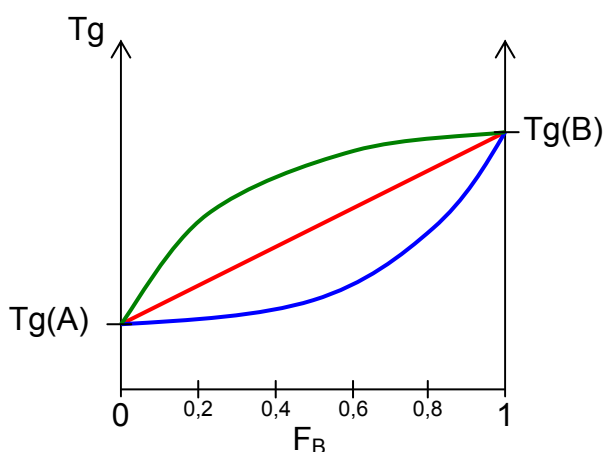


Figure 32 : évolution de la T_g d'un mélange miscible de polymère A et B en fonction de la fraction massique en polymère B dans le mélange. La courbe en rouge représente un mélange idéal, et les courbes en bleu et vert des mélanges réels.

La variation de la T_g en fonction de la fraction massique en B n'est pas parfaitement linéaire (Figure 32), mais s'écarte légèrement de la moyenne entre $T_g(A)$ et $T_g(B)$. Si les deux polymères se lient plus fortement entre eux qu'avec eux-mêmes, la T_g sera plus haute que prévue, car la mobilité des chaînes se trouvera réduite.

1.2.1.2. Les mélanges non miscibles

Nous avons vu qu'à cause de l'entropie de mélange très faible pour les polymères, même des couples de polymères chimiquement très proches (polyéthylène PE et polypropylène PP) ne sont pas miscibles. En réalité peu de couple de polymères sont totalement immiscibles, et la grande majorité présente une miscibilité partielle. C'est-à-dire qu'il existe des domaines de miscibilité pour les faibles ou/et grandes fractions massiques et que cela varie avec la température.

La thermodynamique d'un mélange de polymère A et B est donnée par l'équation de Flory-Huggins :

$$\text{Équation 12} \quad \frac{\Delta G_{mel}}{RT} = \frac{\phi_A}{Z_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{Z_B} \ln \phi_B - \chi(T) \phi_A \phi_B$$

Avec Z_1 et Z_2 , les rapports des volumes molaire V_1 et V_2 sur un volume de référence V_R . L'enthalpie libre de mélange dépend alors des compositions en polymère 1 et 2 (ϕ_A et ϕ_B) et du paramètre d'interaction de Flory (χ_{AB}).

Si l'on trace la ΔG_{mel} en fonction de la composition en B (ϕ_B), trois comportements sont possibles et illustrés Figure 33.

- Les deux polymères sont immiscibles pour toutes les compositions, l'enthalpie libre de mélange est toujours positive (Figure 33 courbe A).
- Le cas inverse : les deux polymères sont complètement miscibles. La courbe d'enthalpie libre est toujours négative et a concavité toujours positive (Figure 33 courbe B).
- Le mélange est partiellement miscible avec une séparation de phase pour les fractions de B comprises entre ϕ_α et ϕ_β . La courbe de l'enthalpie (Figure 33 courbe C) présente deux points d'inflexion et une concavité négative. Il est ainsi possible de trouver deux points sur cette courbe avec la même tangente et donc le même potentiel chimique $\mu_\alpha = \mu_\beta$ avec $\mu = \partial \Delta G_{mel} / \partial \phi$. Entre ces deux points, il est donc possible de créer deux phases avec une enthalpie libre plus faible. Il se produit alors une démixtion pour former deux phases de composition ϕ_α et ϕ_β .

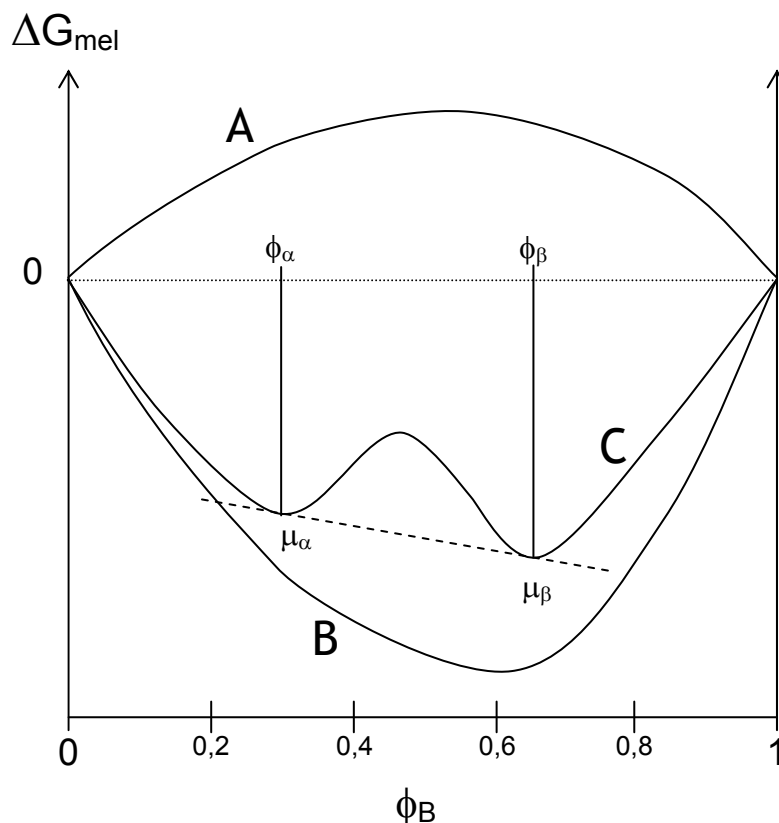


Figure 33 : Variation de ΔG_{mel} en fonction de la fraction massique en polymère B (ϕ_B). A mélange immiscible, B mélange totalement miscible et C mélange partiellement miscible.

Les compositions ϕ_α et ϕ_β définissent le domaine de décomposition binodale par l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$ et $\mu_B^\alpha = \mu_A^\beta$.

Les compositions entre les deux point d'inflexion ($\partial^2 \Delta G_{mel} / \partial \phi^2 < 0$) correspondent aux domaines de décomposition spinodale.

Ce domaine de démixtion change avec la température. Pour certains couples de polymères, cet intervalle se réduit quand la température augmente. Finalement, si on chauffe suffisamment ce type de couple, la zone d'immiscibilité disparaît. La température à laquelle cela se produit s'appelle température critique supérieure de solubilité (UCST). La parabole renversée (Figure 34a) fourni les domaines de démixtion en fonction de la température.

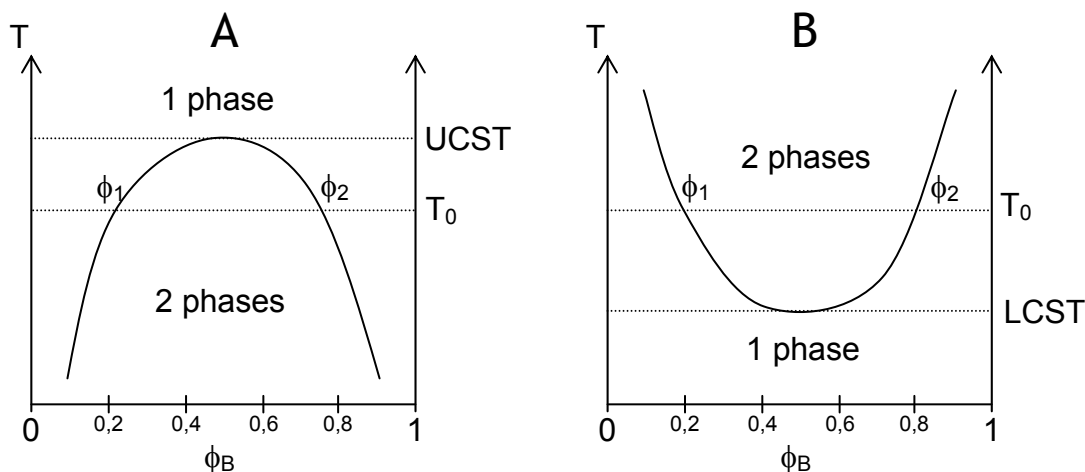


Figure 34 : Diagramme de miscibilité de deux polymère A et B en fonction de la fraction en B (ϕ_B) et de la température (T). A pour un système à UCST et B pour un système à LCST.

Pour d'autres couples de polymères, c'est l'inverse qui se produit, la zone d'immiscibilité décroît quand la température baisse. En effet, en refroidissant ce type de mélange atteint une température critique inférieure de solubilité (LCST) pour laquelle la miscibilité devient totale. La courbe de démixtion en fonction de la température (Figure 34b) est l'inversion de la courbe précédente. Pour les systèmes non miscibles, lorsque l'on rencontre les points LCST ou UCST, les polymères sont alors miscibles pour toutes les compositions, et on retrouve les variations de ΔG_{mel} d'un mélange miscible (Figure 33 courbe b).

Lorsque l'on essaye de mélanger deux polymères immiscibles A et B, on va aboutir à une macroséparation de phase avec création d'une interface entre les domaines énergétiquement très défavorable. Il en résulte, en général, une dispersion d'un polymère dans l'autre avec des tailles de domaines de l'ordre du micromètre à la centaine de micromètre. Or, les propriétés des mélanges de polymères dépendent fortement de leur morphologie ; et généralement des domaines de moins de $0,5\mu\text{m}$ sont nécessaire pour obtenir une bonne synergie des propriétés des polymères constituants le mélange. En outre,

le diamètre moyen des domaines dans un mélange de polymère est le résultat de l'équilibre entre les forces mécaniques et les forces interfaciales : donc plus la tension interfaciale est faible, plus les particules seront petites^{72,73}. De plus, si une dispersion très fine est obtenue après mélange, celle-ci restera stable durant les futures opérations de mise en forme du matériau. En effet, l'instabilité de la morphologie est due à la coalescence des particules, qui est favorisée par une tension interfaciale élevée, une mobilité de l'interface et l'absence d'interactions répulsives entre les interfaces lors de l'approche des domaines⁷⁴. Une bonne adhésion entre les phases est aussi nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés⁷⁵.

Une morphologie fine et stable et une bonne adhésion interfaciale peuvent être obtenues en modifiant l'interface de manière appropriée. Ces procédés de modification de l'interface qui induisent une diminution de la tension interfaciale, réduisant la coalescence et améliorant l'adhésion, sont généralement appelés « comptabilisation »⁷⁶. Le contrôle des propriétés interfaciales peut être apporté par l'addition de copolymères à blocs (CpB) ou de copolymères greffés (CpG) à l'interface. Cependant l'utilisation de copolymères à blocs synthétisés en amont est souvent complexe et chère. Ainsi, dans beaucoup de cas comme le notre, les copolymères à blocs ou greffés sont synthétisés in-situ par extrusion ou mélangeage réactif.

Nous verrons donc tout d'abord les propriétés des interfaces polymère/polymère, puis l'action des CpB et CpG à l'interface pour finalement regarder comment former des copolymères par extrusion réactives pour obtenir des morphologies contrôlées, stables et fines.

1.2.2. Interfaces polymère/polymère : connaissance de base

1.2.2.1. Tension interfaciale et épaisseur de l'interface

L'interface est l'espace dans lequel la composition n'est pas uniforme mais en gradient. Nous avons vu précédemment, qu'entre les deux compositions ϕ_α et ϕ_β , la séparation de phase est énergétiquement favorable et une interface sépare les phases α et β .

La thermodynamique de ces systèmes inhomogènes a été établie par Cahn et Hilliard⁷⁷ qui ajoutent un terme de gradient de composition ($\text{grad}(\phi)$) défavorable à l'enthalpie libre du système pour prendre en compte l'inhomogénéité de composition à l'interface.

Pour passer de la phase α à la phase β des compositions énergétiquement défavorables sont rencontrées autour de l'interface. Une solution pour minimiser cette énergie est la formation d'une interface infiniment fine, mais cela implique un gradient de composition infini qui est énergétiquement très défavorable. De plus, par rapport à des systèmes de petites molécules, il est nécessaire de prendre en compte une entropie de conformation pour les systèmes macromoléculaires. En effet, à proximité de l'interface, le nombre de conformations possibles est réduit et cela entraîne une baisse de l'entropie

conformationnelle. L'entropie conformationnelle peut être prise en compte comme un terme de gradient supplémentaire qui est beaucoup plus important que le terme de gradient de composition ($\text{grad}(\phi)$). En conséquence, une interface étroite minimise l'enthalpie de contact défavorable entre les deux phases, mais contraint aussi fortement les conformations possibles.

L'épaisseur de l'interface résulte d'un compromis entre la contribution enthalpique favorisant une interface étroite et les contributions de gradient entropique (composition et conformation) favorisant une interface large. Le profil de composition de l'interface⁷⁸ est présenté Figure 35.

Pour un système incompressible et symétrique, le profil de concentration $\phi(x)$ (Figure 35), l'épaisseur de l'interface l , et la tension interfaciale σ sont donnée analytiquement par⁷⁹ :

$$\text{Équation 13} \quad \phi(x) = \frac{\xi^2}{1 + \xi^2} \quad \text{avec} \quad \xi = \exp\left(\sqrt{6\chi} \frac{x}{b}\right)$$

$$\text{Équation 14} \quad l = \frac{\phi_\alpha - \phi_\beta}{(d\phi/dx)_{\max}} = \frac{2b}{\sqrt{6\chi}}$$

$$\text{Équation 15} \quad \sigma = k_B T b \rho_0 \sqrt{\frac{6}{\chi}}$$

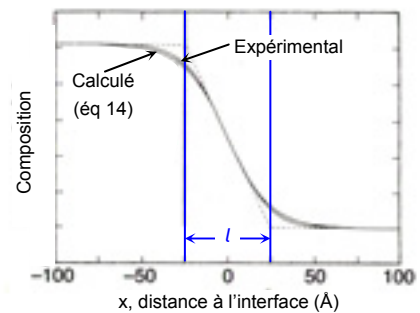


Figure 35 : Profil de composition à l'interface d'un film de PMMA et d'un film de d-PMMA mesuré par réflexion de neutrons (NR)⁷⁸ et profilé calculé à partir de l'Équation 13. l est l'épaisseur de l'interface.

x est la distance perpendiculairement à l'interface, $x=0$ le milieu de l'interface, b la longueur de Kuhn d'une chaîne de polymère, et ρ_0 la densité de segments polymères.

Le profil de tangente hyperbolique de $\phi(x)$, donné par l'Équation 13 s'accorde parfaitement avec les résultats expérimentaux (Figure 35). L'épaisseur de l'interface l dans la plupart des systèmes polymères varie de 2 à 20nm. D'après les Équation 14 et Équation 15, des systèmes avec des petits χ et des faibles masses molaires ont une interface plus large et une tension interfaciale plus faible.

Ces calculs ont été étendus a des systèmes polymoléculaire⁸⁰ et avec des masses molaires finies⁸¹.

1.2.2.2. Ségrégation interfaciale

En fondu, les chaînes de polymères ont une distribution Gaussienne autour de leur centre de gravité. Cependant, à l'interface, il y a une restriction spatiale de la conformation de la chaîne⁸² qui est entropiquement défavorable. Cet effet est toutefois moins important pour les bouts de chaînes car le nombre de conformations accessibles pour les bouts de chaînes sera plus élevé que celui des segments du milieu. Il est de même pour les chaînes courtes

par rapport aux chaînes longues. Ainsi, les systèmes polymères font apparaître à l'interface un excès de petites molécules⁷⁹, de bouts de chaînes⁷⁹, ou des molécules de plus faibles masses moléculaires^{80,82} appelé ségrégation interfaciale illustrée Figure 36.

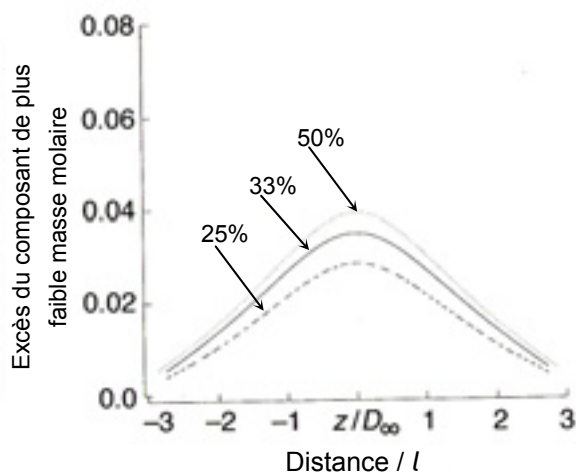


Figure 36 : Profil de l'excès des faibles masses à l'interface entre les polymères A et B, qui ont des distributions bimodale de masse molaire : $\chi N=4$ et 7 pour les faible et grande masse molaires des constituants. Calculs effectués avec un modèle de champ moyen⁸⁰. Les fractions de faibles masses sont données au dessus des courbes.

Dans des systèmes de mélanges réactifs, les fonctions réactives sont souvent en bout de chaîne (par exemple amine terminal du polyamide), et un composant de faible poids moléculaire peut être ajouté comme agent de couplage. Associé au phénomène de ségrégation, l'interface polymère/polymère est donc une zone particulièrement intéressante pour les réactions chimiques dans les systèmes à séparation de phases.

1.2.2.3. Propriétés interfaciales

Comme l'interface entre deux polymères est souvent beaucoup plus petite que le rayon de giration des polymères en fondu, la densité d'enchevêtrement est fortement réduite à l'interface. Alors la résistance mécanique de l'interface est directement liée à son épaisseur⁸³.

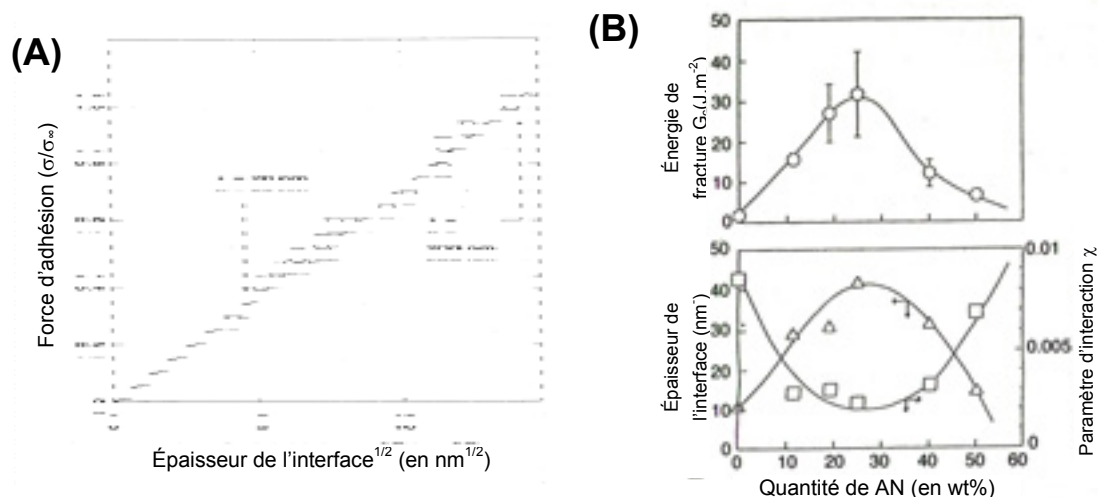


Figure 37 : (a) Force d'adhésion relative (σ/σ_∞ avec σ_∞ force d'adhésion d'un mélange homogène) en fonction de la racine carrée de l'épaisseur interfaciale d'un système miscible PMMA/SAN (⁸³Cho et al., 1994). (b) Épaisseur interfaciale l , paramètre d'interaction χ , et énergie de fracture G_c d'un système PMMA/SAN en fonction de quantité d'acrylonitrile (AN) dans le SAN. (⁸⁶Yukioka et al., 1992).

Cette relation entre l'épaisseur et la solidité de l'interface est montrée à la Figure 37a pour une soudure de polymères miscibles où l'épaisseur de l'interface (mesurée par ellipsométrie) augmente avec le temps. Ainsi, la force d'adhésion ou la solidité de l'interface augmente avec son épaisseur^{84,85,86}. Des résultats similaires sont obtenus pour des polymères immiscibles, Figure 37b, où la solidité de l'interface estimée par la résistance à la fracture de l'interface, augmente avec $\chi^{-1/2}$ et linéairement avec l'épaisseur de l'interface (Équation 14).

1.2.3. Activité interfaciale des copolymères à blocs ou greffés

L'incompatibilité de la plupart des polymères induit des tensions interfaciales relativement élevées, et une mauvaise solidité de l'interface. L'amélioration de ces propriétés interfaciales peut être réalisée par l'addition de CpB ou CpG dans le mélange.

1.2.3.1. Localisation des copolymères à blocs à l'interface

Dans un mélange de deux polymères incompatibles A et B, un CpB A-B se place préférentiellement à l'interface A/B. Une preuve expérimentale de ce phénomène est donnée Figure 38 par un film de poly(2-vinyl pyridine) (PVP) recouvert d'un film de PS contenant 10% de CpB dPS-b-PVP dissout. La localisation du bloc de PS deutéré dans le film, avant et après recuit à 170°C est analysée par FRES (forward recoil spectroscopy) (Figure 38).

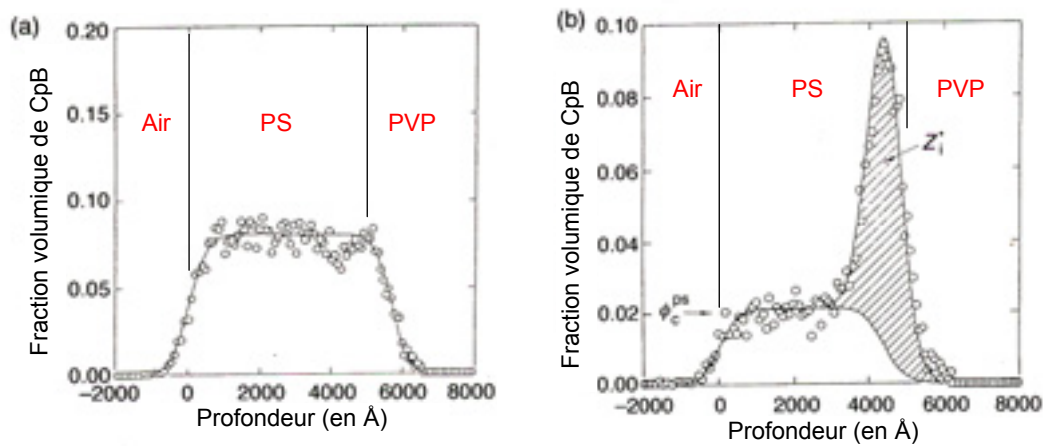


Figure 38 : Distribution de copolymères à blocs en fonction de la distance ; 0A : interface air/PS, 5000A : interface PS/PVP ; (a) avant recuit et (b) après 8h de recuit à 170°C⁸⁷.

Avant le recuit (Figure 38a), le CpB est distribué de manière homogène dans le film de PS. Puis, après recuit à 170°C (Figure 38b), une concentration importante de CpB apparaît à l'interface et la concentration de CpB dans le film de PS est réduite⁸⁷. A l'équilibre, les concentrations respectives de CpB en masse et à l'interface sont données par les conditions de stabilité des potentiels chimiques dans tout le système.

De plus, l'épaisseur de l'interface augmente avec la quantité de CpB comme pour le système PS/PMMA présenté au Tableau 1. L'interface s'élargit jusqu'à une concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), où elle est saturée. Les CpB supplémentaires ajoutés vont former des phases riches en CpB plutôt que de se placer à l'interface. Ces phases peuvent être des micelles ou des couches lamellaires de CpB autour de l'interface en fonction des longueurs de bloc et de leurs affinités. Dans le cas PS/PMMA, l'épaisseur de l'interface mesurée au-delà de la CMC saute à des valeurs beaucoup plus élevées (de 8 à 26nm, Tableau 1) à cause de la formation d'une seconde couche de CpB, mais l'épaisseur effective reste identique à celle de l'interface du système simple PS/PMMA⁸⁸. Suivant le système étudié plusieurs équations prédisent la CMC^{87,89}.

Épaisseur du CpB PS-dPMMA (en nm)	Épaisseur de l'interface (en nm)
0	5 ± 0,2
8	6,6 ± 0,3
8,5	6,6 ± 0,3
19,1	7,4 ± 0,4
23,9	8,4 ± 0,5
34,1	26,5 ± 2
37,2	29,9 ± 2,5
infinie	5 ± 0,2

Tableau 1 : Épaisseur de l'interface après recuit en fonction de l'épaisseur d'un film de CpB PS-PMMA à l'interface d'un mélange PS/PMMA.

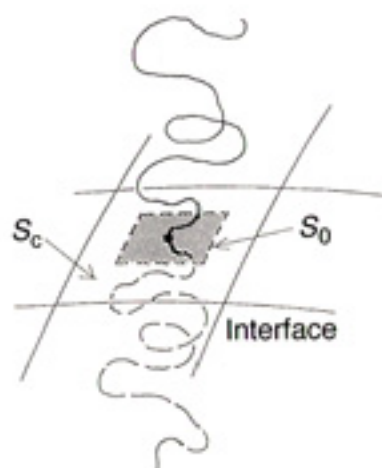


Figure 39 : Représentation schématique d'une molécule de CpB à l'interface. S_c est la surface occupée par une molécule de CpB et S_0 est la surface occupée par le même CpB dans le cas d'une interface saturée⁹²

A la CMC, l'interface saturée en CpB est modélisée par un système de CpB pur. Par exemple, pour un CpB PS/PMMA symétrique de structure lamellaire, la distance entre les lamelles D est donnée par une relation expérimentale (Équation 16) qui dépend seulement de la masse molaire des blocs⁷⁸.

$$\text{Équation 16} \quad D = 4,7N^{0,65}$$

Où N est le degré de polymérisation et D la distance en Angströms.

Les conditions de remplissage de l'interface imposent une extension du CpB perpendiculairement à celle-ci pour former des brosses de polymères⁹⁰ ce qui est confirmée expérimentalement par diffusion de neutron⁹¹. Une chaîne dans une brosse occupe une surface (S_c) (Figure 39) définissant une surface de couverture⁹² et une épaisseur moyenne l . Dans l'Équation 16, D est la somme de l'épaisseur des deux brosses l_A et l_B formées par le CpB A-B. A la saturation, l'aire par CpB correspondant à l'Équation 16 est donnée par

$$\text{Équation 17} \quad S_0 = 48,6N^{0,39} \quad \text{où } S_0 \text{ est en } \text{\AA}^2$$

Par rapport à un système binaire simple, l'ajout de CpB implique une faible variation de l'épaisseur de l'interface, mais la liaison entre les phases d'homopolymères A et B y est fortement modifiée. En effet, quand le CpB est ajouté, le nombre total de contact entre les deux homopolymères chute fortement. Les CpB expulsent les homopolymères de l'interface, de manière plus importante pour les CpB de masses molaires élevées. L'interpénétration des blocs A et B dans les homopolymères A et B est beaucoup plus importante que l'interpénétration des segments A et B dans l'interface A/B non modifiée, l'interface devient donc beaucoup plus stable.

1.2.3.2. Réduction de la tension interfaciale avec les CpB

Un avantage important de l'ajout de CpB est la réduction importante de la tension interfaciale (σ_{AB}). Par exemple pour un système poly(éthylène oxyde) (PEO)/poly(diméthylsiloxane) (PDMS) l'ajout d'une faible concentration de CpB tribloc PDMS₃₂-PEO₃₇-PDMS₃₂ (les masses molaires en kg/mol des blocs sont données en indices) abaisse fortement la tension interfaciale^{93,94} (Figure 40). L'abaissement de σ_{AB} entraîne la diminution de la taille d'une dispersion de deux polymères immiscibles après mise en œuvre. Des concentrations supérieures en CpB n'ont pas d'effets supplémentaires.

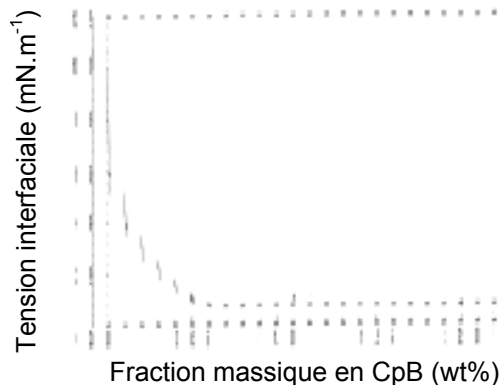


Figure 40 : Évolution de la tension interfaciale en fonction de la quantité de CpB⁹³. Mesure faites par la méthode de « drop sessile » dans un système PEO₃₇/PDMS₃₂ en fonction de la concentration en copolymère tribloc PDMS₃₂-PEO₃₇-PDMS₃₂.

La modification de la tension interfaciale par l'ajout de CpB est interprétée théoriquement par plusieurs contributions⁸⁷ :

La première contribution est la réduction de l'enthalpie de contact à l'interface entre des segments de nature différente (σ_{AB}). La seconde est la perte d'entropie des CpB dû à l'étirement des blocs à l'interface : si la surface de l'interface augmente, les blocs relaxeront dans un état d'étirement plus faible. La troisième est la restriction de la localisation des points de jonction A-B à l'interface qui permet un gain entropique. Enfin, les contributions des interfaces entre les homopolymères et les brosses correspondants (σ_{AA} et σ_{BB}) sont relativement faibles et souvent négligées.

Dans le cas des interfaces planes, le copolymère optimal est un CpB symétrique⁸⁹. Alors que dans les cas de systèmes dispersés, les effets de courbure dans les petits domaines ne peuvent pas être négligés et donc le CpB optimal doit avoir un bloc plus court du côté de la phase dispersée⁸⁹. Cependant, ces résultats sont modulés par le degré d'interpénétration des blocs dans leur homopolymère respectif. Cette interpénétration ou gonflement des brosses de CpB dépend de la masse molaire de l'homopolymère par rapport à celle du bloc correspondant : si l'homopolymère a une masse molaire plus élevée que celles de blocs, le gonflement n'est pas observé^{96,95}, alors que c'est établi dans le cas contraire^{96,113}.

Le gonflement des CpB par les homopolymères implique des modifications importantes de l'épaisseur de l'interface (l) et de la surface de couverture (S_c). Quand un homopolymère de faible masse molaire est ajouté, S_c augmente et l ne change pas. Dans la situation inverse, l augmente et S_c reste inchangé⁹⁶. Dans les mélanges PS/PMMA, il a été montré qu'un CpB symétrique PS-PMMA tend à former des micelles préférentiellement dans la phase de plus petite masse molaire.

1.2.3.3. Copolymère préfabriqué ou copolymère formé in situ

Les CpB prés-fabriqués et les CpB formés in situ n'ont pas les mêmes effets sur les interfaces⁹⁷. La Figure 41 compare la taille des particules après mise en œuvre d'un mélange non réactif PS/PMMA avec CpB PS-PMMA symétrique (Pf1) et d'un mélange réactif PS-COOH/PMMA-époxy (R1).

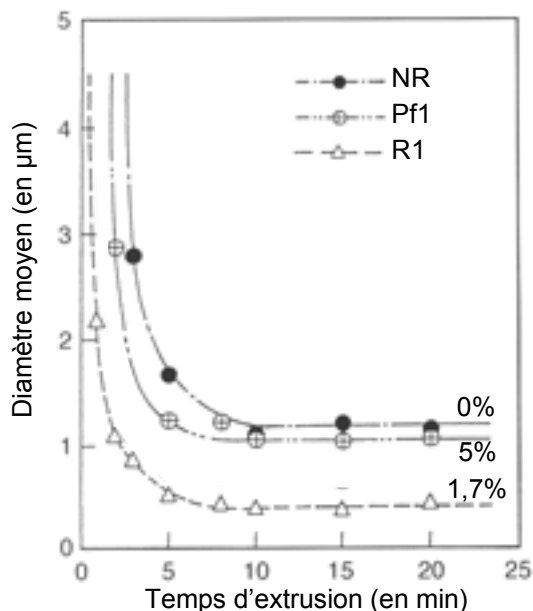


Figure 41 : Taille des particules mesurée par diffusion de la lumière en fonction du temps de mélangeage pour deux mélanges non réactif, un avec CpB (Pf1) et un sans (NR), et un mélange réactif (R1). Pour ces mélanges, la quantité de CpB déterminée par GPC est indiquée sur les courbes⁹².

La taille des particules est plus petite pour le mélange réactif R1 comparé au mélange Pf1 bien que la quantité de CpB dans le mélange soit plus faible (1,7% contre 5%). Ceci s'explique par le fait que dans le cas du Pf1, tout le CpB n'est pas à l'interface. Des observations de microscopie électronique montrent qu'une partie du CpB préfabriqué forme des micelles dans la phase de PS. Alors que dans le mélange réactif (R1), de telles micelles ne sont pas observées. Par conséquent, l'intérêt majeur des CpB formés in situ vient du fait qu'ils sont synthétisés directement à l'interface ; Au contraire, lors de l'utilisation de CpB préfabriqués, ceux-ci doivent diffuser jusqu'à l'interface pour être efficace. La vitesse de réaction de formation du CpB à l'interface étant plus rapide que la vitesse de diffusion d'un CpB préfabriqué vers l'interface, le premier est donc beaucoup plus efficace.

1.2.3.4. Propriétés des interfaces modifiées par des CpB et CpG

En plus de la réduction de la tension interfaciale, l'ajout de CpB à l'interface améliore l'adhésion.

Cette amélioration de l'adhésion a été essentiellement étudiée par l'analyse de la propagation des fractures à l'interface entre des matériaux différents. La Figure 42 montre la variation de l'énergie de fracture de l'interface en fonction de l'épaisseur du film de CpB ajouté à l'interface pour différentes masses molaires de CpB⁹⁸. La dureté de l'interface

augmente exponentiellement avec la quantité de CpB ajoutée. L'adhésion à l'interface étant reliée à la dureté interfaciale, la première peut être augmentée d'un facteur 100 par rapport à une interface nue.

Les paramètres principaux de contrôle sont la masse molaire du CpB, la quantité de CpB ajoutée, le taux de symétrie du CpB et la structure de l'interface après recuit. En fonction de ces paramètres, différents mécanismes de fractures peuvent être observés. Pour les CpB de faible masse molaire, les blocs sont trop courts pour former des enchevêtrements avec la matrice, le mécanisme de fracture est alors l'arrachement du bloc le moins enchevêtré. Pour les CpB de masse molaire élevée, la saturation de la surface de l'interface est plus difficile, mais les blocs sont enchevêtrés. La fracture se produit alors par la rupture du CpB à proximité de l'unité de jonction⁹⁹.

Outre l'amélioration de l'adhésion interfaciale, le CpB à l'interface provoque des interactions répulsives quand deux interfaces se rapprochent très près. En effet, comprimer une brosse de polymère coûte de l'énergie. En fondu, ces brosses créent des interactions stériques entre les particules dispersées, et provoquent une réduction de la vitesse de coalescence de ces particules. L'autre raison de la diminution de la vitesse de coalescence est « l'immobilité » de l'interface en présence de CpB^{74,100}. La polymolécularité est un facteur important affectant l'interaction des brosses très rapprochées. Pour des polymères de même masse molaire, une grande polymolécularité donne des interactions à plus grande distance.

Nous avons vu dans cette section que la modification de l'interface par une faible quantité de CpB ou CpG permet d'améliorer fortement les propriétés d'un mélange. Les CpB à l'interface agissent par trois phénomènes : l'étirement des blocs qui est responsable de la tension interfaciale ; les enchevêtrements entre les blocs et les homopolymères qui sont responsables de l'amélioration de l'adhésion ; et les interactions stériques entre les brosses qui aident à réduire la coalescence des microdomaines. Étudions maintenant des mélanges avec des proportions inversées : une grande quantité de CpB et peu d'homopolymères.

1.2.4. Structuration des copolymères à blocs

Le but de notre étude est de former une grande quantité de copolymère pour qu'il structure le mélange, intéressons nous donc aux propriétés des CpB et CpG seuls.

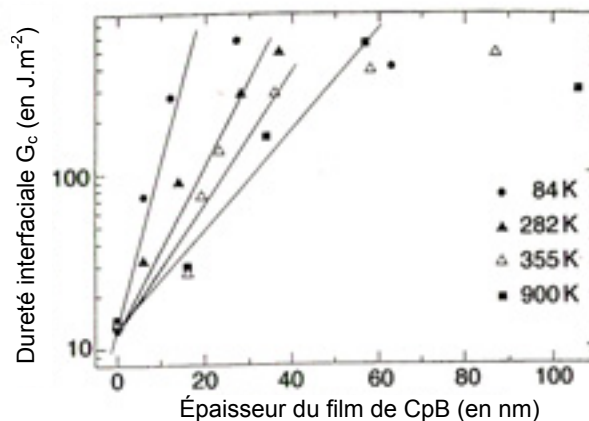


Figure 42 : Dureté interfaciale G_c en fonction de l'épaisseur du film de CpB PS-PMMA ajouté à l'interface PS/PMMA. Les tests sont effectués après recuit 2h à 150°C des échantillons⁹⁸

1.2.4.1. Microséparation de phase

Nous avons vu que le mélange de deux homopolymères A et B immiscibles (Figure 43a) provoquait une macro séparation de phase. Cependant avec l'incorporation d'une liaison covalente à chaque extrémité des polymères A et B pour former un copolymère dibloc (A-B), les interactions entre les différents blocs tendent à créer des structures où les blocs similaires se regroupent. Ainsi, un fondu de copolymères A-B va s'auto-organiser pour que les blocs de nature chimique différente soient les plus éloignés possibles mais en tenant compte du fait que les blocs A et B sont liés chimiquement. Cette organisation des blocs A et B en différents domaines s'appelle séparation de microphase (Figure 43a). Les différences chimiques entre les blocs A et B n'ont pas besoin d'être importante, puisque remplacer un C-H dans le styrène par un N pour donner la 2-vinylpyridine est suffisant pour provoquer la séparation de micro phase du copolymère à blocs PS-b-poly(2-vinylpyridine).

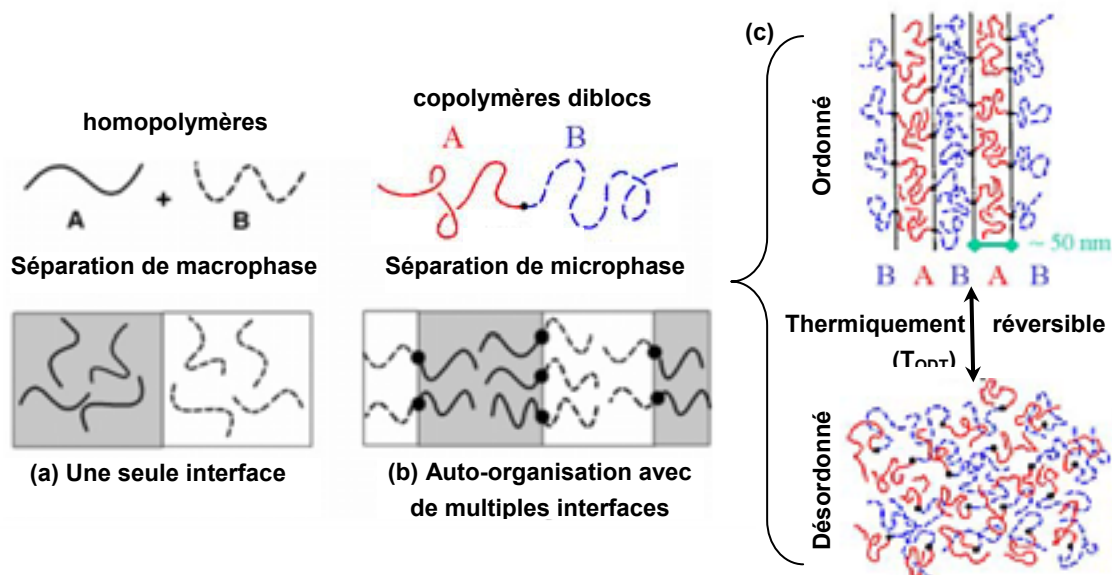


Figure 43 : Effets de la connectivité entre les polymères A et B sur la morphologie : (a) séparation de phase dans le mélange des homopolymères A et B ; (b) séparation de microphase avec le copolymère dibloc A-b-B.

L'ordre d'un fondu de diblocs A-B est contrôlé par quatre paramètres : le degré de polymérisation total (N), l'architecture (n le nombre de branche des polymères en étoile), la composition (ϕ la fraction volumique de A) et l'interaction effective entre un monomère A et un monomère B (χ_{AB} paramètre d'interaction de Flory-Huggins). χ_{AB} dépend de la température et peut être calculé à partir d'un modèle de réseau :

$$\text{Équation 18} \quad \chi_{AB} = \frac{Z}{k_b T} [\varepsilon_{AB} - 1/2(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$$

Où Z est le nombre de plus proches voisins et ε_{ij} est l'énergie d'interaction entre monomère i et j.

Le moteur thermodynamique de la microséparation de phase est un phénomène enthalpique provenant de l'incompatibilité entre les différents blocs constituant la chaîne. La limite entre structure ordonnée et désordonnée du fondu de dibloc (Figure 43c) est donnée par :

Équation 19
$$\frac{\chi_{AB}N}{\phi_A} = 10$$
 avec le nombre de branche $n=1$ pour un dibloc

Lorsque ce rapport est supérieur à 10, la séparation de microphase se produit pour former un système ordonné à grande échelle. Pour $\phi_A=0,5$, c'est-à-dire dans le cas d'un dibloc symétrique, le copolymère s'arrange en une structure lamellaire.

A l'inverse quand le rapport $\chi N/\phi_A$ devient inférieur à 10, en augmentant la température ou avec des chaînes plus courtes, les blocs peuvent se mélanger librement, et génèrent une structure "désordonnée" (Figure 43c). La température à laquelle se produit cette transition réversible est appelée température de transition ordre/désordre (T_{ODT}).

Des modèles thermodynamiques basés sur des théories de champ moyen¹⁰¹ permettent de prédire les plages de stabilité de la phase désordonnée et les différentes mésophases. Les trois paramètres précédents (χ , N et ϕ_A , $n=1$ pour un dibloc) permettent de caractériser totalement l'état d'un copolymère dibloc A-B en fournissant l'équilibre ordre/désordre et les plages de stabilité des différentes mésophases (Figure 44a). En modifiant l'architecture (augmentation de ϕ_A) toute une variété de phases ordonnées (mésophases) peuvent être obtenue. Les mésophases théoriques en équilibre connues pour des copolymères diblocs sont sphères, cylindres, gyroïde et lamelles.

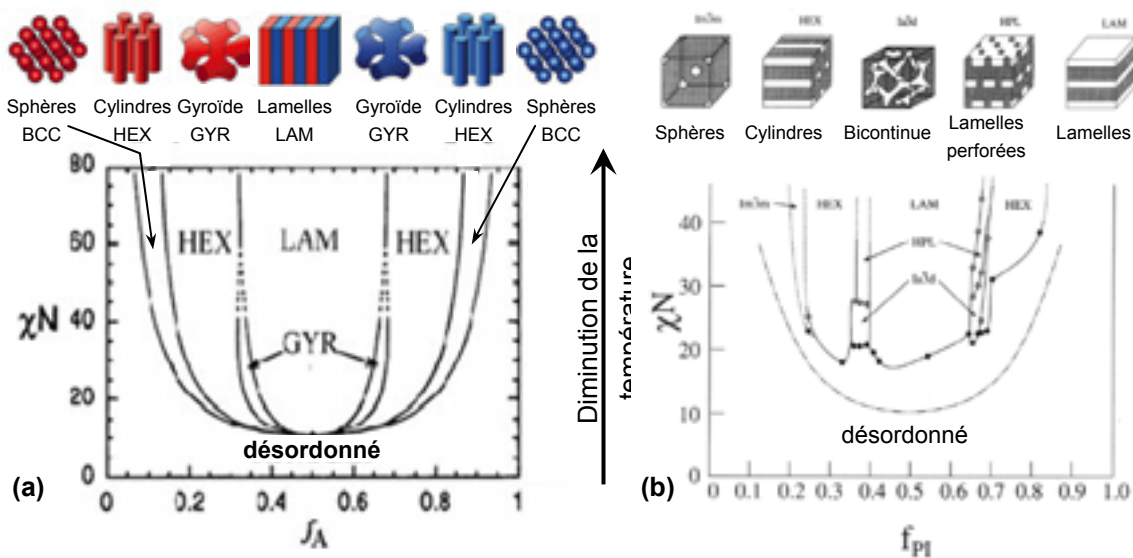


Figure 44 : (a) Diagramme théorique de mésophase des copolymères diblocs, $f_A = \phi_A$ fraction volumique de blocs A. Les lignes pointillées sont les limites des phases extrapolées, et le point est le point critique (Matsen et Bates¹⁰²). (b) Diagramme de mésophase expérimental des copolymères diblocs PI-PS, f_{PI} = fraction de polyisoprène. Les cercles vides et pleins représentent les transitions ordre/ordre (OOT) et ordre/désordre (ODT) déterminées par rhéologie. La courbe en pointillés alternés correspond à la T_{ODT} prédite par la théorie de champ moyen.

La Figure 44 nous permet de comparer le diagramme théorique à son équivalent expérimental établi pour des copolymères diblocs polystyrène-polyisoprène (PS-PI). Ceux-ci présentent une grande similitude avec une mésophase expérimentale non prédite qui la lamelle perforée.

Dans les états ordonnés, en choisissant par exemple le polymère A vitreux et le polymère B amorphe à température ambiante, on peut obtenir un élastomère thermoplastique. Les microdomaines vitreux servent alors de point de réticulation physique au matériau. Ces copolymères ne requièrent pas de réticulation chimique, et sont donc faciles à mettre en œuvre industriellement et recyclables (en fondu au dessus de la T_g du bloc dur) contrairement aux caoutchoucs conventionnels.

1.2.4.2. Équivalence copolymère à bloc et copolymère greffé

Les études expérimentales et théoriques que nous venons de voir sont réalisées sur des copolymères à blocs linéaires. Or dans notre étude, nous allons synthétiser des copolymères greffés plus faciles à obtenir par extrusion réactive. Heureusement, il est possible de décomposer un copolymère multi greffé en petites unités de copolymères simplement greffé de type A_2B . Pour cela, il suffit de découper mentalement le squelette comme illustré sur la Figure 45a. Ces composés avec un seul point de greffage sont peu utilisés en tant que matériau, mais servent de modèles pour des architectures plus complexes mais plus simple à synthétiser industriellement. Des études^{106 103} ont montré que la morphologie des copolymères multi greffés se rapproche fortement de celle de l'unité constitutive définie comme la section de polymère contenant un seul point de greffage.

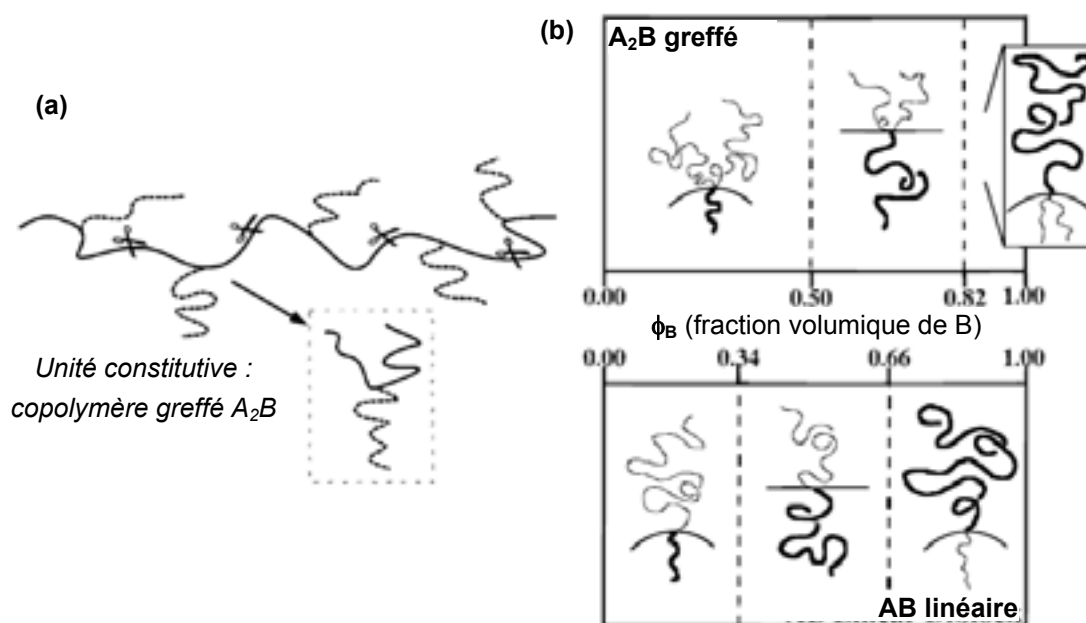


Figure 45 : (a) Schéma de l'architecture A_2B ou en Y dans l'état de microséparation de phase. L'interface courbée représente génériquement les morphologies cylindrique, sphérique et gyroïde, et l'interface plane une

morphologie lamellaire. (b) Division formelle d'une architecture moléculaire multi greffée en copolymères à bloc greffé simples dans le but de cartographier le comportement morphologique en diagramme des morphologies d'un copolymère simple.

La structuration des unités A_2B obtenues après découpage peut être déduite des morphologies d'une chaîne dibloc linéaire équivalente comme illustré Figure 45b. Cette hypothèse est valide que lorsque les masses molaires entre points de greffage sont suffisamment grandes pour que ceux-ci se comportent de manière indépendante.

Entre deux diblocs linéaire (A-B) et greffé (A_2B) de même composition, les transitions de mésophases sont décalées. Par exemple, un copolymère A_2B de composition $\phi_B=0,5$ est constitué de blocs A deux fois moins longs que le bloc B. Pour former une phase lamellaire, la condition de conservation d'une densité constante impose aux domaines de A et de B d'avoir la même épaisseur. Par conséquent, la formation de cette phase nécessite un étirement extrêmement important des blocs A qui peut être allégé par l'adoption d'une interface courbée. La transition de phase vers une morphologie lamellaire est donc décalée vers les fractions volumiques en B plus grandes (Figure 45b).

Les diagrammes de phases des copolymères greffés les plus simples A_2B , $A_2B_2...$ ont été étudiés théoriquement¹⁰⁴ et expérimentalement^{105 106 107} sur des composés modèles à base de polystyrène (PS) et polyisoprène (PI) (Figure 46). Il est ainsi possible de prévoir les architectures de copolymères multi greffés en reportant la structure de l'unité de base A_2B dans le diagramme de la Figure 46 calculé par Milner.

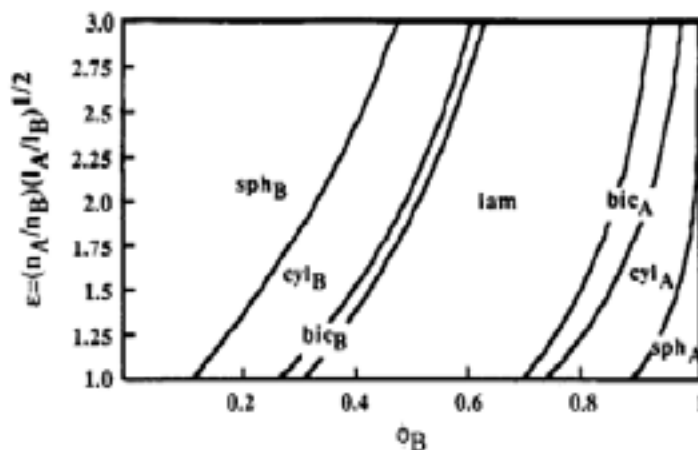


Figure 46 : Diagramme de phase en limite de ségrégation forte pour des copolymères à blocs en étoile avec n_A bras A et n_B bras B en fonction de la fraction volumique de monomères B¹⁰⁴.

1.2.4.3. Effet de la polymolécularité

Les diagrammes présentés dans le paragraphe précédent sont soit théorique en utilisant des copolymères diblocs monomoléculaire, soit expérimentaux en utilisant des copolymères synthétisés par polymérisation anionique donc avec une polymolécularité proche de 1. Cependant la majorité des polymères utilisés dans notre étude ont des polymolécularités

allant de 1,1 pour les polymères synthétisés par ATRP à plus de 2 pour les polymères industriels utilisés. D'où l'importance de connaître l'influence de la largeur de la distribution de masse molaire d'un copolymère sur sa structuration.

Les premières études sur des copolymères polymoléculaires utilisent une distribution bimodale de masses molaires pour simuler la polymolécularité^{108,109}. Sur la Figure 47a, le fait de mélanger deux populations de copolymères à blocs symétriques de longueurs différentes modifie la distance inter lamellaire sans changer la morphologie. En conservant la composition des copolymères mais en changeant leur masse, seul le paramètre N est modifié, ce qui n'influe pas sur la morphologie.

Cependant en simulant la polymolécularité d'un seul bloc des changements de morphologies¹¹⁰ sont obtenus comme le montre l'exemple de la Figure 47b.

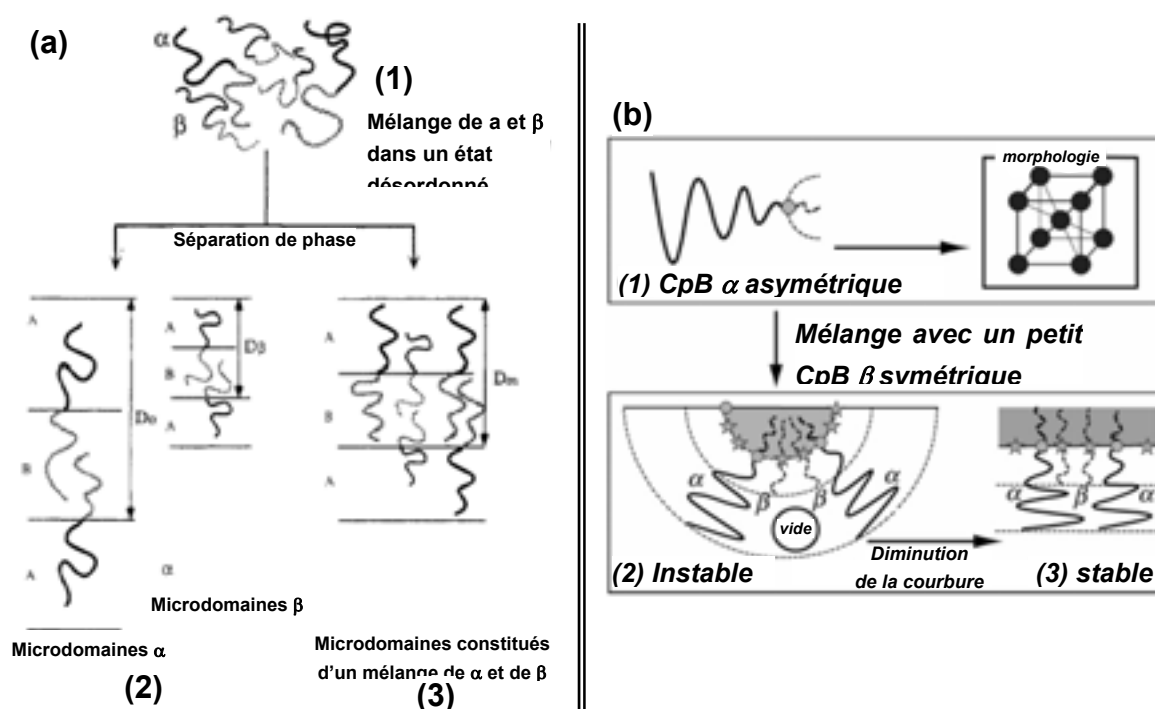


Figure 47 : (a) Résumé des structures ordonnées possibles pour un mélange binaires de copolymères à blocs. (1) α et β mélangés dans l'état désordonné ; (2) coexistence de microdomaines riches en α et d'autres riches en β ; (3) microdomaines unique dans lequel α et β sont mélangés dans le microdomaine. (b) Illustration schématique de l'effet cosurfactant. (1) morphologie du grand CpB α asymétrique seul ; (2) instabilité dû à l'ajout d'un petit CpB β symétrique ; (3) morphologie du mélange CpB α et β à l'équilibre.

Un long CpB α asymétrique (1) qui s'arrange en domaines sphériques est mélangé avec une faible quantité d'un petit CpB β symétrique. Celui ci se place à l'interface et remplace le CpB α , provoquant des zones de plus faible densité (2) qui déstabilise la morphologie sphérique. Les longues chaînes α se réarrangent pour combler les vides ce qui conduit à une diminution de la courbure et donc à une transition de sphère à cylindres ou de cylindres à lamelles (passage de (2) à (3)). Ce phénomène est l'illustration de l'effet co-surfactant.

La morphologie d'un copolymère polymoléculaire n'est donc pas nécessairement la même que celle de son équivalent monomoléculaire, en particulier si la composition en fraction volumique du copolymère monomoléculaire est proche d'une transition de mésophase.

Du point de vu des applications, les études montrent que l'introduction de polymolécularité est un moyen de contrôler de manière indépendante la composition et la morphologie d'un CpB. En particulier, l'introduction contrôlée de polymolécularité est une voie utilisée pour la stabilisation de morphologie bicontinue avec des compositions variées^{111 112}. Ces morphologies caractérisées par une interface associant des courbures convexes et concaves sont difficiles à obtenir avec une seule longueur de chaîne. Par contre, les chaînes de longueurs différentes peuvent s'organiser à l'intérieur des microdomaines pour satisfaire de manière optimale la courbure locale de l'organisation comme illustré sur la Figure 48.

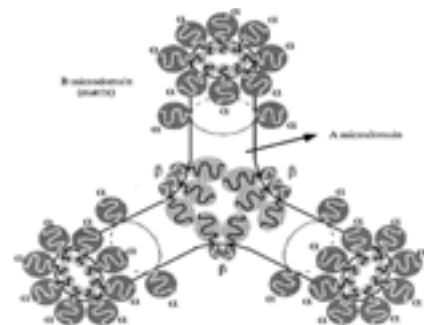


Figure 48 : Schéma illustrant l'arrangement possible d'un mélange de deux polymères de composition différente au sein d'une organisation de type gyroïde.

Les systèmes expérimentaux que nous étudierons ne seront pas composés uniquement de CpB, mais du fait de la méthode de synthèse, nous avons des mélanges ternaires composés d'un copolymère à bloc A-B et d'homopolymères A et B résiduels. Regardons donc si ces homopolymères modifient la structuration des copolymères.

1.2.5. Copolymères A-B en équilibre avec des homopolymères A

Nous étudierons tout d'abord, le cas du mélange binaire plus simple composé d'un copolymère dibloc A-B et d'un seul type d'homopolymère.

1.2.5.1. Mélanges binaires dibloc A-B / homopolymère A

Dès les années 90, des études menées par Tanaka, Hasegawa et Hashimoto^{113 114} ont montré les différents régimes possibles pour des mélanges binaires de copolymère PS-PI. Bien que l'homopolymère A et le bloc A du CpB soit de la même nature chimique, ils peuvent devenir incompatible à cause d'effets entropiques liés à l'étirement des chaînes de copolymères¹¹⁵. Ce type de mélange peut donc conduire à deux situations extrêmes : une macroséparation de phase entre l'homopolymère et le CpB, ou une seule phase incorporant l'homopolymère dans la structuration du CpB.

Lorsque le copolymère est asymétrique ($\phi_A < 0,5$) et adopte une organisation de type sphérique ou cylindrique avec les blocs A du côté concave de la microstructure, la solubilité des homopolymères même de petites masse molaire est très limitée (typiquement < 5 à

10%)¹¹⁶. La condition pour pouvoir solubiliser une grande quantité d'homopolymère serait d'inverser le rayon de courbure de l'interface par un gonflement du bloc minoritaire jusqu'à atteindre un volume effectif comparable à celui de l'autre bloc. Un tel gonflement est favorisé du point de vue de l'entropie de mélange, mais largement limité par l'étirement des chaînes du bloc majoritaire.

Lorsque le copolymère A-B est symétrique ($\phi_A=0,5$) et forme des lamelles, des observations expérimentales^{117,118,119} et les calculs théoriques¹²⁰ ont mis en évidence trois types de comportement qui dépendent du rapport $\alpha=N_{HA}/N_{CpA}$ entre la longueur de l'homopolymère A (N_{HA}) et celle du bloc A du CpB (N_{CpA}).

La Figure 49 présente la structure du copolymère dibloc A-B étudié ainsi les différents comportements que nous allons détailler en fonction de α . Les copolymères et les homopolymères présentés Figure 49 sont monomoléculaires et synthétisés par polymérisation anionique.

☀ Si $\alpha \gg 1$ (Figure 49b), les homopolymères A sont trop long pour pouvoir se mélanger avec les blocs A du CpB, il y a donc macroséparation de phase en domaine de pur homopolymère A et en une phase de CpB structurés en lamelles. La pénalité d'entropie conformationnelle liée à l'étirement des chaînes lors du mélange des homopolymères A au sein des microdomaines est dominante et conduit à la macroséparation de phase dès les très faibles teneurs en homopolymère.

☀ Si $\alpha \sim 1$ (Figure 49c), les longueurs des blocs A et des homopolymères A sont voisines donc ces derniers sont localement solubilisés au milieu des microdomaines de A. C'est un régime dit de « brosse sèche ». La localisation des chaînes d'homopolymère A n'est pas favorable pour l'entropie de mélange mais minimise les contraintes conformationnelles. La distance moyenne entre lamelles est donc augmentée mais la morphologie globale est conservée. Lorsque la concentration en A augmente beaucoup, l'ordre à longue distance est perdu.

☀ Si $\alpha \ll 1$ (Figure 49d), les petits homopolymères A viennent gonfler les blocs A du CpB, pour obtenir un régime de « brosse mouillée ». Lorsque le taux d'homopolymères incorporés augmente, les blocs A s'écartent et l'aire interfaciale par CpB augmente. Ainsi du côté B, les blocs B se rétractent pour compenser l'augmentation d'aire disponible à l'interface et l'épaisseur des lamelles B diminue. A partir d'une valeur seuil, les blocs B doivent être comprimés pour conservés une densité constante ce qui induit une courbure de l'interface. Une transition de lamellaire à gyroïde ou cylindrique peut être observée.

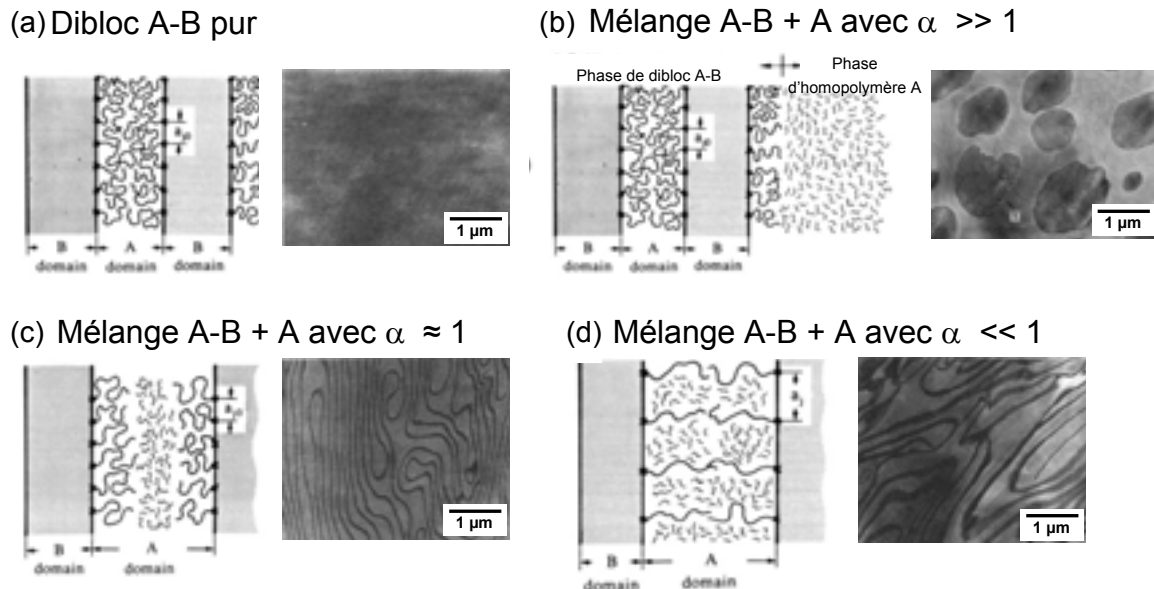


Figure 49 : Représentation schématique et images TEM d'un copolymère dibloc A-B seul (a) et des différentes organisations possibles dans un mélange entre un copolymère A-B et un homopolymère A en fonction de α (b, c et d)^{113,119}.

1.2.6. Mélanges ternaires homopolymère A / dibloc A-B / homopolymère B

Intéressons maintenant au cas que nous aurons en pratique à cause de notre méthode de synthèse : un copolymère dibloc ou greffé A-B en mélange avec des homopolymères A et B. Pour ce faire, on se rapporte au cas précédent en décomposant le mélange en deux systèmes de mélange binaire : A-B/A et A-B/B. on retrouve les deux situations extrêmes du paragraphe précédent^{121,122} régies par deux paramètres α_A et α_B définis par $\alpha_i = N_{Hi}/N_{Cpi}$.

☀ Si α_A et $\alpha_B \leq 1$ d'après l'étude des systèmes binaires, les homopolymères sont de tailles inférieures aux blocs correspondants du copolymère et si le copolymère forme une microphase avec un rayon de courbure spontané infini, les deux homopolymères peuvent être incorporés dans la structure du copolymère. L'alliage ternaire forme une seule phase et est structuré à l'échelle nanométrique par le copolymère. La morphologie finale de ces phases est déterminée par l'organisation du copolymère et la quantité relative des deux homopolymères.

☀ Si α_A et $\alpha_B \gg 1$ les homopolymères A et/ou B sont plus longs que les blocs du copolymère, celui-ci n'est donc pas capable d'incorporer les deux homopolymères au sein de ses microdomaines. Le copolymère préfère quitter l'interface et former des micelles, l'alliage forme une macroséparation de phase quelle que soit la quantité de copolymère présente. Cette situation est aussi observée lorsque le copolymère est asymétrique et adopte spontanément une morphologie de type cylindrique ou sphérique.

Dans notre cas, les homopolymères dans le mélange ternaires sont des chaînes qui n'ont pas réagi donc de masse molaire équivalente à celles des blocs des copolymères greffés. On est donc dans le cas α_A et $\alpha_B \sim 1$, il est donc possible d'obtenir des structures

nanostructurés du mélange ternaire. Cependant si le greffage provoque une ségrégation dans les longueurs de chaînes en favorisant par exemple la réaction sur les chaînes courtes. On risque de se retrouver dans un cas où α_A et $\alpha_B \gg 1$, et donc d'obtenir une macroséparation de phase entre notre copolymère greffé et les homopolymères résiduels.

1.2.7. Domaines d'existence des alliages nanostructurés co-continus

Parmi les phases microséparées, un intérêt tout particulier est porté aux phases co-continues formées par l'interconnexion de réseaux des deux polymères constituant le mélange qui permettent des propriétés physiques optimales.

Ces phases co-continues ont d'abord été découvertes dans des systèmes de petites molécules eau/huile/surfactant sous le terme de «microémulsion bicontinue»¹²³. L'eau et l'huile forment des réseaux nanoscopiques interpénétrés, séparés par une très grande quantité d'interface. Le surfactant s'organise à l'interface eau/huile pour former une monocouche flexible de tension interfaciale nulle, stabilisée par les fluctuations thermiques. Ce type de phases est observé typiquement pour des mélanges symétriques 50/50 (E/H) à des concentrations en surfactant intermédiaires autour de 10 à 30%. À des concentrations plus faibles en surfactant, une séparation de phase macroscopique se produit et à des concentrations plus élevées le surfactant forme une phase lamellaire.

Par analogie, des systèmes de microémulsion polymères ont été développés dès 1997¹²⁴, en utilisant un copolymère symétrique de fraction volumique autour de 10%. Par la suite, d'autres études avec des polymères à base de polyoléfines^{125,126}, polysiloxanes et PEO¹²⁷ ont confirmé l'existence de cette fenêtre très étroite de microémulsion autour du point tri-critique de coexistence entre macro et microséparation de phase ou point de Lifshitz.

En choisissant les conditions d'incorporation mises en évidence au paragraphe précédent, deux stratégies peuvent être envisagées pour former des alliages co-continus.

☀ La première consiste à gonfler les domaines microséparés d'un copolymère formant une phase co-continue (gyroïde par exemple). Cependant, c'est difficilement réalisable expérimentalement car les phases gyroïde n'existent que sur des domaines extrêmement restreints de composition. Par contre, cette stratégie peut être envisageable en utilisant un copolymère tribloc ABC avec deux homopolymères A et C¹²⁸. En effet, la présence du bloc central B semble dans certaines conditions aider la stabilisation d'une morphologie co-continue.

☀ La seconde est basée sur le gonflement d'un copolymère formant une phase lamellaire en se plaçant autour du point tri-critique^{129,130}. Dans une zone très restreinte de composition autour de ce point, des observations expérimentales ont montré qu'il était possible de stabiliser des structures co-continues. L'obtention de microémulsions polymériques nécessite que la monocouche de copolymère soit suffisamment flexible pour pouvoir être stabilisée par les fluctuations thermiques. Le paramètre contrôlant la flexibilité

est le degré de polymérisation du copolymère et par conséquent des homopolymères. Ceci impose donc une limitation sur les masses molaires qui est problématique du point de vu des propriétés mécaniques.

Le talon d'Achille de ces microémulsions co-continues est qu'elles requièrent des polymères avec des tailles et des polymolécularités identiques, ce qui est cher à synthétiser et la microémulsion existe seulement pour une fenêtre étroite de composition et concentration en copolymère. C'est pourquoi une autre méthode utilisant la polymolécularité des constituants du mélange à été développée :

☀ Il est en effet possible d'obtenir un stabilisation grâce à la polymolécularité du copolymère dibloc : des études théorique¹³¹ et expérimentale¹³² ont montré que l'utilisation d'un copolymère à bloc avec une distribution large de masse molaire pouvait permettre simultanément d'améliorer la flexibilité des interfaces et d'alléger les conditions limitant l'incorporation des homopolymères. En particulier, la condition sur la longueur relative des homopolymères et des copolymères peut être élargie à des valeurs de α plus élevés.

1.3. Extrusion réactive et greffage

Pour la synthèse de nos copolymères greffés, nous avons choisi de réaliser la réaction de greffage par extrusion ou mélangeage réactif à partir de polymère préfabriqué ayant des fonctions réactives. C'est pourquoi nous regardons ici les différentes réactions possibles pour le greffage, les avantages de l'extrusion réactive et enfin la formation du copolymère et sa structuration après le processus de mélangeage.

1.3.1. Chimie de l'extrusion réactive

1.3.1.1. Réactions chimiques de greffage

Pour former les copolymères greffés, il nous faut lier par une réaction chimique les greffons au squelette comme schématisé à la Figure 50.

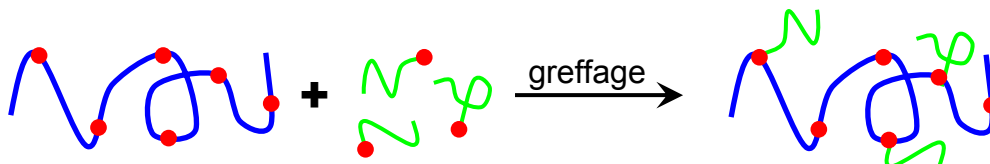


Figure 50 : Schéma de la réaction de greffage.

Les points rouges représentent des fonctions chimiques réactives disponibles sur nos polymères. Il nous faut les choisir pour qu'elles soient mutuellement réactives dans les conditions utilisées. Il existe de nombreuses réactions chimiques possibles entre des groupements fonctionnels naturellement ou artificiellement disponibles sur les chaînes de polymères. Quelques réactions de greffage utilisables en extrusion ou mélangeage réactif sont regroupées dans le Tableau 2^{133 136} avec P_a pour le squelette portant un ou plusieurs

groupes réactifs et P_b pour les greffons portant des groupes co-réactif. Les réactions chimiques sont classées en 4 grandes catégories en fonction du type de réaction : addition, échange, ouverture de cycle et liaison ionique.

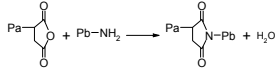
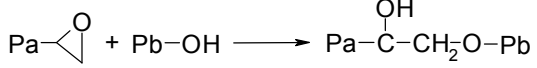
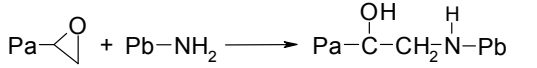
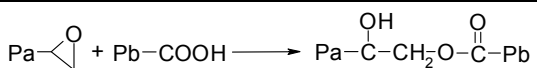
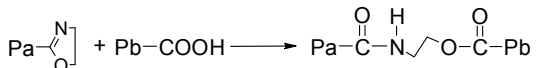
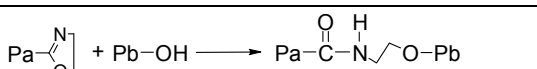
Type de Réaction	Groupe réactif	Groupe co-réactif	Équation de la réaction
Addition/substitution			
Amidation	Acide carboxylique	amine	$Pa-COOH + Pb-NHR \longrightarrow Pa-\overset{O}{\parallel}C-N-Pb + H_2O$
Imidation	Anhydride Maléique (MA)	Amine	
Esterification	Acide carboxylique ou MA	Alcool	$Pa-COOH + Pb-OH \longrightarrow Pa-\overset{O}{\parallel}C-O-Pb + H_2O$
Addition concertée	Maléate ou MA	Double liaison	
Formation d'urée	Carbodiimide	Acide carboxylique	$Pa-N=C=NR + Pb-COOH \longrightarrow Pa-\overset{H}{\underset{O}{\parallel}}N-\overset{O}{\parallel}C-N-\overset{O}{\parallel}C-Pb$
Formation d'uréthane	Isocyanate	Alcool	$Pa-N=C=O + Pb-OH \longrightarrow Pa-\overset{H}{\underset{O}{\parallel}}N-C-O-Pb$
Substitution	Amine	Alcool/halogène	$Pa-NH_2 + Pb-X (X=OH, Br) \longrightarrow Pa-\overset{H}{\underset{H}{\parallel}}N-Pb + HX$
Réaction d'échange			
Aminolyse	Ester	Amine	$Pa-COOR + Pb-NH_2 \longrightarrow Pa-\overset{O}{\parallel}C-N-Pb + R-OH$
Echange d'ester	Ester	Ester	$Pa-COO-Pa + Pb-COO-Pb \longrightarrow Pa-COO-Pb$
Trans-esterification	Ester	Alcool ou Phénol	$Pa-COOR + Pb-OH \longrightarrow Pa-\overset{O}{\parallel}C-O-Pb + R-OH$
Echange Amide/ester	Amide	Ester	$Pa-\overset{O}{\parallel}C-N-Pa + Pb-COO-Pb \longrightarrow Pa-\overset{O}{\parallel}C-N-Pb + Pb-COO-Pa$
Réaction d'ouverture de cycle			
Cycle epoxy	Epoxyde	Alcool	
		Amine	
		Acide carboxylique	
Cycle oxazoline	Oxazoline	Acide carboxylique	
		Phénol	
Cycle lactame	Lactame	Amine	$Pa-N-CO(CH_2)_3 + Pb-NH_2 \longrightarrow Pa-\overset{H}{\underset{O}{\parallel}}N-C(CH_2)_3-N-Pb$
Liaison ionique			
Pyridine/amine	Amine	Acide	$Pa-NH_3 + Pb-SO_3H \longrightarrow Pa-NH_4^+ SO_3^- Pb$
Ionomère	Ion	Ion	$(Pa-SO_3^-)_2 Zn^{2+} + (Pb-SO_3^-)_2 Zn^{2+} \longrightarrow Pa-SO_3^- Zn^{2+} SO_3^- Pb$

Tableau 2 : Réactions chimiques possibles pour le greffage de deux polymères.

Dans notre étude, nous utilisons des greffons polyamides qui possèdent naturellement des terminaisons amines et un squelette méthacrylique avec des acides carboxyliques ou des anhydrides glutariques. Ce système met donc en jeu les deux premières réactions : l'amidation et l'imidation.

1.3.1.2. Quantité d'espèces réactives

Dans notre cas la quantité d'espèces réactives présentes sur le polyamide est fixée par la longueur de la chaîne (1 NH₂/chaîne), nous ne pouvons pas la modifier pour un PA donné. Pour les squelettes méthacryliques utilisés, les fonctions réactives sont introduites sur la chaîne en quantité choisie lors de la synthèse. Il existe des règles à suivre pour connaître la quantité d'espèces à utiliser.

Par exemple pour un mélange ternaire PA6/PS-anh(terminé anhydride)/PS¹³⁴, une concentration élevée en anhydride permet de former une plus grande quantité de CpB pour une fraction fixée de PS réactif. Cependant dans ce cas, une concentration élevée de groupes réactifs est obtenue en utilisant des chaînes réactives plus courtes, ce qui réduit la masse molaire des diblocs et nuit aux propriétés.

Cependant, avec le PA des réactions d'échanges (transamidation) peuvent avoir lieu menant à la fragilisation du polymère et à la dégradation du PA. En effet, dans le PA, les amines primaires terminales plus réactives réagissent d'abord puis ce sont les fonctions amides qui vont réagir provoquant des coupures de chaînes¹³⁵. Cet effet néfaste d'excès de réaction est aussi aperçu dans les mélanges PA/PC ou PA/SMA avec beaucoup de MA.

1.3.1.3. Cinétique de la réaction à l'interface

Les cinétiques de réaction à l'interface d'un mélange de deux polymères pour différents groupes fonctionnels sont classées par constante de réaction croissante (Tableau 3)¹³⁶.

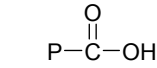
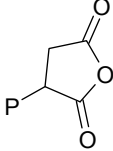

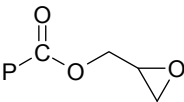
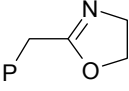
Groupe 1	Groupe 2	k (kg/mol.min)		
Acide carboxylique	Amine aliphatique	0		
Amine aromatique	Epoxy	0,15		Anhydride succinique
Amine aliphatique	Epoxy	0,34		
Acide carboxylique	Oxazoline	0,92		
Acide carboxylique	Epoxy	2,1		
Amine aromatique	Anhydride succinique	3,3		
Amine aliphatique	Anhydride succinique	1000		
Amine aliphatique	Isocyanate	100000		

Tableau 3 : Constante de réaction entre fonctions réactives pour une réaction à l'interface polymère/polymère¹³⁶. Constante calculée à 180°C

Les systèmes amine/isocyanate ou amine/anhydride sont les plus réactifs, alors qu'un système acide carboxylique/amine ne réagit pas à 180°C. Cependant, les anhydrides étudiés ici sont des anhydrides succiniques alors que dans notre étude nous utilisons des anhydrides glutariques moins réactifs à cause d'un cycle à 6 atomes plus stable.

Par comparaison avec une réaction dans un système homogène en solution, l'influence de la vitesse de mélangeage, de la dispersabilité des matériaux, de la vitesse de diffusion des chaînes de polymères et de la présence de catalyseur à l'interface doit être prise en compte. Toutefois, il a été montré que l'ordre de réactivité des groupes fonctionnels sur des polymères en fondu est identique à celui de petites molécules en solution.

Dans le cas du polyamide, les amines primaires terminales réagissent plus rapidement avec les anhydrides, puis les acides sulfoniques et enfin les acides carboxyliques¹³⁷. Or la réactivité des groupes fonctionnels avec le polyamide est importante pour l'efficacité de la réaction interfaciale, donc pour contrebalancer le manque de réactivité des acides carboxyliques par exemple, leur concentration peut être augmentée jusqu'à 10% ou 20%⁷⁴.

1.3.1.4. Mélanges réactifs avec du polyamide

Nous avons vu au paragraphe 1.3.1.1 l'ensemble des réactions possibles pour la formation de copolymères in situ. Ici nous nous intéressons spécifiquement aux systèmes à base de polyamide 6 (Tableau 4).

Groupe réactif	Second polymère réactif	Concentration	Références
Acetate de vinyl	PE-co-VA	30%	Addonizio et al. (1991) ¹³⁸
Acide acrylique	PAA	100%	Tobiesen et al. (2002) ¹³⁹
Acide méthacrylique	PS-co-MAA	10%	Ide et Hasegawa (1974) ¹⁴⁷
	SBS-g-MA	2%	Zhang et al. (2008) ¹⁴⁰
Acide méthacrylique, isobutyl acrylate neutralisé avec Zn	PP/ionomère	20%	Favis et Willis (1990) ⁷⁴
Acrylate d'éthyle	PE-co-EA	15%	Koulouri et Kallitsis (1995) ¹⁴¹
Anhydride	PE-g-Anh	3%	Serpé et al. (1990) ¹⁵³
Anhydride Maléique	PP-g-MAnh	< 3%	Ide et Hasegawa (1974) ¹⁴⁷
	EPDM-g-MAnh	0,1-0,8%	Borggreve et al. (1988) ¹⁴⁸
	PMMA-g-MAnh	< 10%	Carvalho et al. (2003) ¹⁴²
	PS-co-MAnh		Kelnar et al. (2000) ¹⁴³
	PS-g-MAnh	60% des chaînes	Park et al. (1992) ¹³⁴
	ABS/SMAAnh	30%	Triacca et al. (1991) ⁷⁵
	ABS-g-MAnh	1%	Sun et al. (2008) ¹⁴⁶
	SEBS-g-MAnh	2%	Kelnar et al. (2000) ¹⁴³
Ester par échange avec les amides	PET	100%	Samperi et al. (2003) ¹⁴⁴

Isocyanate	PE-g-NCO	1%	Jung et al. (2003) ¹⁴⁵
Méthacrylate de glycidyle	PS-glycidyl methacrylate	3%	Sun et al. (2008) ¹⁴⁶

Tableau 4 : Exemples de réactions utilisées pour des mélanges réactifs avec du PA-6.

Les mélanges réactifs contenant du polyamide comme premier constituant ont été énormément étudiés, tout d'abord avec les travaux d'Ide et Hasegawa¹⁴⁷ (1974) puis par beaucoup d'autres équipes comme le montre le Tableau 4.

Cependant, la chimie du PA ne se limite pas à ces réactions car les températures de mise en œuvre des polymères sont généralement comprises entre 180 et 300°C. Or, en dehors de la bien connue température ambiante du chimiste, d'autres réactions parasites peuvent avoir lieu. Par exemple, pour la réaction amine-anhydride, qui est largement utilisé dans les mélanges de polymères, différentes hypothèses peuvent être faites pour l'apparition de réactions parallèles¹⁴⁸, qui sont néanmoins négligeable dans des conditions normales de mise en œuvre¹³⁵.

Dans les sections suivantes, nous allons nous intéresser au contrôle du développement de la morphologie dans des mélanges de polymères réactifs et aux paramètres contrôlant la cinétique de réaction à l'interface.

1.3.2. Mécanisme de greffage et développement de la morphologie

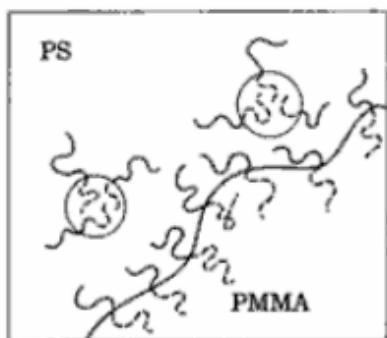


Figure 51 : Schéma de la localisation des copolymères à l'interface et de la formation de micelle de copolymère

Tout d'abord, il est évident que le produit de la réaction de couplage entre deux polymères immiscibles est un copolymère à bloc ou greffé. Il peut avoir une structure compliquée, puisque par exemple après la réaction, des fractions insolubles peuvent se retrouver en bon solvant dans un des deux constituants du mélange¹⁴⁹. Il est néanmoins possible de discuter de la localisation du copolymère formé après la réaction. Il apparaît clairement que la réaction produit un copolymère greffé qui a tendance à rester à l'interface. Cependant, quand l'interface ne peut par être augmenté (recuit statique), le CpB peut quitter l'interface pour former une phase riche en CpB (Figure 51)

1.3.2.1. Morphologie d'un mélange non réactif

A cause de l'importance de la morphologie dans les propriétés mécaniques des mélanges de polymères, la prédiction et le contrôle de la taille finale des domaines sont primordiaux.

Les premiers travaux de Taylor¹⁵⁰ font généralement référence. En décrivant la stabilité d'une gouttelette Newtonienne (diamètre d) en suspension dans un autre fluide Newtonien subissant un flot de cisaillement constant (taux de cisaillement $\dot{\gamma}$), on peut calculer le nombre adimensionnel de Weber ou nombre capillaire W_e qui est le rapport entre les forces de cisaillement et les forces interfaciales de la goutte.

Équation 20

Il existe un nombre de Weber critique à partir duquel la goutte se fractionne, en dessous de celui-ci, elle est stable. Pour les mélanges de polymères avec une fraction volumique fixe de phase dispersée, Wu¹⁵¹ a montré que le nombre de Weber critique est une fonction du rapport de viscosité p , ce qui nous permet d'en déduire la taille des gouttelettes d :

$$\text{Équation 21} \quad W_e = f(p) \quad p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

$$\text{Équation 22} \quad d = \frac{\sigma}{\dot{\gamma} \eta_m} f(p)$$

La fonction $f(p)$ de Équation 22 est mesurée expérimentalement à la fois pour des mélanges réactifs et pour des mélanges non réactifs et est représentée Figure 52. Tous les points suivent les deux droites tracées qui se coupent au minimum en $p=1$, ce qui signifie que la dispersion la plus fine est obtenue pour un mélange de polymères possédant des viscosités identiques.

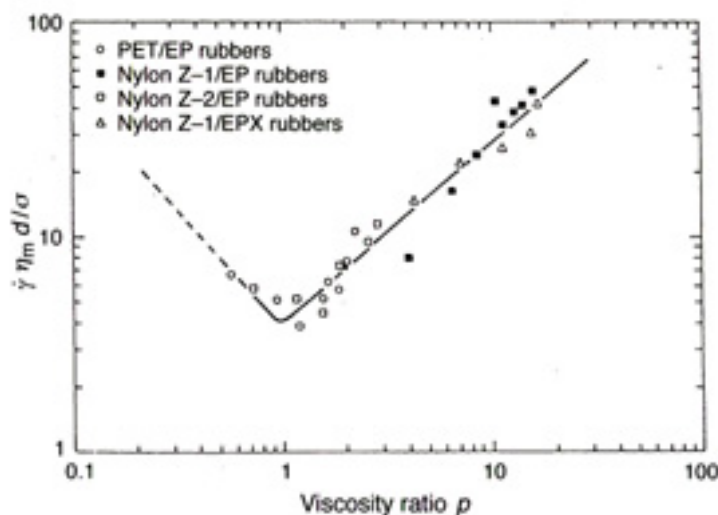


Figure 52 : Courbe maîtresse sans dimension de $\dot{\gamma} \eta_m d / \sigma$ en fonction de p après mélange de différents mélanges PA et PET/caoutchouc. EPX pour caoutchouc réactif¹⁵¹.

A partir de ce graphique, on peut estimer soit la taille des domaines que l'on aura après mise en œuvre du mélange, soit la tension interfaciale relative quand la taille des particules est connue¹⁵².

Cependant, cette relation est valable pour un polymère dispersé en faible proportion dans un autre (systèmes dilués), et il a été montré qu'en changeant la fraction volumique de la phase dispersée la taille des particules changeait¹⁵³. Un facteur empirique additionnel est donc introduit dans l'Équation 22 pour tenir compte cet effet. De plus, la viscosité du mélange (η_b) remplace la viscosité de la matrice (η_m) pour rendre compte plus fidèlement des forces mécaniques en jeu puisque dans les systèmes concentrés, la viscosité du mélange est plus élevée que celle de la matrice¹⁵⁴. La formule améliorée donnée par Serpe est la suivante :

Équation 23
$$d = \frac{\sigma}{[1 - 4(\phi_d \phi_m)^{0,8}] \gamma \eta_b} f(p)$$

Les effets de la coalescence sont introduits dans le facteur dépendant de la composition [$1 - 4(\phi_d \phi_m)^{0,8}$]. Cependant, le processus de coalescence dépend aussi de la modification interfaciale par les CpB formés dans les mélanges réactifs.

1.3.2.2. Spécificité du mélange réactif

Étudions les effets respectifs de la réduction de la tension interfaciale et de l'inhibition de la coalescence sur la taille des particules pour les mélanges réactifs.

La Figure 54 nous montre la taille moyenne des domaines en fonction de la fraction massique de phase dispersée pour des mélanges PS/PMMA non réactif et réactif (PS-COOH/PMMA-époxy)⁹².

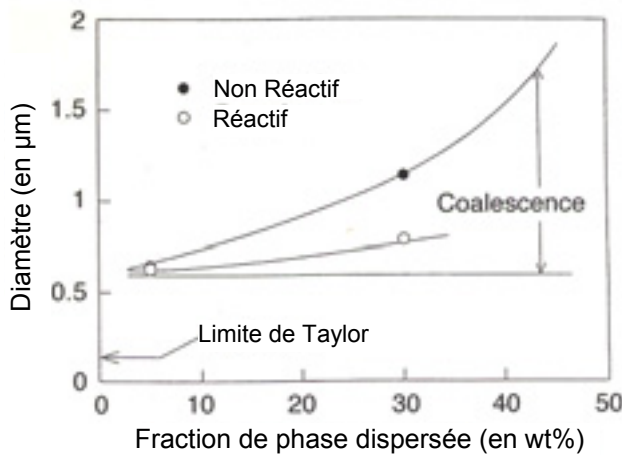


Figure 54a : Diamètre mesuré par diffusion de la lumière en fonction de la fraction de phase PMMA dispersée dans le mélange PS/PMMA obtenu à 180°C. Points pleins : mélanges non réactifs, points vides : mélanges réactifs. Avec $\sigma=1,5\text{mN/m}$, $p=31$, $\eta_m=420\text{Pa.s}$, et $\gamma^\circ=21\text{s}^{-1}$, la prédiction de Taylor dans

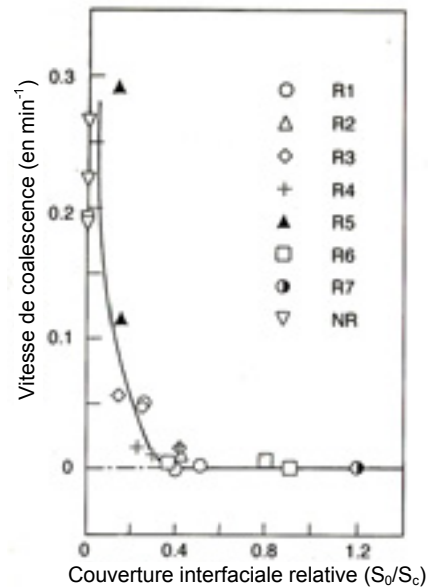


Figure 54b : Vitesse de coalescence sous recuit statique à 180°C de différents mélanges PS/PMMA en fonction de la couverture interfaciale en CpB relativement à la surface saturée

Pour le mélange non réactif, la taille de particules dépend fortement de la fraction volumique de la phase dispersée, ce comportement est intégré dans l'Équation 23. Ceci est cependant, beaucoup moins important pour les mélanges réactifs.

Quand on compare la taille limite des particules pour une petite fraction volumique de phase dispersée, il n'y a qu'une très faible différence entre les mélanges réactifs et non-réactifs. En effet, dans cette gamme de concentration le processus de coalescence devient très lent et peut raisonnablement être négligé. Si on compare maintenant la taille des particules à la prédiction de la loi de Taylor (Équation 20), les mélanges réactif et non-réactif ont des tailles de particules supérieures à la limite de Taylor. Ceci est dû à des effets viscoélastiques dans les mélanges de polymères ou à des difficultés dans l'estimation précise du taux de cisaillement. La « limite de Taylor » calculée sur la Figure 54a est indépendante de la concentration en phase dispersée. Pour des fractions volumiques plus élevées, la différence de tailles de particules observées entre les mélanges réactifs et non réactifs est assez importante et correspond à la coalescence. En effet, les CpB formés dans les mélanges réactifs provoquent des interactions répulsives et limitent la coalescence évitant la formation de gros domaines. Cependant, pour les mélanges réactifs, l'écart avec la limite de Taylor prouve que la coalescence n'est pas totalement inhibée par la présence des CpB.

La réduction de la vitesse de coalescence dans les mélanges réactifs est observée à la Figure 54 où la vitesse de coalescence à 180°C de mélanges de PS-COOH/PMMA-époxy (70/30) est tracée en fonction de la couverture interfaciale relative (S_0/S_c) du copolymère à bloc⁹². La surface (S_0) par CpB à la saturation de l'interface est calculée à partir de l'Équation 17. Dans des conditions statiques, la vitesse de coalescence diminue rapidement avec la couverture interfaciale, et au dessus d'une valeur critique la coalescence est complètement inhibée. La valeur critique de S_c est environ 2,5 fois plus grande que la valeur de saturation S_0 . Très peu de CpB formés in situ suffisent pour une réduction importante de la vitesse de coalescence.

1.3.2.3. Physique de la réaction à l'interface

A cause des effets de tension interfaciale, l'état initial de dispersion des matériaux avant le mélangeage conditionne la conversion finale de la réaction de greffage. Par exemple dans un mélange PS-COOH/PMMA-époxy le taux de réaction est plus élevé quand les matériaux sont introduits en poudre que quand ils sont introduits en granulés pour des conditions d'extrusion identiques¹⁵⁵.

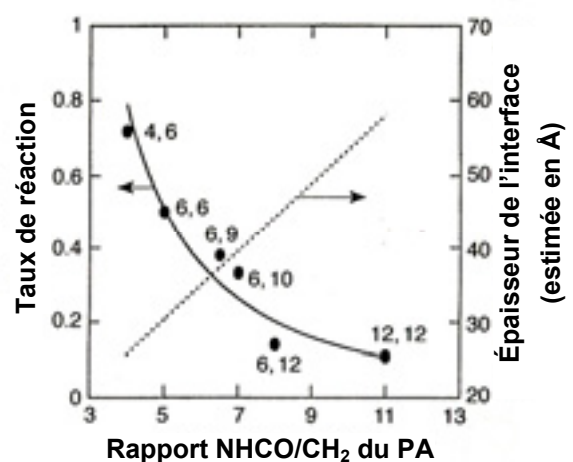


Figure 55: Réactivité et épaisseur de l'interface en fonction de la polarité du PA utilisé pour le mélange réactif SFRS/PA¹⁵⁶

De même, une surface interfaciale spécifique élevée et une interface fine sont favorables à la réaction. Une interface fine peut être obtenue soit en ajustant la valeur de χ entre les deux polymères¹⁵⁶, soit en ajoutant des petites molécules à l'interface. Dans les deux cas, le taux de réaction obtenu est amélioré. La valeur de χ du mélange réactif polyamideX,X (PA6,6 par exemple) avec SEBS-g-MA peut être ajustée en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle du PA. Pour X petit, les groupes amides étant nombreux, la polarité du PA est élevée, et l'interface avec le SEBS devient très étroite. Au contraire, un X grand donne une interface élargie.

La Figure 55 montre le taux de réaction calculé par dosage des amines en bout de chaîne et une estimation de l'épaisseur de l'interface en fonction du rapport amide/méthyle du polyamide pour les mélanges PAX,X/SEBS-g-MA. Finalement, lorsque la polarité des constituants du mélange est différente (concentration en amide élevée), l'interface est plus fine et le taux de réaction de greffage plus élevé.

Le mélangeage est aussi important pour l'efficacité de la réaction à l'interface. Un tel effet est visible dans des mélanges PA6/caoutchouc réactif¹⁵⁷ sur la Figure 56 où le taux de réaction, calculé à partir des résultats de dosage des bouts de chaînes, est tracé en fonction de la concentration en groupes anhydrides sur le caoutchouc réactif.

Le taux de réaction est plus élevé pour un mélange effectué avec un cisaillement plus élevé (75rpm>30rpm/10rpm), car celui-ci provoque une dispersion et une distribution rapides des matériaux donnant ainsi une surface interfaciale spécifique (S_{sp}) plus grande, ce qui augmente la vitesse de réaction.

D'autre part, pour des concentrations en anhydrides élevées sur le caoutchouc, la quantité de PA greffé stagne. Ceci vient du fait que la vitesse de réaction diminue lorsque la couverture interfaciale en CpB approche de la saturation. Cet équilibre final peut être déplacé par un cisaillement élevé.

Finalement, pour un mélange réactif avec une déformation totale constante (cisaillement multiplié par le temps de mélangeage), une vitesse de réaction élevée sera favorisée par un cisaillement élevé.

1.3.2.4. Diffusion à l'interface

La cinétique de réaction à l'interface dépend tout d'abord de la formation des interfaces, mais aussi de la manière dont elles se renouvellent, c'est-à-dire de la manière dont les

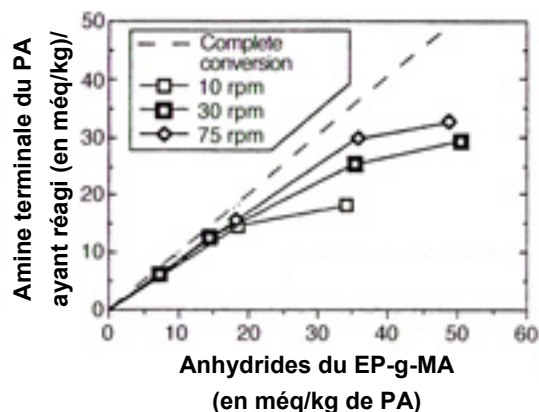


Figure 56 : Taux de conversion en fonction de la fraction massique d'EP-g-MA dans des mélanges PA6/EP-g-MA mélangés 2min à 240°C à vitesse variable dans un mélangeur Brabender¹⁵⁷.

chaines de copolymères greffés quittent l'interface et les chaines libres y accèdent pour réagir.

Pour comprendre comment le groupe réactif atteint l'interface avant de subir la réaction, une comparaison avec l'adsorption des chaines de polymères sur un substrat en solution diluée peut être faite. La cinétique d'adsorption est limitée par la diffusion des chaines de la solution vers la surface. Quand la couverture de l'interface augmente, pour s'adsorber les chaines doivent traverser une brosse sèche de chaines greffées formant à l'interface une barrière énergétique due à la répulsion stérique comme illustré à la Figure 58a¹⁵⁸. Quand l'adsorption augmente, la brosse de chaines adsorbées devient de plus en plus dense, et il est de plus en plus difficile pour une chaîne d'atteindre l'interface. En conséquence, la cinétique d'adsorption décroît avec la couverture de l'interface¹⁵⁹.

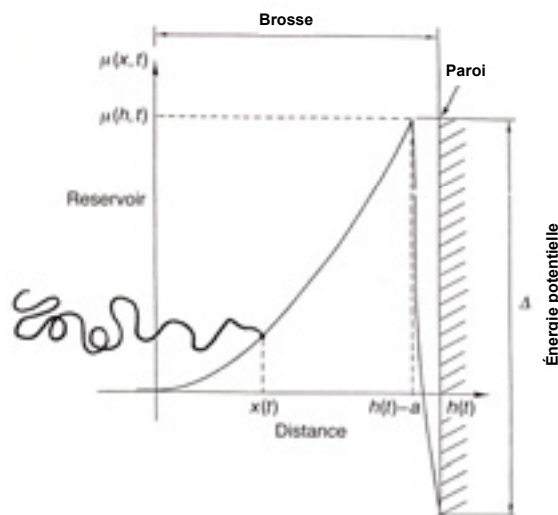


Figure 58a : Profil schématique de l'énergie potentielle agissant sur une chaîne pénétrant une couche de polymères greffés. μ est le maximum de la barrière de potentiel pour une couverture donnée et D est l'énergie gagnée par adsorption¹⁵⁸.

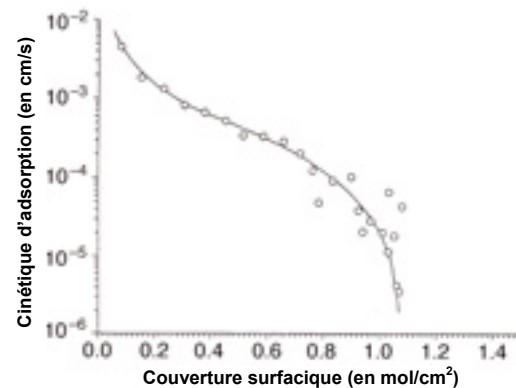


Figure 58b : Coefficient cinétique d'adsorption en fonction de la surface de couverture du CpB PVP-PS adsorbé sur le silicium à partir d'une solution de toluène¹⁵⁹.

La Figure 58b montre un exemple de l'évolution de la cinétique d'adsorption en fonction de la couverture surfacique dans le cas de l'adsorption d'un CpB PVP6-PS sur de la silice en solution dans le toluène. Quand l'interface devient saturée en CpB (partie droite de la Figure 58), une brosse sèche se forme et la cinétique d'adsorption chute rapidement jusqu'à ce que la réaction/adsorption devienne quasiment improbable.

Comme la diffusion dépend fortement de la masse molaire, la masse molaire a un effet important sur la réactivité des molécules. Par exemple, dans les mélanges de PA6/caoutchouc réactif, la masse molaire du PA libre et du PA greffée peut être mesurée ; et ceux décroissent en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations en caoutchouc. Cette diminution de masse molaire pendant le mélangeage est expliquée par

l'hydrolyse du PA après réaction de l'amine terminale avec l'anhydride du caoutchouc¹³⁵. De plus, la masse molaire du PA greffé est environ la moitié de celle du PA non-réagit. Cette différence vient du fait que la réaction est plus rapide avec les extrémités des chaînes de PA de plus faible masse molaire. Ce phénomène est appelé ségrégation de masse molaire induite par réaction interfaciale. Dans le cas d'une réaction rapide et impliquant des groupes terminaux comme dans le mélange PA6/EPR-g-MA, cela est dû à la cinétique de diffusion et de ségrégation des espèces de faible masse molaire à l'interface (voir 1.2.2.2). Les effets de ces différents phénomènes changent suivant les conditions de mélangeage, les vitesses de réaction, la concentration des groupes réactifs, la place des groupes réactifs sur la chaîne, et la fraction de chaînes réactives.

Comme on vient de le voir dans les deux exemples ci-dessus, une fois les interfaces formées, la cinétique du greffage à l'interface est limitée par la diffusion des chaînes :

- ☀ Diffusion des chaînes greffées hors de l'interface limitée par leur masse molaire plus élevée après greffage

- ☀ Diffusion des chaînes libres vers l'interface pour y réagir : les courtes chaînes migrent plus vite vers l'interface ce qui leur permet une plus grande réactivité.

1.3.3. Structuration et propriétés

1.3.3.1. Développement de la morphologie

La morphologie finale d'un mélange de polymères se développe durant le processus d'extrusion ou de mélangeage. On part en général de polymères solides sous forme de granulés ou de poudre pour finalement obtenir après les processus de fusion des constituants, de mélangeage distributif et de mélangeage dispersif, une structure très fine inférieure au micron.

Le développement de la morphologie d'un mélange lors de l'extrusion est expliquée par deux mécanismes¹⁶⁰ illustrés Figure 59 :

- ☀ Le premier mécanisme met en jeu une inversion de phase : durant le mélangeage, les constituants fondus sont étirés et pliés en fins feuillets ou rubans sous l'action du cisaillement et des forces élongationnelles. Puis lorsqu'une épaisseur limite est atteinte des instabilités capillaires forment des trous dans ces feuillets, qui sont stabilisés par le réseau du constituant majeur qui coalesce entre les trous. A ce moment des filaments se forment entre les feuillets pour obtenir une structure co-continue en dentelle. Durant le mélangeage postérieur, les réseaux deviennent instables sous l'influence du cisaillement et de la tension interfaciale, ils se cassent en particules de forme irrégulières, en cylindres ou en gouttes sphériques par des instabilités de Rayleigh. Une morphologie co-continue est un état intermédiaire au début de l'extrusion dans lequel l'inversion de phase se produit parce que le constituant mineur fond en premier.

- ☀ Le second est un mécanisme dont l'évolution vers la structure co-continue dépend du temps de mélangeage et ne met pas en jeu d'inversion de phase. Au début de l'extrusion,

des feuilletts se forment, puis ceux-ci sont cassés en gouttelettes ou en fibres qui coalescent en un réseau pour former la structure co-continue. La formation des fibres et leur coalescence dépend du temps d'extrusion.

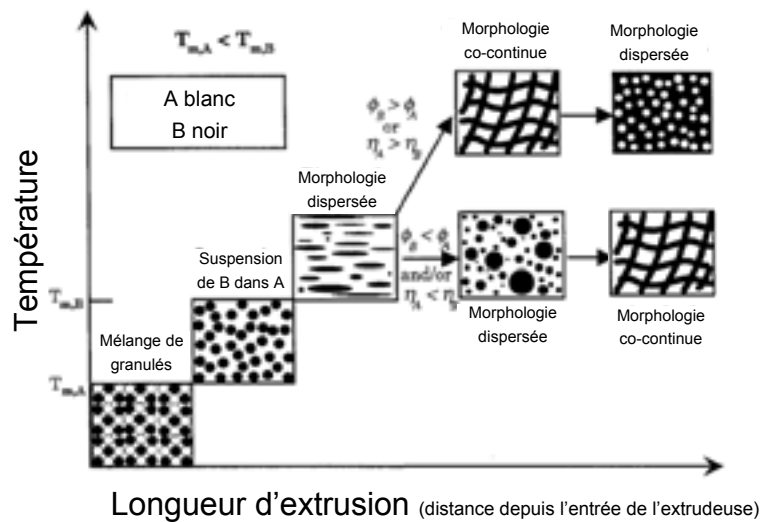


Figure 59 : Description schématique du développement de morphologie lors de l'extrusion d'un mélange de polymère A et B réactif ou non réactif.

L'aspect commun aux deux mécanismes (rupture des feuilletts en réseau et coalescence des gouttelettes en réseau), est que des structures intermédiaires allongées, interconnectées et qui ne se rétractent et ne se cassent pas sont requises pour obtenir un matériau co-continu. En arrentant le processus de mélangeage à différents temps de résidence, il est possible d'obtenir différentes morphologies (feuillelet, films, fibre, gouttes, réseau) pour un même mélange. Toutefois, les feuilletts ne peuvent se former que si les deux constituants sont fondus.

Dans les mélanges réactifs, la réaction durant le mélangeage perturbe le développement de la morphologie. À cause de la stabilisation stérique des gouttes qui empêchent la coalescence, l'inversion de phase et la formation du réseau sont ralenties. Plus d'énergie est donc nécessaire pour obtenir l'inversion de phase dans les mélanges réactifs. Cependant la formation des gouttelettes par rupture des domaines lors du début du mélangeage est accélérée¹⁶¹, car le copolymère formé permet de stabiliser la grande quantité d'interface formée.

1.3.3.2. Morphologies et propriétés

Dans la plupart des cas, une amélioration des propriétés mécaniques est observée en lien avec l'apparition de réaction à l'interface¹⁶². C'est pourquoi, lorsque les propriétés des mélanges réactifs sont meilleures que celles des mélanges non réactifs, il est généralement conclu que la réaction a eu lieu¹⁶³, alors que dans ces mélanges, c'est la taille des domaines qui contrôle les propriétés. Or, la relation morphologie/propriétés n'est pas seulement

contrôlée par la taille des domaines du mélange mais aussi par l'adhésion interfaciale qui est améliorée par la formation de copolymère à bloc.

Plus la taille de domaines dispersés est fine, meilleures seront les propriétés du mélange. De plus, il existe une relation entre la morphologie optimale et la densité d'enchevêtrement pour améliorer la dureté, puisque la distance inter-domaine optimale pour l'amélioration des propriétés est proportionnelle à la densité d'enchevêtrement¹⁶⁴.

D'autre part, l'adhésion interfaciale est bénéfique pour les propriétés mécaniques^{75,149}. Par exemple pour des mélanges PP/PP-oxazoline/poly(acrylonitrile-butadiène-acide acrylique) réactif et non réactif ayant une taille de domaines identique (environ 0,8 μm), la résistance à la fracture du mélange réactif est environ 3 fois plus grande que celle du mélange non réactif. Dans ce cas, la différence est seulement due à l'amélioration de l'adhésion interfaciale apportée par la réaction.

Dans le cas des mélanges de PA/caoutchouc réactif¹⁴⁸, lorsqu'un taux de réaction suffisant est atteint, l'adhésion entre le PA et le caoutchouc n'est plus le paramètre critique. En effet, la densité d'enchevêtrement dans le PA greffé autour du caoutchouc devient primordiale, bien que le PA greffé ne soit pas une fraction négligeable du PA du mélange. Il est donc important d'avoir une masse molaire suffisante du CpB ou CpG formé par le procédé réactif.

Finalement, en utilisant un calcul par éléments finis pour analyser le mécanisme de déformation du PA renforcé par des élastomères, Fukui et al. ont montré que la fracture se produisait plus rapidement si les particules de caoutchouc dispersées, ayant une bonne adhésion avec la matrice, sont remplacées par du vide¹⁶⁵. Cela suggère que, sans adhésion, sous sollicitation mécanique les particules dispersées ne sont pas très différentes de vides. Une bonne adhésion interfaciale est donc nécessaire pour une bonne synergie des propriétés des différents constituants du mélange.

Chapitre 2. Matériaux utilisés et conditions expérimentales

Nous allons décrire dans ce chapitre l'ensemble des réactifs et polymères utilisées au cours des différentes études. Dans la suite pour toutes les références techniques ou caractéristique d'un produit recherché est à venir trouver dans ce chapitre. De même, les technique d'extrusion sont décrite ici, les conditions particulières utilisées spécifiquement pour tel ou tels mélanges seront précisées si besoin est à l'endroit de l'utilisation du mélange.

2.1. Réactifs et polymères utilisés

2.1.1. Réactifs utilisés

L'ensemble des réactifs chimiques utilisées pour la synthèse des polymères dans le chapitre 3 proviennent des différents fournisseurs (Aldrich, Acros ou AlfaAesar) et ont été utilisé tel que reçu. Les monomères ont été distillés sous vide juste avant les polymérisations pour éliminer les stabilisants et autres impuretés. L'AIBN est recristallisé dans du méthanol. Le THF pour la synthèse de l'amorceur difonctionnel est distillé sur du sodium.

2.1.2. Squelette de polyméthacrylate de butyle (PBMA)

Le choix du polyméthacrylate de butyle (PBMA) comme base de tous nos squelettes synthétisés est détaillé en début du chapitre 3. Nous verrons ici uniquement les PBMA qui sont utilisés dans le chapitre 4 pour greffer des chaines de PA en extrudeuse. Les détails et résultats des synthèses des nombreux autres polymères à base de PBMA sont explicités dans le chapitre 3.

Dans toute la suite, une notation spécifique sera utilisée pour nommer les différents polymères synthétisés. Cette notation explicitée à la Figure 60, permet de classer facilement les copolymères d'abord en fonction de leur type d'architecture (monobloc, dibloc et tribloc), puis en fonction de leur réactivité (% d'acide) et de leur polymolécularité (pour les monoblocs) ou de la longueur des blocs (pour les di ou triblocs, donnée en % de la chaîne

totale) ; et finalement la masse molaire permet de différencier deux polymères voisins sans ambiguïté.

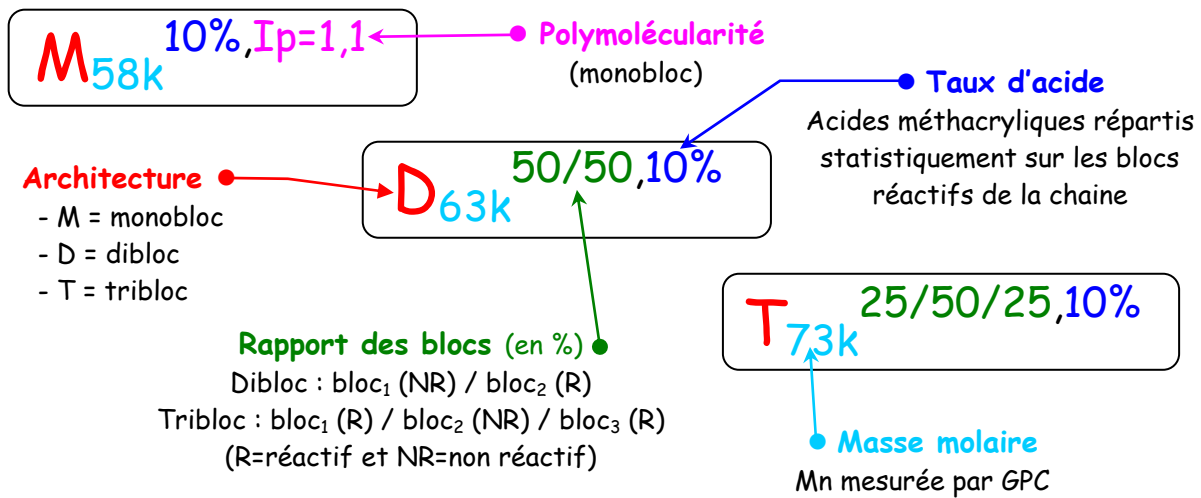


Figure 60 : Notation utilisée pour les squelettes à base de PBMA synthésés au chapitre 3 et utilisés au chapitre 4.

M _{86k} 0% ; $I_p=1,08$	$M_n=85700\text{g/mol}$, $I_p=1,08$ MA = 0%	D _{63k} 50/50, 10%	$M_n=63000\text{g/mol}$, $I_p=1,12$ 1+2= 50+50 ; MA = 10%
M _{91k} 10% ; $I_p=1,8$	$M_n=90800\text{g/mol}$, $I_p=1,80$ MA = 10%	D _{87k} 60/40, 10%	$M_n=86900\text{g/mol}$, $I_p=1,10$ 1+2= 60+40 ; MA = 10%
M _{42k} 10% ; $I_p=1,7$	$M_n=42000\text{g/mol}$, $I_p=1,76$ MA = 10%	D _{47k} 87/13, 10%	$M_n=47400\text{g/mol}$, $I_p=1,15$ 1+2= 87+13 ; MA = 10%
M _{58k} 10% ; $I_p=1,1$	$M_n=58300\text{g/mol}$, $I_p=1,14$ MA = 10%	T _{70k} 12/75/12, 10%	$M_n=70300\text{g/mol}$, $I_p=1,13$ 1+2+3= 12+75+12 ; MA = 10%
M _{76k} 5% ; $I_p=1,1$	$M_n=76000\text{g/mol}$, $I_p=1,12$ MA = 5%	T _{73k} 35/30/35, 5%	$M_n=72600\text{g/mol}$, $I_p=1,12$ 1+2+3= 35+30+35 ; MA = 5%
M _{72k} 2,5% ; $I_p=1,1$	$M_n=72200\text{g/mol}$, $I_p=1,11$ MA = 2,5%	T _{74k} 25/50/25, 10%	$M_n=74100\text{g/mol}$, $I_p=1,17$ 1+2+3= 25+50+25 ; MA = 10%

Tableau 5 : Tableau résumé des polymères synthésés par ATRP et PR qui seront utilisés dans le chapitre suivant pour y greffer du PA.

La majorité des ces polymères ont été synthésés par ATRP ce qui explique leur faible polymolécularité. Les deux copolymères avec des polymolécularités supérieures à 1,2 ont été synthésés des par polymérisation radicalaire non contrôlée. Chacun de ces polymère à été synthésé en quantité suffisante (>10g) pour pouvoir faire plusieurs essais d'extrusions seul et en mélange.

On a donc un homopolymère de PBMA (non réactif), 5 copolymères monobloc avec différents taux d'acides, polymolécularité et masse molaire, 3 diblocs avec des différentes longueurs des blocs réactifs et non réactifs, et 3 triblocs de masses molaires voisines mais avec des taux d'acides et des longueurs des blocs différents.

Les propriétés mécaniques de ces copolymères sont étudiées en annexe.

2.1.3. Copolymères triblocs MAM-ABu-MAM

2.1.3.1. Copolymères triblocs ABA

Les copolymères à blocs présentant une microséparation de phase due à plusieurs blocs incompatibles, ont un intérêt parce qu'ils combinent les propriétés intrinsèques des différents homopolymères à l'échelle du nanomètre. Les blocs A et B sont choisis ici avec des T_g respectivement supérieure et inférieure à l'ambiante pour obtenir un élastomère thermoplastique. En particulier, les copolymères triblocs de type ABA présentent une grande élasticité et une dureté élevée résultant des ponts entre les domaines durs de A.

Les blocs A et B de ces CpTb sont choisis pour être incompatibles et permettre à ces copolymères de s'auto organiser comme les copolymères diblocs A-B étudiés auparavant, pour former des structures lamellaire, cylindrique, sphérique ou bicontinue. Il a été montré qu'il y avait peu de différences des mésophases à l'équilibre entre les architectures A-B et ABA de degré de polymérisation respectivement N et $2N$ ¹⁶⁶. Cette différence vient de la présence des blocs B terminaux dans les copolymères diblocs qui réduisent la ségrégation, et ainsi le tribloc conserve un ordre jusqu'à des valeurs de χN plus basses.

La majorité des élastomères thermoplastiques utilisés aujourd'hui sont basés sur le styrène, le butadiène, l'isoprène ou leurs dérivés préparés par polymérisation anionique. Cette méthode permet de contrôler parfaitement la polymérisation des monomères et ainsi de pouvoir synthétiser des séquences avec 2, 3 ou plus de blocs différents. Cela a fait le succès des copolymères triblocs SBS ou SIS en dépit des conditions très contraignantes de leur synthèse. Plus récemment, des alternatives très attractives à la polymérisation anionique pour la synthèse de CpB sont apparues : les polymérisations radicalaires contrôlées (PRC) par NMP, ATRP ou RAFT. Ces méthodes ont permis la préparation de nouveaux copolymères à bloc avec la majorité des monomères disponibles, avec des architectures variées, et dans divers milieux de polymérisation (masse, suspension ou émulsion). Des synthèses industrielles de nouveaux élastomères thermoplastiques à base de monomères acryliques et méthacryliques ont été mises au point, en utilisant par exemple le polyacrylate de butyle (PABu) comme bloc élastomères et des blocs dur à base de PMMA ou PS.

2.1.3.2. MAM-ABu-MAM

Un exemple d'élastomère thermoplastique acrylique d'architecture ABA est un copolymère appelé MAM-ABu-MAM et constitué d'un bloc central mou de PABu et de deux blocs

latéraux durs de PMMA. Ces copolymères triblocs ont été synthétisés pour améliorer la dureté par nanostructuration d'une matrice thermoplastique compatible avec les blocs PMMA. Ces élastomères à base de PABu comme bloc mou sont beaucoup moins étudiés que leurs équivalents à base de PB ou PI.

Les copolymères appelés ici MAM-ABu-MAM sont constitués de 3 blocs :

- un bloc central mou de polyacrylate de butyle ($T_g \sim -40^\circ\text{C}$)
- deux blocs latéraux durs de polyméthacrylate de méthyle ($T_g \sim 110^\circ\text{C}$)

Dans nos études, nous avons utilisé deux familles de MAM-ABu-MAM :

- une première riche en PMMA donc de module élastique élevé appelé grade dur
- une seconde riche en PABu donc de module plus faible appelé grade mou.

Ces copolymères sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxyde en solution par Arkema au Groupement de Recherche de Lacq (GRL).

La polymérisation de l'ABu est très bien contrôlée par le nitroxyde utilisé, et la synthèse fournit une polymolécularité autour de 1,4. A la fin de la synthèse de ce bloc, les monomères d'ABu restants sont évaporés sous vide, mais il peut en rester une faible quantité qui copolymérise dans les blocs durs de PMMA. La part de monomère d'ABu dans les blocs PMMA est variable d'une synthèse à l'autre.

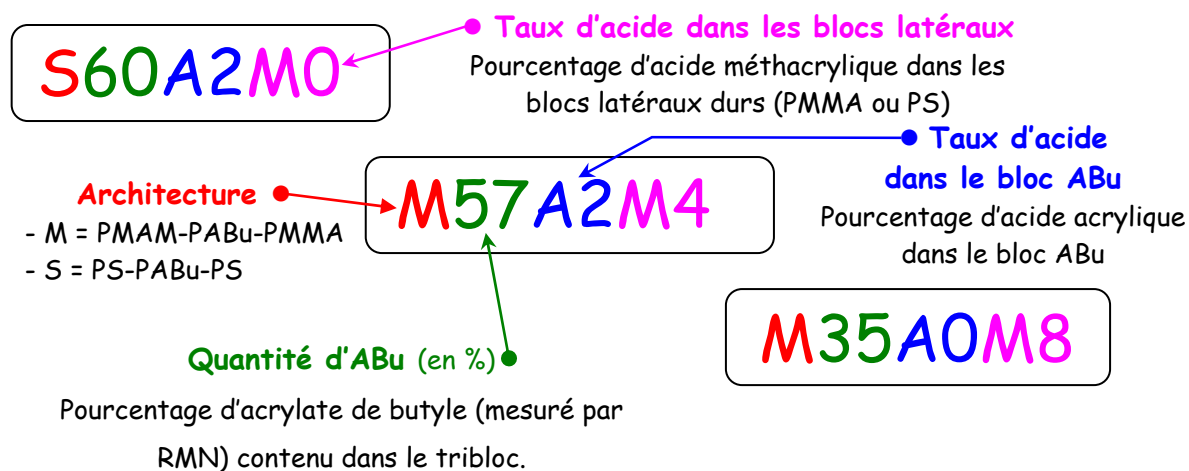


Figure 61 : Notations utilisées pour les squelettes à base triblocs acryliques utilisés au chapitre 5.

Les caractéristiques de ces copolymères sont détaillées dans les deux tableaux ci-dessous.

Nom	Masse molaire totale			Bloc central ABu			Réactivité des blocs PMMA	
	Mn	Mw	Ip	Mn	Ip	ABu (wt%)	%MA (IR)	%anh (IR)
M35A0M8	87400	209100	2,4	16300	3	35%	7,6%	0,9%
M39A0M7	85200	188800	2,2	22500	1,4	39%	5,9%	1,2%
M36A0M8	92700	217300	2,3	22500	1,4	36%	6,8%	1,1%
M37A0M10	68600	153600	2,2	22500	1,4	37%	8,9%	1,6%
M43A0M0	71200	149520	2,1	23850	1,5	43%	0%	0%

Tableau 6 : caractéristiques des copolymères MAM-ABu-MAM riches en PMMA.

Nom	Masse molaire totale			Bloc central ABu			Réactivité	
	Mn	Mw	Ip	Mn	Ip	ABu (wt%)	%MA (bloc PMMA)	%AA (bloc ABu)
M62A0M4	215100	380600	1,77	110000	1,4	54%	4%	0%
M57A2M4	193309	346755	1,80	110000	1,4	60%	4%	2%
M70A0M5	153800	308000	2	80000	1,4	72%	5%	0%
M70A0M10	161000	394000	2,45	80000	1,4	76%	10%	0%

Tableau 7 : caractéristiques des copolymères MAM-ABu-MAM riches en PABu.

2.1.4. Copolymères triblocs S-ABu-S

Dans l'étude du greffage des polyamides sur les copolymères triblocs MAM-ABu-MAM, nous avons aussi utilisé un copolymère légèrement différent. Ce copolymère conserve la structure tribloc des MAM-ABu-MAM avec un bloc central de PABu, mais on remplace les blocs latéraux de PMMA par du PS. On obtient ainsi un copolymère PS-b-PABu-b-PS appelé S-ABu-S ou S60A2M0. Le changement de chimie des blocs durs, pose le problème des espèces réactives. Avec le PMMA, on pouvait utiliser des MA qui se cyclisaient à haute température pour former des anhydrides très réactifs. Cependant, avec le PS, il n'est plus possible de cycliser un MA avec un monomère de styrène voisin. C'est pourquoi, les espèces réactives sont des acides acryliques copolymérisés dans le bloc central d'ABu. Les blocs durs sont donc constitués de pur PS avec quelques restes d'ABu restant à la fin de la polymérisation du bloc central. La structure de ce copolymère est dessinée à la Figure 62.

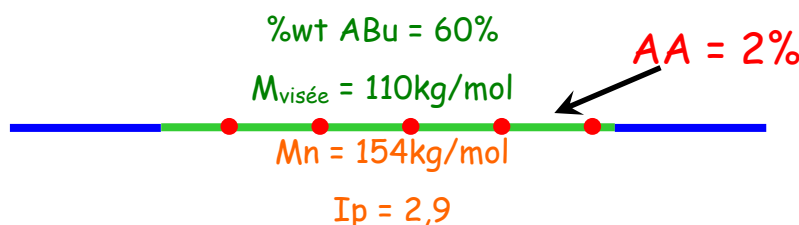


Figure 62 : structure et caractéristiques du copolymère S60A2M0.

La synthèse de ce copolymères est la même que pour les MAM-ABu-MAM sauf que l'on utilise du styrène pour faire les blocs latéraux au lieu du MMA.

2.1.5. Polyamides

2.1.5.1. Structure

Les polyamides utilisés sont des polyamides 6 (PA) de deux masses molaires différentes et avec chacun une terminaison amine et une autre terminaison acide ou alkyle. On nommera ces deux polymères PA2,5k et PA15k pour respectivement le PA de plus faible masse avec une Mn autour de 2,5kg/mol et pour le PA de plus grande masse avec une Mn autour de 15kg/mol.

Les structures chimiques de ces deux polyamides ne se différencient que par une extrémité constitué d'une terminaison alkyl non réactive pour le PA2,5k et d'une terminaison acide carboxylique pour le PA15k comme on peut le voir à la Figure 63.

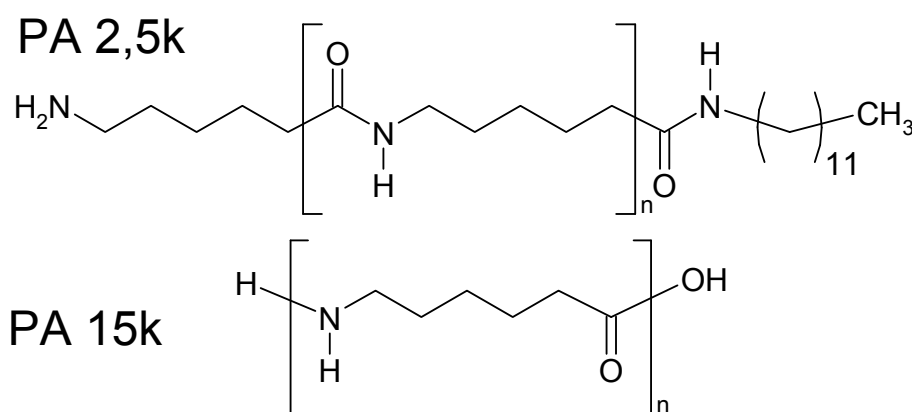


Figure 63 : structure chimique des polyamides utilisés.

Ces différences viennent de la méthode de synthèse utilisée. Ces deux polyamides 6 sont synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle de la caprolactame et polycondensation de l'acide ϵ -aminocaproïque¹⁶⁷. Pour le PA2,5k, la synthèse est effectuée à 280°C puis 265°C, en utilisant H₂O comme amorceur et la laurylamine comme réducteur de chaîne. La quantité de laurylamine est calculée pour obtenir une masse molaire d'environ 2500g/mol et pour que chaque chaîne se termine par la chaîne alkyle de la laurylamine. Pour la synthèse du PA15k, comme il est naturellement terminé par un acide et une amine, la polymérisation se fait à une température élevée (non connue) avec uniquement les monomères de caprolactame et de l'eau comme amorceur et limiteur de chaîne. La longueur de chaîne est ajustée par la quantité d'eau, la température et de la pression dans le réacteur.

2.1.5.2. Caractérisation

Dans le but de caractériser précisément les polyamides que nous avons utilisés, nous avons fait différentes analyses (GPC, RMN, DSC et dosages) pour estimer la masse molaire, la distribution de masses et les quantités de terminaisons réactives par chaînes. L'ensemble des données issues de ces analyses sont résumées au Tableau 8.

Nom	Mn nominale	Données fabricant		n (unité de répétition)	GPC BzOH			DSC		
		méq(NH2)/kg	Mn (NH2)		Mn (universel)	lp	méq/kg	T _g (en °C)	T _{fusion} (en °C)	T _{cristallisation} (en °C)
PA 2,5k	2500			20-25	5500	2,0	182	51	207	173
PA 15k	15000	40 ±4	25000	130-150	15600	2,2	64	47	221	165

Nom	Dosage HCl		RMN 1H TFAA					RMN 19F	
	méq(NH2)/kg	Mn (NH2)	méq(NH2)/kg	méq(COOH)/kg	Mn (NH2)	Mn (COOH)	Mn(moy)	méq(NH2)/kg	Mn (NH2)
PA 2,5k	373	2680	408	345	2450	2900	2600	357	2800
PA 15k	34	29400	38	67	26150	15000	19100	38	26500

Tableau 8 : Données numériques résumant l'ensemble des analyses effectuées sur les polyamides utilisés.

Les distributions de masse molaires estimées par GPC dans l'alcool benzylique à 130°C sont présentées à la Figure 64.

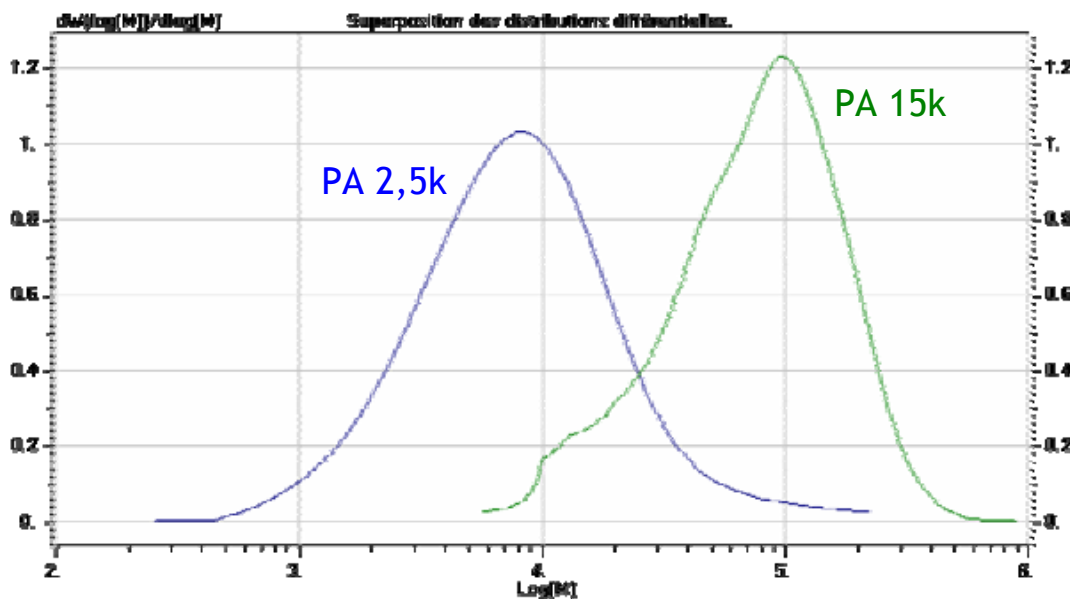


Figure 64 : Distributions différentielles des masses molaires des polyamides utilisés.

On remarque que ces deux distributions sont assez larges avec des polymolécularités voisines (2 et 2,2). De plus, même si les maximums des deux distributions sont bien séparés, les deux distributions se superposent sur une partie non négligeable : le PA de grande masse contient donc des chaînes courtes identiques à celles du PA 2,5k et inversement.

2.1.5.3. Propriétés physiques

Le Polyamide 6 fait parti de la famille des thermoplastiques industriels semi-cristallins. Il est résistant, solide, avec de bonnes propriétés de protection, ainsi qu'une haute résistance à l'abrasion et à la fatigue. Il est capable toutefois d'absorber une grande quantité d'eau (lentement dans les sections épaisses) augmentant alors sa dimension jusqu'à 3% dans des conditions extrêmes. Le PA6 possède une bonne résistance chimique aux solvants organiques classiques : alcool, cétones, hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, graisses, huiles et bases ; mais se dégrade facilement en présence d'acides concentrés et d'halogènes.

Sa très faible viscosité en fondu peut causer des difficultés de transformation industrielle et son exposition aux intempéries peut entraîner une fragilisation et un changement de couleur sans stabilisant ou protection. Des alliages super-résistants sont également faisables avec des propriétés de résistance aux impacts et une faible propension à l'entaillage.

Utilisations du PA6 : pièces industrielles du type : engrenages, coussinets, écrous, boulons, rivets, roues, coffres à outils électriques, caches-culbuteurs. Il est aussi beaucoup utilisé comme fibre grâce à son élasticité et son excellente résistance à l'abrasion pour des brosses, l'habillement, les tapis etc...

Coefficient de Poisson	Densité	Indice de réfraction	Absorption d'eau à l'équilibre	Absorption d'eau après 24h	Enthalpie de fusion	Conductivité thermique (à 23°C)	Perméabilité ($\times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)			
							CO ₂ (à 25°C)	N ₂ (à 25°C)	O ₂ (à 25°C)	H ₂ O (à 38°C)
0,39	1,13 g.cm ⁻³	1,53	>8%	2,70%	241 J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	0,24-0,28 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,06	0,007	0,03	700

Tableau 9 : Quelques caractéristiques physiques du PA6.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Conditions d'extrusion

Pour effectuer les mélanges des copolymères de type MAM-ABu-MAM ou poly butyle méthacrylate avec les polyamides, on dispose d'une mini extrudeuse DACA comme illustrés sur la Figure 65 et dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 10.

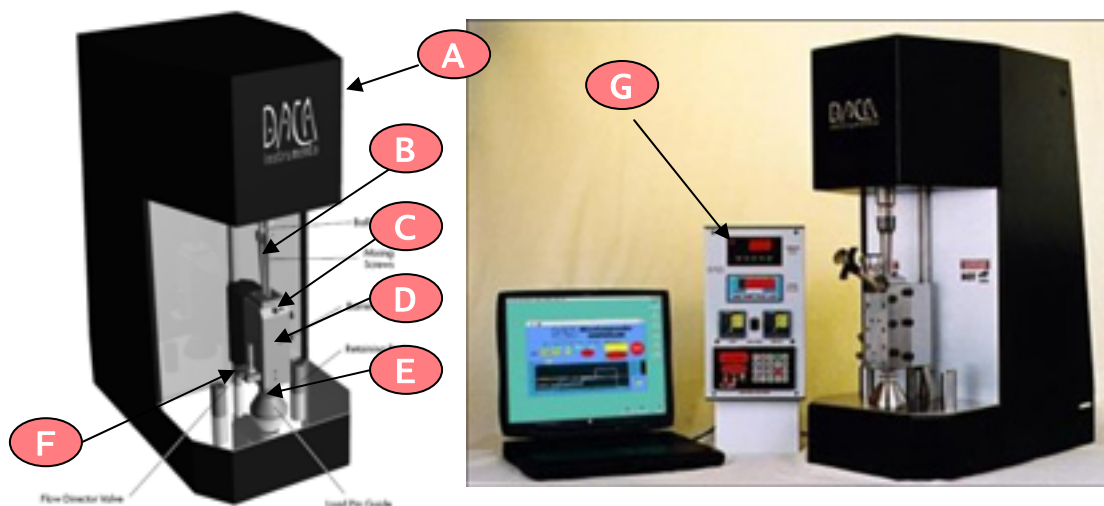


Figure 65 : Mini-extrudeuse Daca en 3D (à gauche) et dans le laboratoire (à droite). A : moteur et boîte de vitesse, B : vis d'extrusion, C : Entrée de l'extrudeuse, D : Fourreau, E : capteur de charge, F : actionneur pour l'orientation du flux (sortie ou recirculation), G : console de programmation.


Mini extrudeuse Daca					
Volume de mélangeage		Capacité de chauffage (en °C)	Vitesses de rotation (en tr/min)	Capteurs	
Volume total (espace intervis + recirculation)	recirculation			Charge (en N)	Couple (en N.m)
4,5 cm ³	0,4 cm ³	30 - 300	10 - 360	0 - 5000 N	0 - 6,2 N.m

Tableau 10 : Caractéristiques de la mini extrudeuse Daca utilisée (données du constructeur).

Cette extrudeuse Daca ne permet d'extruder que 3 à 4g de matière, mais avec des taux de cisaillement et des températures comparables à celle des extrudeuses industrielles. De plus elle possède un canal de recirculation permettant de réinjecter la matière en haut des vis (voir Figure 66), cela permet ainsi de pouvoir ajuster le temps de résidence de la matière dans l'extrudeuse. Avec ce canal, pour la matière, le mélangeage se comporte comme si on avait une extrudeuse N fois plus longue (N étant le nombre de cycle vis/recirculation effectué). Un coude orientable permet à l'opérateur de choisir entre différents mode d'extrusion disponible : simple extrusion (flux de matière orienté vers la sortie, sans utiliser la recirculation), extrusion avec temps ajustable (flux orienté vers la recirculation pour y être ré-extrudé), et sortie de la matière (une fois le temps de réaction écoulé, pour récupérer le jonc du mélange, ou pour faire un prélèvement pendant l'extrusion).

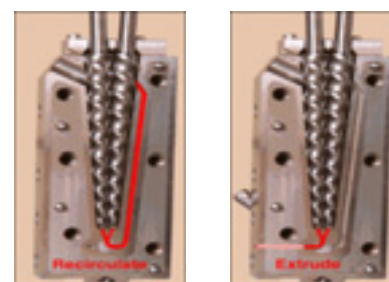


Figure 66 : photos de l'intérieur de l'extrudeuse (zone de mélange) avec les deux vis co-rotatives ainsi que le canal de recirculation en rouge sur l'image de gauche et la sortie en rouge sur l'image de droite.

Les conditions d'extrusion sont résumées au Tableau 11.

Mélange	Température	Vitesse de rotation	Temps
MAM-ABu-MAM seul	250°C	200 tr/min	6 min
MAM-ABu-MAM + PA2,5k			ou
MAM-ABu-MAM + PA15k			15 min
Poly(BMA) seul	200°C	200 tr/min	6 min
Poly(BMA) + PA2,5k	220°C		15 min
Poly(BMA) + PA15k	240°C		15 min

Tableau 11 : conditions d'extrusion des différents mélanges.

Les copolymères MAM-ABu-MAM, étant structurés jusqu'à plus de 300°C, sont assez visqueux et nécessitent une température d'extrusion assez élevée et une vitesse de rotation élevée (200tr/min) pour obtenir un mélange final homogène¹⁶⁸. Au contraire, les mélanges avec les copolymères à base de méthacrylate de butyle sont extrudés à plus basse température. En effet, la Tg du PBMA étant d'environ 50°C, ce polymère est très fluide à haute température, donc pour obtenir un mélangeage efficace, on a choisi d'abaisser la température d'extrusion en restant toujours au dessus des températures de fusion des PA utilisés. Les durée d'extrusion sont volontairement longue pour s'assurer d'avoir atteint la limite de réaction dans les conditions données. Une étude plus poussée des courbes de charges et des temps d'extrusion permettrait de déterminer le temps optimal de mélangeage pour chaque combinaison de réactifs/conditions, et ce temps serait certainement inférieur à 6min.

2.2.2. Conditions de recuit

Dans nos études de copolymère à blocs ou greffés, il est toujours intéressant de se rapprocher des morphologies et des propriétés des matériaux à l'équilibre. Pour cela, il nous faut placer le matériau à une température où tous ses constituants sont fondus. Ainsi à cette température les chaînes de polymères sont mobiles et peuvent se réarranger pour minimiser leur énergie et former la morphologie du matériau à l'équilibre thermodynamique. Or, plus la température du recuit est élevée, et plus les chaînes sont mobiles, on atteindra donc l'équilibre thermodynamique plus rapidement avec une température élevée. Cependant, à hautes températures des réactions parasites peuvent se produire pour modifier voir dégrader les matériaux. En tenant compte de toutes ces contraintes, nous avons définis des températures de recuit pour chaque type de polymère, copolymère ou mélange de polymère comme résumé à la Figure 67.

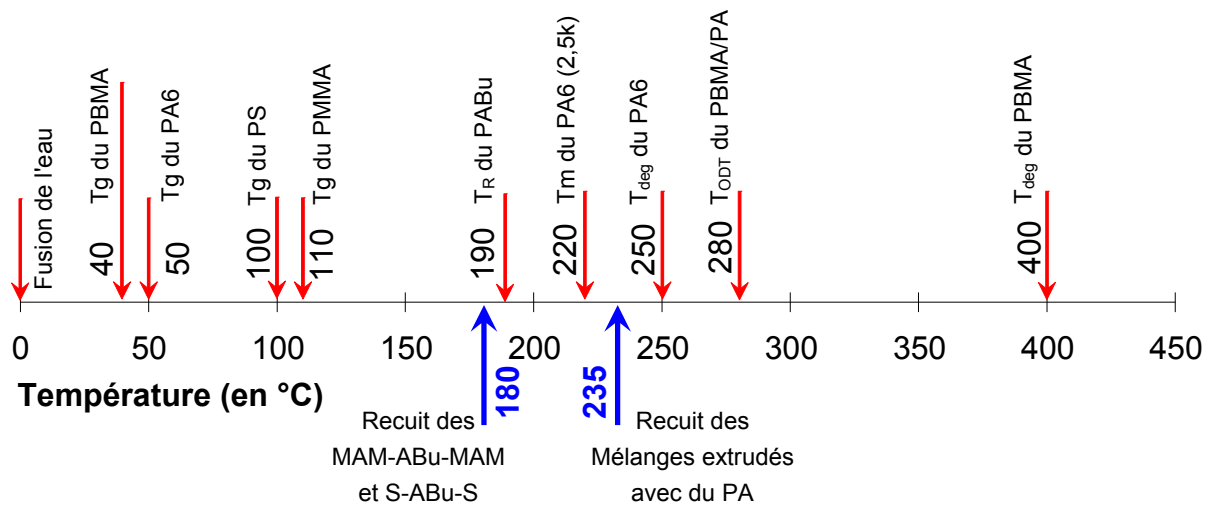


Figure 67 : Températures caractéristiques de nos systèmes et températures de recuit.

Chapitre 3. Synthèses des copolymères réactifs par ATRP

Dans ce chapitre, nous présentons la procédure pour synthétiser les squelettes de notre système modèle. Le greffage et les propriétés des mélanges seront étudiés dans le chapitre suivant. Le but de cette partie est donc de mettre au point une méthode de synthèse de copolymères permettant le contrôle de la distribution des sites réactifs le long de la chaîne. Il nous sera ainsi possible d'obtenir des architectures variées du type monobloc, dibloc et tribloc comme illustrées à la Figure 68.

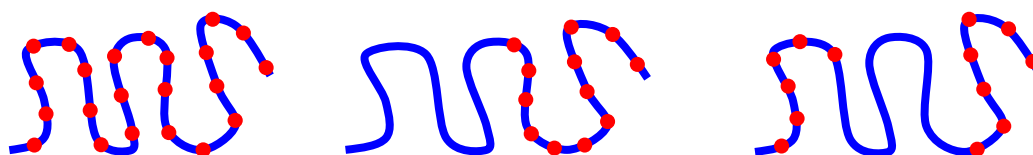


Figure 68 : Différentes architectures des copolymères à synthétiser, la distribution des sites réactifs (en rouge) est statistique dans les blocs réactifs.

Nous présenterons d'abord le choix des monomères et de la méthode de polymérisation, puis nous aborderons le montage expérimental utilisé et la mise au point des synthèses pour obtenir des copolymères à architecture contrôlée. Finalement, nous décrirons les résultats des synthèses des mono, di et triblocs.

3.1. Choix des monomères et de la voie de synthèse

3.1.1. Méthacrylate de butyle

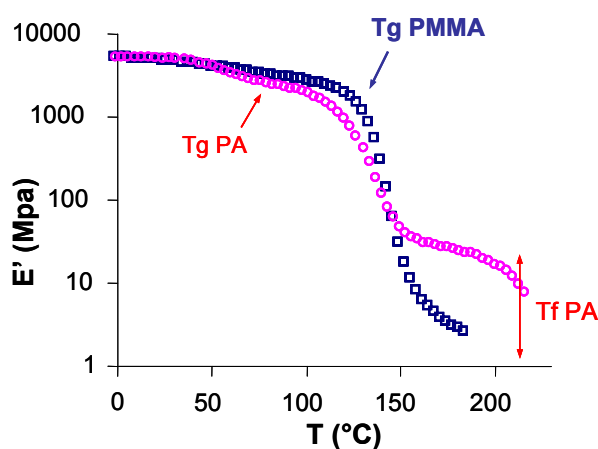
La première étape avant d'élaborer un plan de synthèse est de connaître le ou les monomère(s) que l'on veut polymériser. Nous allons donc résumer les contraintes et les souhaits que l'on a concernant le matériau final.

1. Tout d'abord, ce système modèle est conçu pour étudier l'influence de la distribution des sites réactifs d'un squelette sur les propriétés du matériau final obtenu après greffage d'un polymère semi-cristallin. A priori, ce but ne nous impose aucun monomère sauf que les observations qui ont mené à cette problématique¹⁶⁹, ont été faites sur des squelettes de PMMA et des copolymères de PMMA et PABu. Pour que l'étude modèle soit la plus proche des premières observations, et que les résultats soient directement applicables aux systèmes de type PMMA/PA, nous souhaitons utiliser un squelette méthacrylique.
2. On souhaite aussi conserver les mêmes espèces réactives : acide méthacrylique. Ces monomères se copolymérisent facilement avec les autres méthacrylates et

peuvent former des anhydrides glutariques par chauffage sous vide. Cette seconde condition nous impose donc comme monomère du squelette un ester méthacrylique avec une chaîne pendante facile à éliminer pour faciliter la cyclisation des anhydrides.

3. Les systèmes de type PMMA/PA (Figure 69) présentent trois températures importantes pour leurs propriétés mécaniques : $T_g(\text{PA}) \approx 50^\circ\text{C}$, $T_g(\text{PMMA}) \approx 110^\circ\text{C}$ et $T_f(\text{PA}) \approx 210^\circ\text{C}$. L'amélioration mécanique apportée par les greffons PA se situe à des températures comprises entre 150°C et 200°C . Or cette gamme de température est relativement étroite et difficilement accessible pour des études classiques de rhéologie ou des essais de traction. Nous souhaitons donc mieux séparer la T_g du squelette de la température de fusion du PA, cela nous impose un squelette avec une T_g inférieure à celle du PMMA.

Figure 69 : Analyse mécanique dynamique du PMMA (\square) et d'un mélange de PMMA/PA réactif avec 30wt% de PA (\circ).



Nombre de CH ₂ de la chaîne pendante		-COOH	0	1	2	3	5	7	9
T_g (en $^\circ\text{C}$)		228	105	65	35	20	-5	-45	-70

Tableau 12 : Sensibilité de la T_g à la longueur de la chaîne pendante des poly(méthacrylates d'alkyle)¹⁷⁰. T_g mesurées par DSC.

Les T_g des différents méthacrylates en fonction de la longueur de la chaîne pendante¹⁷⁰ sont regroupées dans le Tableau 12. Les méthacrylates d'éthyle, propyle et butyle présentent des T_g qui correspondent à notre besoin.

En tenant compte de toutes ces contraintes, notre choix s'est porté sur le méthacrylate de butyle qui a la T_g la plus basse des trois méthacrylates présélectionnés. On accède ainsi à une plus large gamme d'étude entre la T_g du squelette et la T_f des greffons. D'autre part, cette T_g est autour de la température ambiante ce qui nous fournit un matériau facilement manipulable au laboratoire.

3.1.2. ATRP

Comme on l'a vu dans le chapitre **Erreur ! Signet non défini.**, il existe de nombreuses voies de synthèse pour obtenir des architectures à bloc pur (Figure 68). Les deux conditions nécessaires sont que la méthode choisie soit vivante ou pseudo vivante et qu'elle soit compatible avec les monomères choisis. Une troisième condition pratique est que la technique puisse être mise en œuvre facilement au laboratoire.

Deux types de polymérisation permettent l'obtention d'architectures à bloc pour des monomères vinyliques : l'anionique et la radicalaire contrôlée (NMP, ATRP et RAFT). Cependant la polymérisation anionique nécessite un matériel spécifique avec des techniques de vide poussé que l'on ne dispose pas au laboratoire. Nous nous sommes donc orientés vers une technique de polymérisation radicalaire contrôlée. En particulier, la polymérisation radicalaire par transfert d'atome, ou ATRP (détaillée dans le chapitre 1), présente l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre et de permettre l'obtention de copolymères méthacryliques très bien contrôlés.

3.2. Suivi cinétique des synthèses

En général, les polymérisations sont suivies à posteriori (prélèvement d'un échantillon et détermination de la M_n et de la composition par GPC et RMN), mais pour la synthèse de nos architectures spécifiques, ces méthodes ne sont pas assez précises. Nous voulons, par exemple, contrôler la longueur relative des blocs lors de la synthèse de copolymères à bloc en une seule étape (sans purification du premier bloc) et obtenir des polymères de masses molaires comparables. Pour cela, il nous faut connaître de manière régulière comment évolue le système, pour pouvoir le modifier rapidement (introduction du second monomère par exemple) et ainsi ajuster précisément les longueurs de chaque bloc. Une méthode de suivi instantané couplée à une efficacité d'amorçage connue permet de connaître la M_n des polymères en croissance.

Dans ce but, nous avons donc mis au point une méthode de suivi in situ de la polymérisation basée sur la spectroscopie proche infra rouge (NIR).

3.2.1. Descriptif du montage expérimentale

Le montage expérimental permettant le suivi NIR en temps réel d'une polymérisation par ATRP est présenté à la Figure 70.

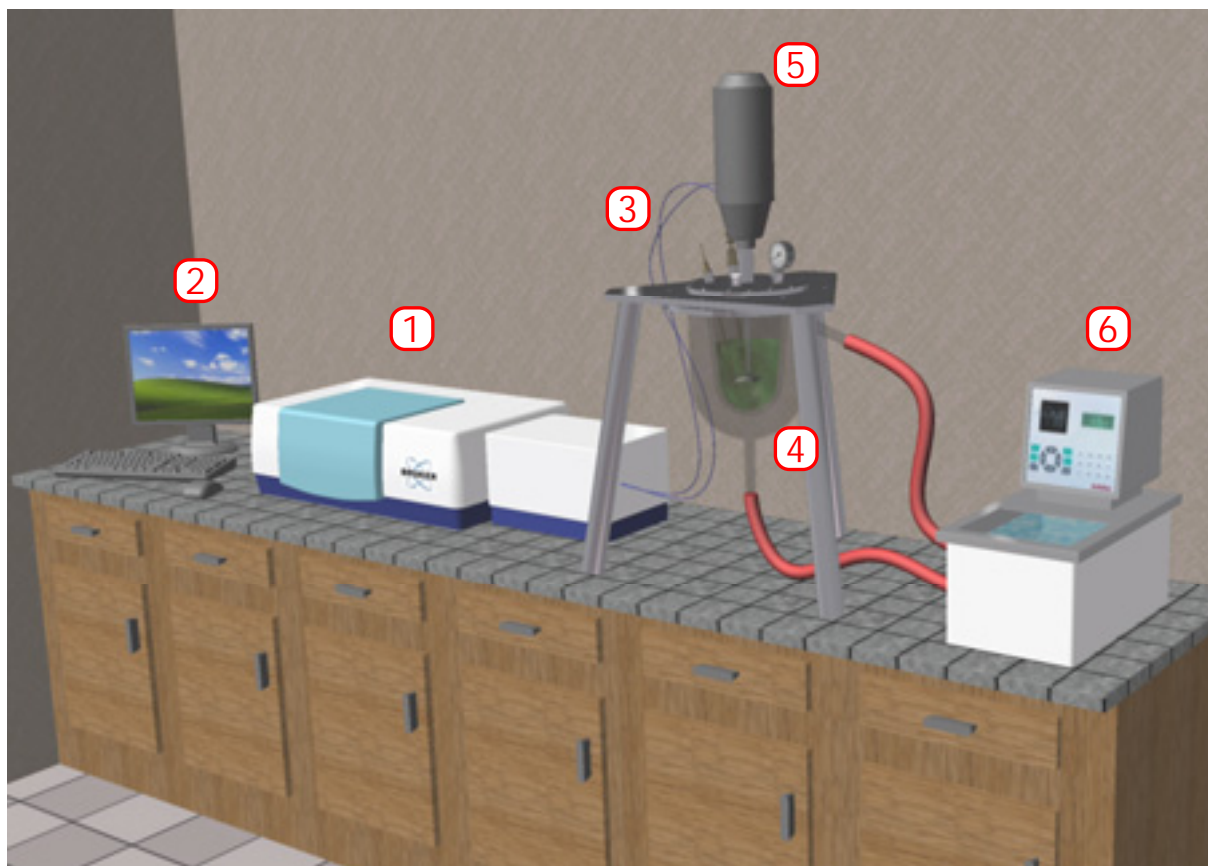


Figure 70 : Schéma du montage expérimental de polymérisation utilisé pour les synthèses par ATRP avec suivi NIR en temps réel. (1) spectromètre IR et NIR, (2) ordinateur pour commander le spectromètre et pour l'analyse des spectres, (3) fibres optiques fonctionnant dans le NIR reliant le spectromètre au réacteur, (4) réacteur double enveloppe pouvant fonctionner sous pression muni d'une sonde NIR plongeant dans le milieu, (5) système d'agitation réglable, et (6) bain thermostaté pour réguler la température du réacteur.

On utilise un spectromètre à transformée de Fourier (1) fonctionnant avec une source lumineuse émettant dans le NIR entre 4000 et 12000 cm^{-1} . Celle-ci émet un paquet d'onde dans le NIR qui est transmis, par l'intermédiaire de fibres optiques organiques, à la sonde NIR (3) qui plonge dans le milieu réactionnel (Figure 71). Cette sonde est ouverte sur le bas, ainsi le faisceau NIR traverse deux fois le milieu réactionnel avec une réflexion sur un miroir. Le signal repart ensuite vers le spectromètre par la seconde fibre optique. Le paquet d'onde arrive finalement sur un détecteur (type MCT : Mercury Cadmium Telluride) fonctionnant dans le NIR. Finalement, après transformée de Fourier, l'ordinateur (2) nous fournit le spectre de l'absorbance du milieu en fonction de la longueur d'onde.

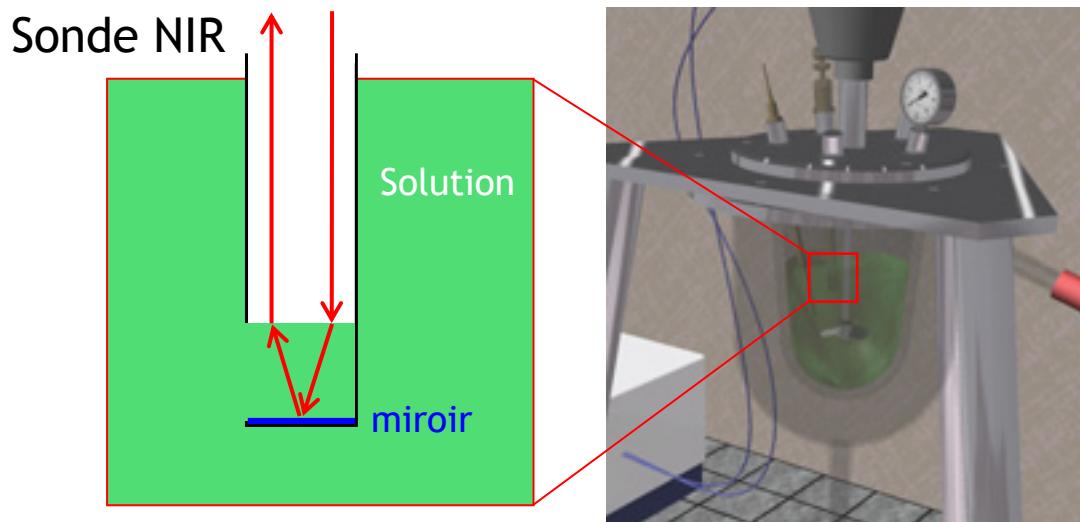


Figure 71 : Schéma de la vue de coupe de la sonde NIR plongeant dans le milieu réactionnel (à gauche), et la position de la sonde dans le réacteur lors des synthèses (à droite).

Ce montage fixe nous permet de sonder le milieu de polymérisation de manière non destructive et sans ouvrir le système, c'est-à-dire sans le perturber comme ça peut être le cas lors de prélèvements. Cependant, une agitation vigoureuse est nécessaire pour que le contenu du réacteur soit homogène et que la partie sondée soit représentative de l'ensemble du système.

3.2.2. Spectroscopie proche Infrarouge

La Figure 72 nous présente le spectre des ondes électromagnétiques et leurs effets sur les molécules organiques.

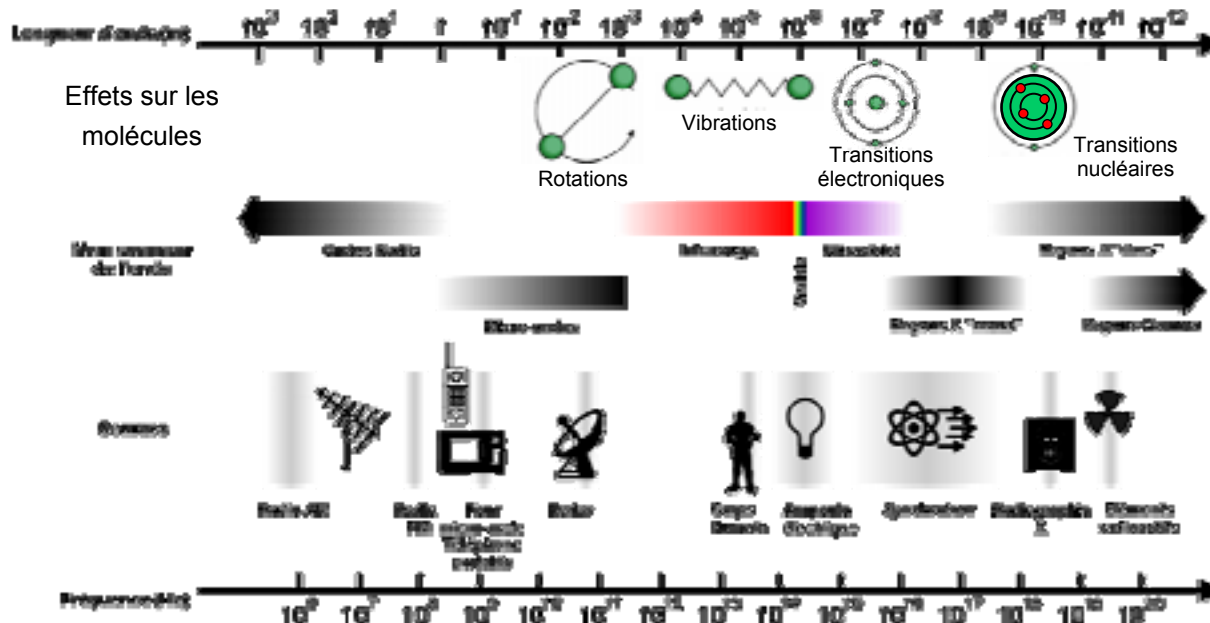


Figure 72 : Spectre électromagnétique et effet sur les molécules

L'infrarouge moyen ($2,5-25\mu\text{m}$ ou $400-4000\text{cm}^{-1}$) correspond aux énergies de vibration des liaisons chimiques des molécules, ces longueurs d'ondes sont donc idéales pour faire de

l'analyses fonctionnelles et de la caractérisation de molécules organiques. Cette gamme aurait été idéale pour caractériser notre système, mais elle est incompatible avec les fibres optiques utilisées car leur bande passante s'arrête vers 3000cm^{-1} . Cependant, ces fibres optiques sont idéales pour le proche IR ($830\text{-}2500\text{nm}$ ou $4000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$), mais cela ne correspond plus directement à l'énergie propre des vibrations des liaisons mais à l'énergie des harmoniques de ces vibrations. En effet, si les longueurs d'onde des vibrations fondamentales se situent dans l'IR, les longueurs d'onde des harmoniques ou des combinaisons, qui sont des multiples, se situent dans le proche IR. Nous choisissons donc cette gamme de fréquences qui est compatible avec notre montage.

Par exemple pour un monomère vinylique, nous avons les liaisons suivantes qui donnent des pics caractéristiques en IR¹⁷¹:

- Liaison C=C : vibration d'élongation à environ 1600cm^{-1} et de déformation à $\sim 1100\text{cm}^{-1}$.
- Liaison C-H (voisine du C=C) : vibration d'élongation à $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ (illustrée à la Figure 73) et de déformation à $\sim 900\text{cm}^{-1}$.
- ...

Regardons maintenant les harmoniques de ces vibrations pour voir lesquels sont situés dans le proche IR ($4000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$). La première harmonique de la vibration d'élongation de la liaison C-H éthylénique¹⁷² résonne à $2 \times \gamma(=\text{CH}_2) \approx 6160\text{ cm}^{-1}$ et la combinaison de la vibration d'élongation et de déformation de la liaison C-H éthylénique¹⁷² à $\gamma(=\text{CH}_2) + \delta(=\text{CH}_2) \approx 4750\text{cm}^{-1}$.

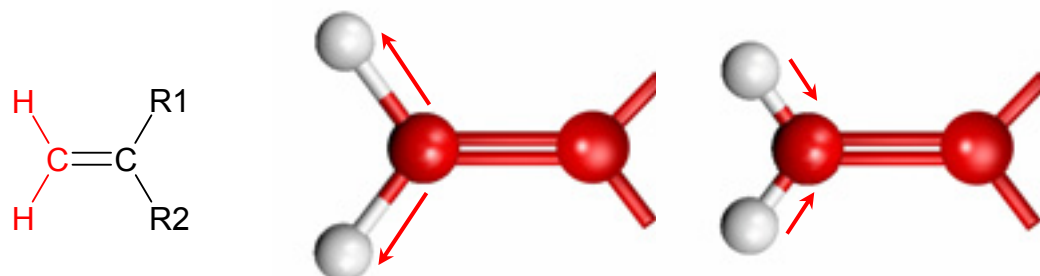


Figure 73 : Schéma d'une molécule de monomère (à gauche) avec les liaisons C-H donnant des vibrations d'élongation et de déformation dans l'IR, et exemple de la vibration symétrique d'élongation de la liaison C-H éthylénique (à droite).

La Figure 74 montre l'exemple d'un spectre NIR d'une solution de monomère BMA. Les deux pics encadrés Figure 74 à 4746 cm^{-1} et à 6163 cm^{-1} correspondent aux harmoniques et combinaisons citées précédemment. Ces pics sont caractéristiques des monomères que l'on utilise et leur absorbance est proportionnelle à la concentration en monomère dans le milieu selon la loi de Beer-Lambert. On peut donc utiliser l'un ou l'autre pour estimer la quantité de monomères dans notre milieu réactionnel.

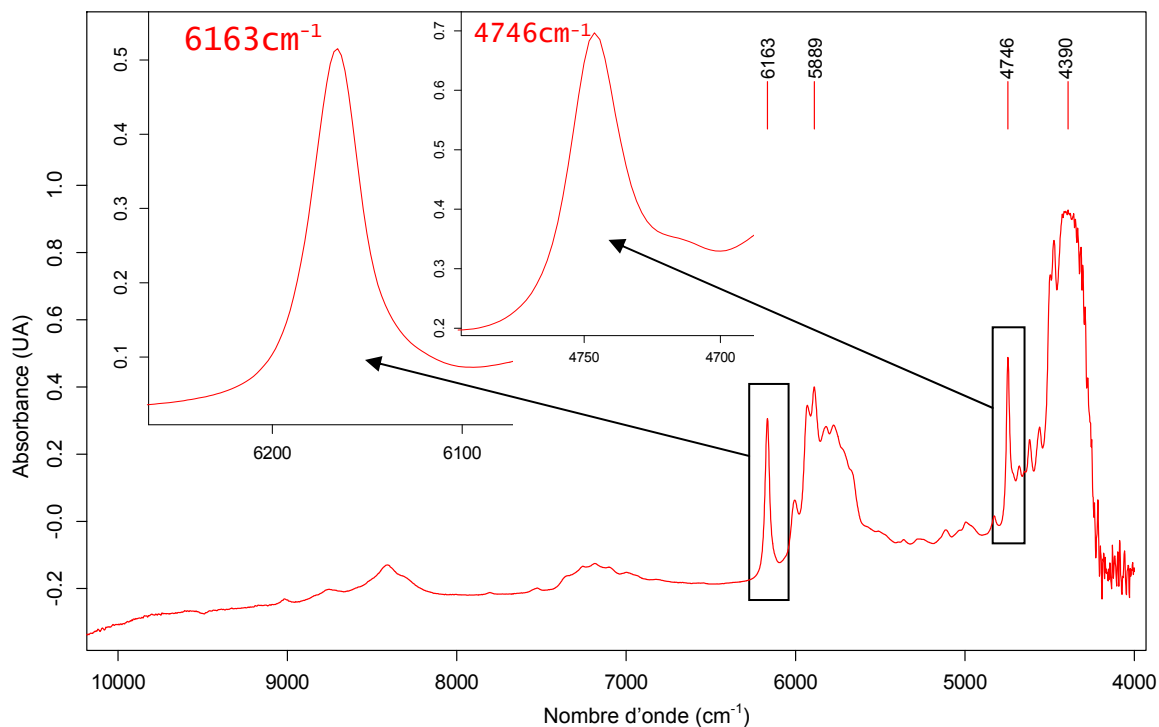


Figure 74 : Spectre NIR du méthacrylate de butyle (BMA) entre 4000 et 10000 cm^{-1} .

3.2.3. Analyses des spectres NIR

A priori, l'intégration d'un des deux pics encadré Figure 74, nous fournirait la quantité de monomère en solution. Or dans un mélange réactionnel d'ATRP, il n'y a pas que les monomères, mais au moins 5 autres constituants non négligeables. Le spectre NIR d'un mélange réactionnel effectué au cours d'une synthèse est présenté Figure 75. Deux massifs du solvant (anisole) à $6100\text{-}5500\text{cm}^{-1}$ et à $4800\text{-}4500\text{cm}^{-1}$ s'ajoutent au spectre du BMA seul, et ceux-ci sont collés aux deux pics caractéristiques des monomères que l'on avait sélectionnés pour notre suivi. Le pic qui se dégage le mieux et que nous choisissons pour titrer la quantité de monomères en solution est le pic du C-H à 6163cm^{-1} . En effet, si on regarde la contribution du solvant à 6163cm^{-1} (Figure 76a), elle est en dessous de la diagonale reliant les deux pieds de ce pic. On peut donc facilement intégrer ce pic à partir de la diagonale ou effectuer une soustraction comme décrite plus bas.

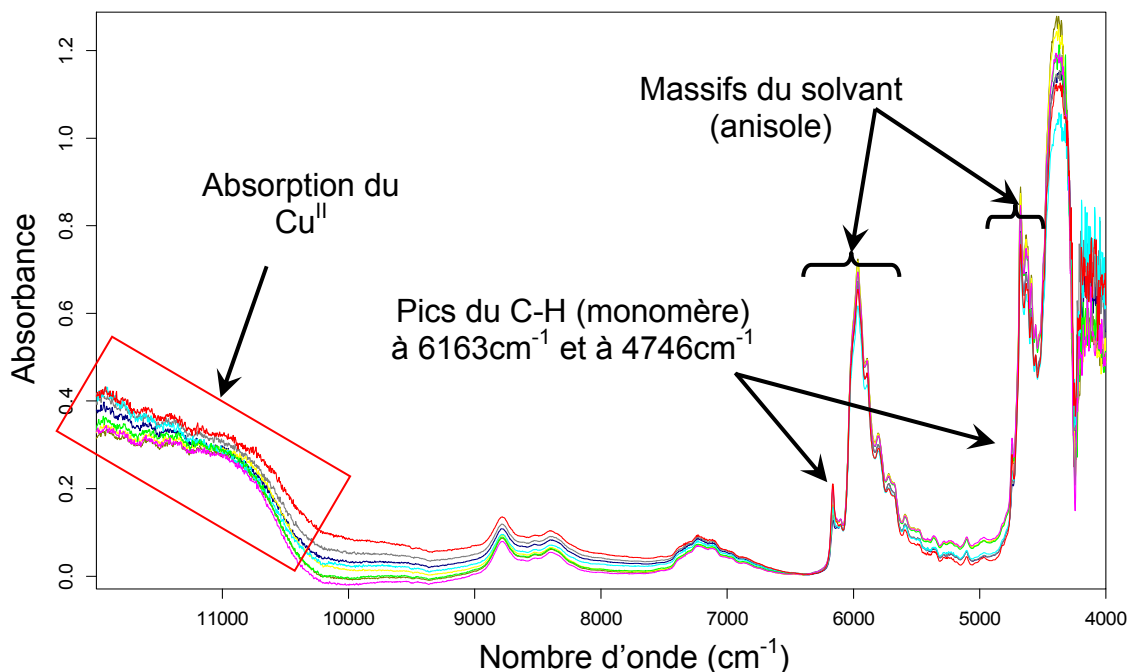


Figure 75 : Spectre NIR du milieu réactionnel lors d'une synthèse d'un copolymère de poly(BMA-co-EEMA)

Pour estimer la conversion de notre système à partir des spectres NIR, on procède en 5 étapes décrites ci-dessous.

- 1- On soustrait à nos spectres (Figure 76a) la contribution du solvant (anisole) pour obtenir les spectres de la Figure 76b. Le milieu réactionnel contient 30% de monomères, on soustrait donc aux spectres 70% du spectre de l'anisole pur (cette quantité peut varier légèrement d'une synthèse à l'autre). On obtient ainsi un pic gaussien centré sur 6163cm^{-1} avec une ligne de base à 0.
- 2- Une fois le pic symétrique obtenu, deux méthodes de quantification sont disponibles : intégrer l'aire totale du pic ou mesurer sa hauteur en partant de la ligne de base à 0. Les pics étant des gaussiennes, les deux mesures donnent des résultats proportionnels. On mesure donc la hauteur de chaque pic à partir de la ligne de base définie entre ν_{\min} et ν_{\max} comme illustré à la Figure 76b (ces bornes peuvent varier légèrement d'une synthèse à l'autre, en général $\nu_{\min}=6090\text{cm}^{-1}$ et $\nu_{\max}=6250\text{cm}^{-1}$).
- 3- La hauteur du pic mesuré étant proportionnelle à la quantité de monomère par la loi de Beer-Lambert, le rapport des hauteurs est égal au rapport des concentrations (avec $[M]_0$ la concentration initiale en monomère) :

$$\frac{[M]}{[M]_0} = \frac{h^{6163}(t)}{h^{6163}(t=0)}$$

- 4- On peut ainsi calculer le taux de conversion (quantité de monomère converti en polymère) ou conversion, par la formule suivante :

$$\text{Conv} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \frac{h^{6163}(t)}{h^{6163}(t=0)}$$

- 5- Finalement, on trace la conversion et le $\log([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour suivre l'évolution du système et pour vérifier que notre polymérisation est bien contrôlée et « vivante ».

$$\text{Log}\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = \log\left(\frac{h^{6163}(t=0)}{h^{6163}(t)}\right)$$

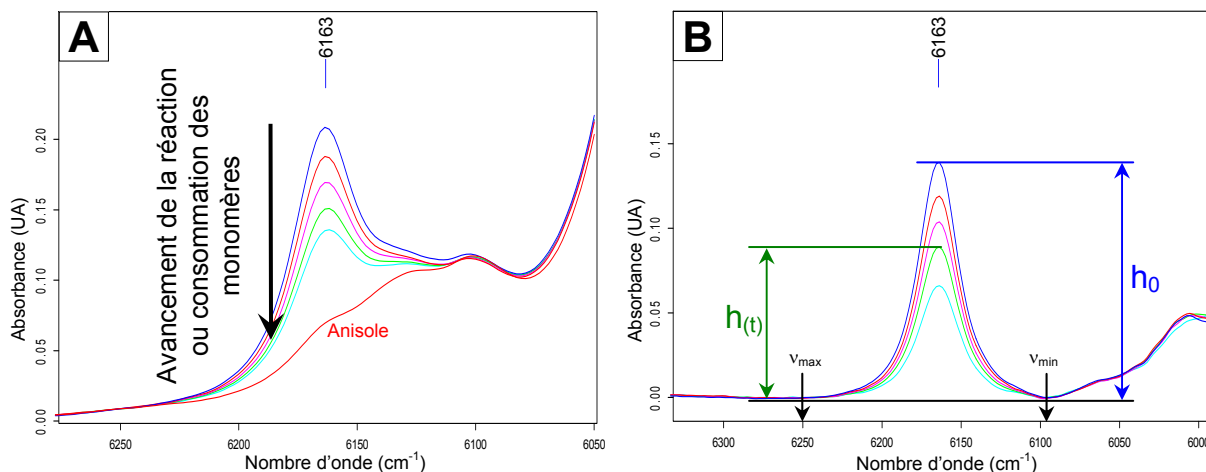


Figure 76 : Spectres NIR : A. du milieu de polymérisation obtenus durant la synthèse du copolymère $M_{58K}^{10\%}$ avec le spectre de l'anisole en rouge ; B. après soustraction de la contribution du solvant ($-0,7 \times$ spectre de l'anisole) et méthode de mesure de la hauteur des pics avec les pieds des pics définis par v_{min} et v_{max} .

Le spectromètre NIR avec un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) met environ 20s pour effectuer un spectre NIR avec 32 accumulations, un logiciel de spectroscopie IR (OPUS) associé à un tableur nous permet de soustraire, intégrer et calculer la conversion de manière automatique en quelques secondes. On peut donc sonder et connaître la conversion du milieu réactionnel avec précision toutes les minutes. Comme en ATRP, les cinétiques sont relativement lentes, nous avons choisi d'effectuer des spectres toutes les 5 ou 10 minutes.

Des exemples de courbes de suivi cinétique seront donnés dans les paragraphes suivants lors de la description des synthèses.

3.3. Mise au point de l'ATRP et protection des acides

Pour mener à bien la synthèse d'un type de polymère par ATRP, nous avons vu au chapitre 1 qu'il y avait des règles pour choisir au mieux les constituants de la polymérisation. Cependant, ces règles ne sont pas absolues, et il est nécessaire de faire des essais pour adapter les conditions et réactifs aux monomères choisis.

3.3.1. Mise au point des conditions expérimentales de l'ATRP pour la synthèse de PBMA

Dans le but d'obtenir une polymérisation bien contrôlée, nous avons synthétisé quatre homopolymères de PBMA en changeant les conditions expérimentales (amorceur, solvant, quantité de ligand et température).

Les conditions expérimentales choisies initialement sont calquées sur celles développées par Van Camp et Du Prez¹⁷³ pour la polymérisation d'un ester de l'acide méthacrylique par ATRP, mais en utilisant la technique de l'échange d'halogénure¹⁷⁴. Le Tableau 13 résume les conditions expérimentales et les résultats de ces quatre synthèses. Le protocole expérimental est détaillé en annexe pour la synthèse du $M_{24k}^{0\%};lp=1,3$.

Polymère	Conditions Opératoires						Masse molaire théorique ²	Temps de réaction	Masses molaires			Conversion IR	Conversion RMN
	Solvant	Température	Amorceur	Catalyseur	Ligand	Rapport ¹ [M]/[Am]/[Cu]/[L]			Mn	Mw	lp		
$M_{17k}^{0\%};lp=1,4$	Toluène 30wt%	50°C	MeBrPr	CuCl	PMDETA	280/1/1/3	40000	5h17	17500	24700	1,42	70,7%	48,3%
$M_{45k}^{0\%};lp=1,5$	Anisole 30wt%	50°C	EtBrIB	CuCl	PMDETA	280/1/1/3	40000	5h20	45000	68400	1,52	67,4%	64,8%
$M_{24k}^{0\%};lp=1,3$	Anisole 30wt%	50°C	EtBrIB	CuCl	PMDETA	281/1/1/2	40000	7h20	23800	30300	1,27	44,7%	43,4%
$M_{86k}^{0\%};lp=1,1$	Anisole 30wt%	20 & 50°C	EtBrIB	CuCl	PMDETA	493/1/1/2	70000	55h	85700	92700	1,08	60,8%	62,3%

Tableau 13 : Données expérimentales des synthèses par ATRP. ¹[M], [Am], [Cu] et [L]= concentrations en monomères, amorceur, CuCl et ligand; les rapports initiaux [M]/[Am]/[Cu]/[L] sont calculés en rapportant la quantité d'amorceur à 1. ²Masse molaire théorique : $M_n^{th}=[M]/[Am] \times M_{BMA}$.

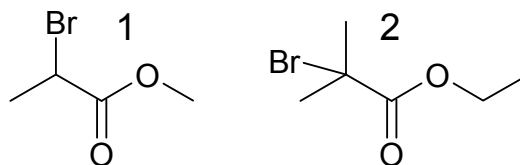
L'évolution des polymérisations est suivie grâce au système NIR in situ détaillé précédemment. De plus, des prélèvements réguliers sont effectués et analysés par RMN et GPC pour valider les mesures NIR en temps réel, pour connaître l'évolution des masses molaires et pour pouvoir comparer directement nos courbes à celles de la littérature.

La première synthèse $M_{17k}^{0\%};lp=1,4$ est effectuée dans le toluène, or les mesures faites par IR et par RMN ne concordent pas et la masse molaire évolue au cours de la synthèse comme en polymérisation radicalaire classique (PR). En effet, le toluène n'est pas un solvant assez polaire pour que le cuivre complexé par la PMDETA soit suffisamment soluble dans le milieu. Ainsi, le Cu^{2+} moins soluble que le Cu^+ ne peut donc pas contrôler la polymérisation. De plus, le Cu^{2+} se retrouve dans le milieu sous forme d'une poudre en suspension qui perturbe la sonde NIR faussant la mesure de la conversion in situ. Pour résoudre ces problèmes, nous avons remplacé le toluène par un dérivé plus polaire : l'anisole (grâce à la présence sur la molécule d'une fonction éther supplémentaire).

Finalement, pour cette première synthèse, l'évolution de la conversion (mesurée par RMN, mais non représentée) en fonction du temps est caractéristique d'une ATRP avec un amorçage lent. Donc pour augmenter la vitesse d'amorçage, on choisi d'utiliser pour la

seconde synthèse un halogénure d'alkyle tertiaire : l'éthyle 2-bromoisobutyrate (EtBrIB) plus réactif que les secondaires (Figure 77).

Figure 77 : Amorceur utilisé pour la première synthèse (¹MeBrPr) et pour les synthèses suivantes (²EtBrIB) de PBMA.



Les courbes de suivi cinétique et de l'évolution de la masse molaire avec la conversion sont présentées, pour les trois derniers PBMA, respectivement aux Figure 78 et Figure 79.

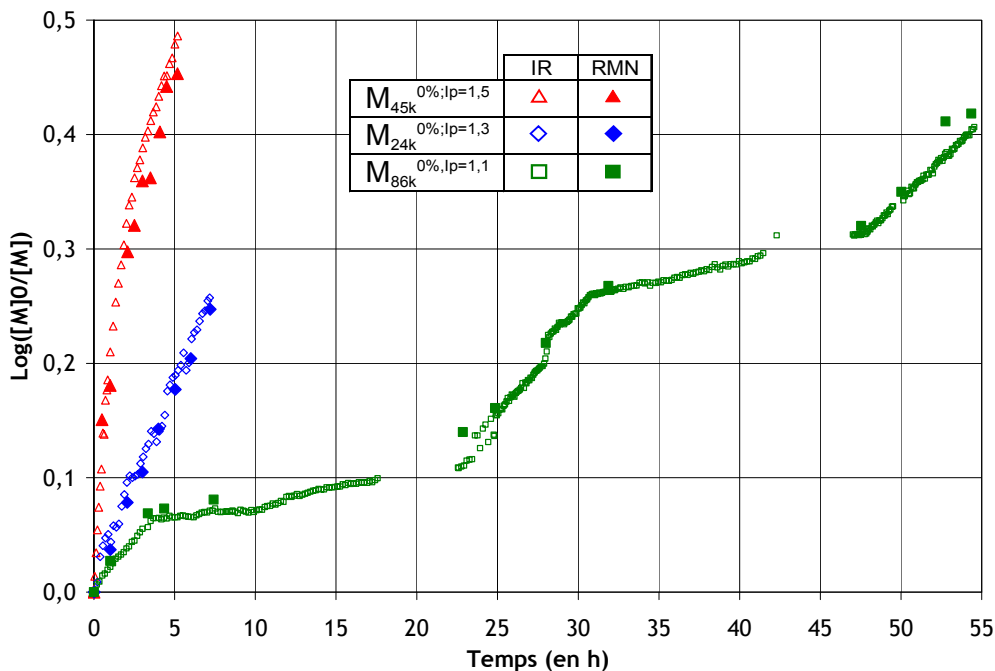


Figure 78 : Suivis cinétiques IR et RMN des synthèses de poly(BMA)

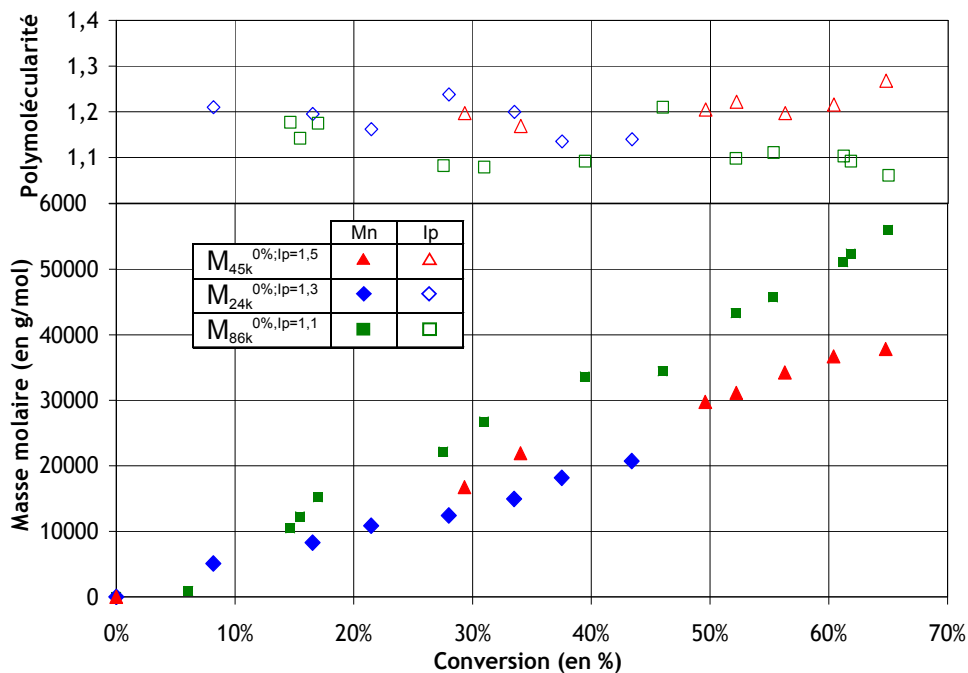


Figure 79 : Évolution de la masse molaire et de la polymolécularité en fonction de la conversion pour la synthèse des poly(BMA)

Dans l'anisole, le suivi de la seconde synthèse ($M_{45k}^{0\%};lp=1,5$, Figure 78) montre une très bonne cohérence des deux méthodes de mesure (IR et RMN). L'évolution du $\log([M]_0/[M])$ n'est pas linéaire avec le temps, ce qui traduit une consommation ralentie des monomères avec l'avancement de la réaction, et donc une diminution de la concentration en espèces actives (radicaux) en solution. Ces observations sont caractéristiques de réactions de terminaison ou d'une oxydation du catalyseur (Cu^+). De plus, la masse molaire évolue linéairement avec la conversion mais la polymolécularité tend à augmenter (Figure 79). Cette dernière augmentation est due uniquement aux réactions de terminaison. Des précautions supplémentaires ont été prises pour les synthèses suivantes afin d'éviter toute oxydation du catalyseur par exemple par entrée d'air. De plus, la quantité de ligand est réduite à deux équivalents d'un ligand tridenté, cette quantité reste suffisante pour complexer tout le catalyseur.

Lors de la synthèse suivante ($M_{24k}^{0\%};lp=1,3$), le $\log([M]_0/[M])$ évolue linéairement avec le temps (Figure 78), la masse molaire est proportionnelle à la conversion et la polymolécularité diminue pour se rapprocher de 1,1 (Figure 79). On a donc tous les éléments d'une polymérisation contrôlée.

Pour la quatrième synthèse ($M_{87k}^{0\%};lp=1,1$), une masse molaire plus élevée est visée, ce qui permet de réduire la quantité de chaînes actives dans le milieu et les réactions de terminaisons (lp plus faible). Des essais de cinétiques ont été effectués lors de cette synthèse en modifiant la température du milieu, ils seront analysés au paragraphe suivant.

Grace au suivi cinétique in situ, on a pu identifier rapidement les conditions optimales de polymérisation. En jouant sur la polarité du milieu, la réactivité de l'amorceur et les conditions opératoires, on a réussi à mettre au point efficacement une méthode de synthèse fournissant des polymères bien définis avec des masses molaires contrôlées.

3.3.2. Cinétique d'ATRP

Nous étudions la cinétique de la polymérisation du BMA par ATRP à différentes température durant une même synthèse. Cela nous permet de voir comment évoluent les constantes de polymérisation avec la température et comment le système réagit à un refroidissement rapide.

Lors de la synthèse du $M_{86k}^{0\%};lp=1,08$, nous avons fait varier la température entre 50 et 20°C, la courbe de suivi cinétique par NIR avec la température est présentée à la Figure 80.

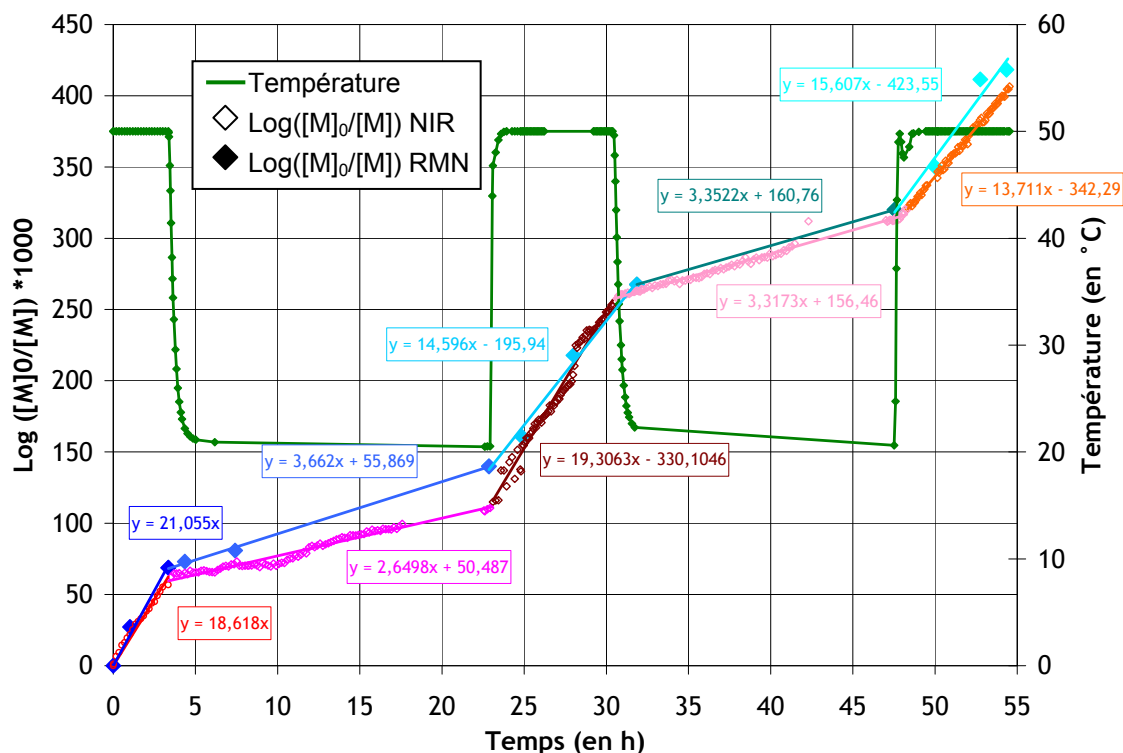


Figure 80 : Cinétique de réaction en fonction de la température pour la synthèse du copolymère $M_{86k}^{0\%,lp=1,08}$.

Au cours de la polymérisation, on a effectué 4 changements de température (courbe verte, Figure 80) selon la procédure thermique suivante : $50^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C}$. Le $\text{Log}([M]_0/[M])$ (Figure 80) présente des changements de pente qui se corrént directement avec les variations de température imposées au système. On observe deux pentes caractéristiques des deux cinétiques à 20 et 50°C , la pente la plus forte correspondant à la température la plus élevée.

A partir de la Figure 80, on peut estimer les constantes de polymérisation pour voir si la cinétique dépend uniquement de la température et pas de l'histoire thermique.

En considérant une cinétique du 1^{er} ordre par rapport aux monomères, on obtient les expressions suivantes de la vitesse de polymérisation (R_p) et du $\text{log}([M]_0/[M])$ en fonction de la constante de polymérisation (k_p), de la concentration en monomères ($[M]$), de la concentration en espèces actives ($[P_n^*]$) et du temps (t) :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [P_n^*] \quad \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p \cdot [P_n^*] \cdot t$$

Ensuite, en supposant la concentration en radicaux réactifs ($[P_n^*]$) constante durant la polymérisation, on obtient l'expression suivante du $\text{log}([M]_0/[M])$.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p^{app} \cdot t \quad \text{avec} \quad k_p^{app} = k_p \cdot [P_n^*]$$

On calcule ainsi la constante apparente de réaction (k_p^{app}), en mesurant la pente du $\text{log}([M]_0/[M])$ sur le graphe de suivi cinétique (Figure 80). Les constantes de polymérisation sont regroupées dans le Tableau 14.

Température (en °C)	50°C	20°C	50°C	20°C	50°C
k_p^{app} ($\times 10^{-3} \cdot h^{-1}$) NIR	18,6	2,6	19,3	3,3	13,7
k_p^{app} ($\times 10^{-3} \cdot h^{-1}$) RMN	21,1	3,7	14,6	3,4	15,6
k_p^{app} ($\times 10^{-3} \cdot h^{-1}$) moyenne	19,8	3,2	17,0	3,3	14,7

Tableau 14 : Estimation des constantes apparentes de polymérisation du $M_{86k}^{0\%}; p=1,1$ en fonction de la température.

La constante de polymérisation à 50°C diminue après chaque changement de température à 20°C alors que celle à 20°C reste inchangée. Ce ralentissement de la cinétique s'explique par une diminution de la concentration en espèces réactives ($[P_n^*]$) aux cours des refroidissements. Les réactions de terminaisons sont à exclure étant donné que la polymolécularité reste faible durant toute la synthèse. La diminution de $[P_n^*]$ peut être due à une diminution de la concentration de Cu^I en solution : par oxydation ou précipitation à basse température.

La modification de la température durant la synthèse d'un polymère par ATRP n'a pas d'influence sur le contrôle de la réaction. On observe juste un léger ralentissement de la cinétique à haute température après refroidissement. Ces changements de température peuvent être utiles pour commencer une polymérisation à basse température et ainsi limiter les réactions de terminaisons à l'amorçage, et pour accélérer la cinétique en fin de réaction en augmentant la température.

3.3.3. Protection de l'acide

Nous voulons synthétiser des copolymères de BMA et de MA, cependant, nous avons vu dans le chapitre 1 que l'ATRP est incompatible avec les monomères acides. En effet, les acides carboxyliques peuvent protonner les ligands aminés utilisés empêchant la bonne solubilité du catalyseur. D'autre part, sous forme de carboxylate, ils peuvent complexer les espèces de cuivre les rendant alors inefficaces pour catalyser l'ATRP.

Nous avons donc choisi d'utiliser un ester de l'acide méthacrylique pour les polymérisations. Pour faciliter l'obtention du polymère réactif (avec fonctions acides), il est nécessaire d'utiliser un ester facilement déprotégeable et si possible disponible commercialement ou facile à synthétiser. Le méthacrylate de ter-butyle est disponible commercialement mais nécessite une hydrolyse par un acide fort. Notre choix s'est donc porté vers un ester activé par un éther : le méthacrylate de 1-éthoxyéthyle¹⁷³ (EEMA), facilement déprotégeable par chauffage à 160°C. Ce monomère n'est pas disponible commercialement mais sa synthèse est aisée.

La synthèse du EEMA (Figure 81) se fait en une étape : l'estérification de l'acide méthacrylique par l'éthyle vinyle éther (EVE) catalysée par l'acide orthophosphorique (H_3PO_4). La réaction est conduite sans solvant avec un excès d'EVE pour faciliter l'estérification.

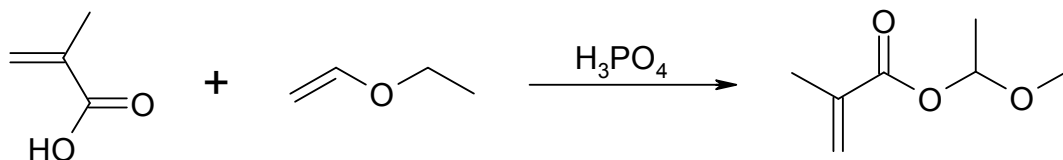


Figure 81 : Réaction entre l'acide méthacrylique (MA) et l'éthyle vinyle éther (EVE) conduisant au monomère de méthacrylate de 1-éthoxyéthyle.

Le protocole expérimental de la synthèse du EEMA et les analyses sont détaillées en annexe.

Le suivi de la réaction est difficile à réaliser par chromatographie sur couche mince (CCM) car l'EVE est très volatile ($T_{eb}=36^{\circ}C$), il s'évapore durant la chromatographie faussant ainsi son estimation. Toutefois, la spectroscopie infrarouge dans une cellule liquide fermée permet de résoudre ce problème. De plus, il existe dans l'IR des pics caractéristiques (Figure 82) de chaque espèce présente dans le milieu : $1617cm^{-1}$ pic du C=C de l'EVE, $1696cm^{-1}$ pic du C=O du MA et $1711cm^{-1}$ pic du C=O de l'ester formée (EEMA). Il suffit donc d'effectuer un spectre IR d'un prélèvement du milieu réactionnel pour suivre la disparition des pics des réactifs comme illustré à la Figure 82.

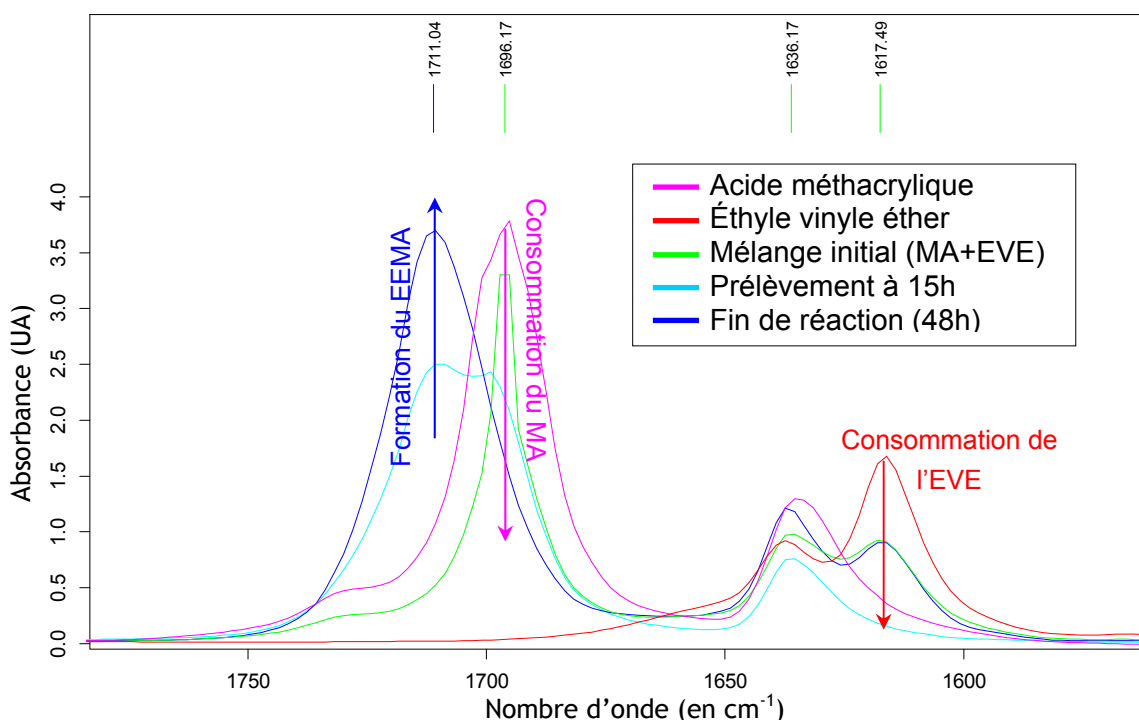


Figure 82 : Spectres IR entre $1550cm^{-1}$ et $1800cm^{-1}$ du suivi de la réaction d'estérification de l'acide méthacrylique.

La réaction est arrêtée lorsque tout l'acide méthacrylique en défaut a été consommé (spectre bleu foncé).

Remarque :

Au bout de 15h (Spectre bleu turquoise Figure 82), on a la même quantité d'ester que d'acide dans le milieu, on a donc déjà consommé beaucoup du MA initial. Cependant, le pic de l'EVE à 1617cm^{-1} a disparu. En effet, une partie de l'EVE a été consommée pour l'estérification, et l'autre partie s'est évaporée à cause d'un flux d'azote trop important (L'EVE très volatile est entraîné par l'azote, $T_{\text{éb}}(\text{EVE})=36^\circ\text{C}$). Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un supplément d'EVE (1 équivalent) dans le milieu pour terminer la réaction.

3.4. Synthèse de copolymère monobloc

Avant de synthétiser des copolymères avec des architectures à bloc, on s'est intéressé à des copolymères statistiques de méthacrylate de butyle et d'acide méthacrylique. Nous avons donc synthétisé des copolymères en faisant varier la quantité d'acide méthacrylique sur la chaîne, la masse molaire et la polymolécularité des chaînes. Pour ce dernier point, il nous a fallu changer de méthode de synthèse pour modifier la largeur des distributions de masses molaires : I_p faible ($<1,3$) par ATRP, I_p élevé (≈ 2) par radicalaire classique. Nous développerons donc la synthèse de ces copolymères monoblocs en trois parties, en fonction de la voie de synthèse : d'abord la polymérisation radicalaire classique (PR), la plus simple à mettre en œuvre, puis l'ATRP, et finalement une variante de cette dernière, un essai d'AGET-ATRP.

3.4.1. Radicalaire conventionnelle

Dans cette partie, notre but est de synthétiser le plus simplement possible trois polymères par PR pour nous servir de référence par rapport aux synthèses suivantes par ATRP. Un homopolymère de BMA, un copolymère avec 10mol% de MA et un dernier copolymère identique au précédent mais utilisant le MA protégé (EEMA) sont donc synthétisés.

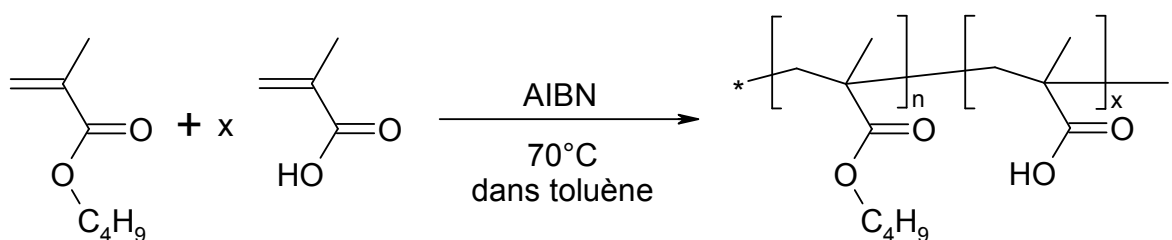


Figure 83 : Schéma de synthèse de la polymérisation radicalaire classique, $x=0$ ou 10mol%.

Les protocoles expérimentaux et les analyses des synthèses des $M_{115k}^{0\% ; I_p=1,9}$, $M_{103k}^{10\% ; I_p=2,3}$ et $M_{91k}^{10\% ; I_p=1,8}$ sont détaillés en annexe. Les conditions opératoires et les résultats de ces trois synthèses sont résumés dans le Tableau 15.

Données de synthèse			Masses molaires				Composition	
Nom	Mode Opérateur	Temps de réaction	Rapport [M]/[AIBN]	Mn	Mw	Ip	Rendement	taux d'acide (RMN)
M _{115k} ^{0%;Ip=1,9}	AIBN 0,2%, 70°C, 50wt% ds toluène	2h00	498	115000	221000	1,93	49,7%	0%
M _{103k} ^{10%;Ip=2,3}	AIBN 0,2%, 70°C, 30wt% ds cyclohexanone	1h50	381	103000	240000	2,33	32,6%	9,3%
M _{91k} ^{10%;Ip=1,8}	AIBN 0,25%, 80°C, 30wt% ds cyclohexanone	2h00	401	90800	163000	1,80	55,2%	11,5%

Tableau 15 : Résumé des polymères synthétisés par PR avec 0, 10% de MA et 10% de EEMA.

En modifiant, les conditions expérimentales : co-monomères et solvant, on modifie le temps de demi-vie de l'AIBN et des chaînes en croissance, ce qui modifie la masse molaire du copolymère final. La Figure 84 montre les distributions de masses molaires des 3 copolymères synthétisés par PR.

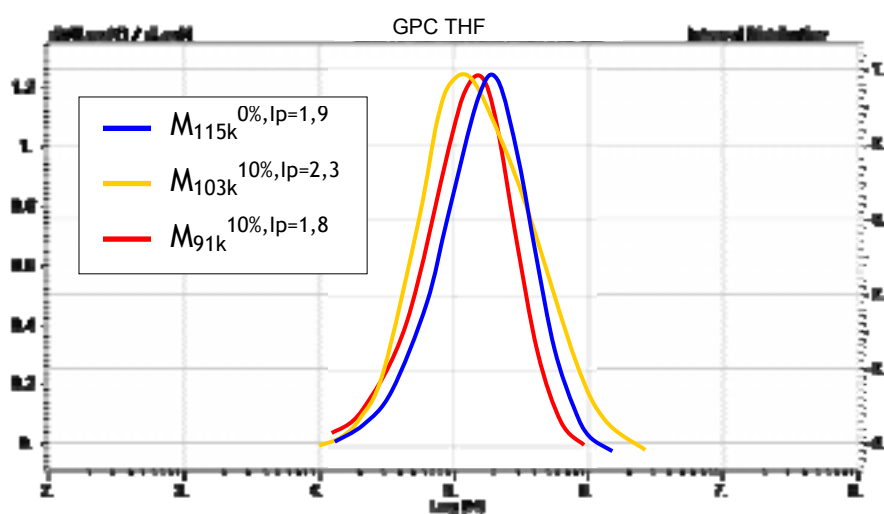


Figure 84 : Superposition des distributions de masses molaires des copolymères synthétisés par PR.

En PR, les chaînes sont formées les unes après les autres, donc si les rapports de réactivité sont trop différents, il y a une dérive de composition des chaînes polymérisées entre le début et la fin de la synthèse. Nous pouvons estimer l'évolution de la composition des chaînes de copolymères de BMA et MA au cours d'une synthèse en prenant les rapports de réactivité disponible dans la littérature¹⁷⁰. Les rapports de réactivité des monomères BMA (M_1) et MA (M_2) sont les suivants :

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = 1,150^{175} \text{ ou } 1,260^{176}$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = 0,730^{175} \text{ ou } 0,800^{176}$$

Les coefficients suivis de la référence 175 correspondent aux conditions expérimentales utilisées lors de nos synthèses. Dans tous les cas, $r_1 > 1 > r_2$, le monomère de BMA préfère réagir avec lui-même plutôt qu'avec le MA. Qualitativement lors de la polymérisation, les premières chaînes formées sont moins riches en acide que le milieu de polymérisation, et les dernières chaînes (conversion proche de 100%) sont très riches en MA.

Estimation de la composition du polymère formé au début de la polymérisation :

$$\frac{[BMA]_{poly}^0}{[MA]_{poly}^0} = \frac{[BMA].([BMA]r_1 + [MA])}{[MA].([MA]r_2 + [BMA])} = \frac{0,9 \times (0,9 \times 1,15 + 0,1)}{0,1 \times (0,1 \times 0,730 + 0,9)} = 10,49$$

$$\text{Et donc } [MA]_{poly}^0 = \frac{1}{1 + \frac{[BMA]_{poly}}{[MA]_{poly}}} = \frac{1}{1 + 10,49} = 8,7\%$$

Au début de la synthèse, les copolymères formés contiennent 8,7% de MA. On calcule ensuite la quantité de MA incorporé dans les chaînes de polymère formées en fonction de la conversion. L'évolution des concentrations en EEMA au cours de la synthèse est présentée à la Figure 85.

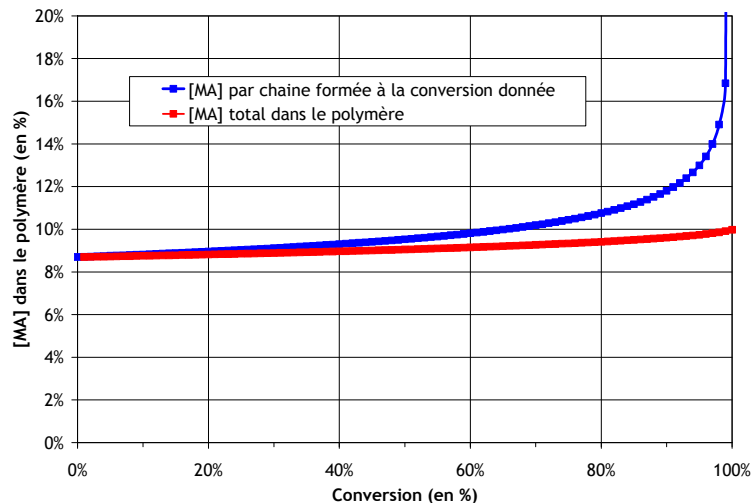


Figure 85 : Calcul théorique du taux d'acide incorporé dans chaque chaîne (bleu) en fonction de la conversion et de la composition en MA du copolymère fini pour une conversion donnée (rouge) lors de la polymérisation radicalaire d'un mélange de BMA et MA (90/10 mol/mol).

La Figure 85 montre une dérive notable de composition pour les chaînes formées au-delà de 80% de conversion : les chaînes de copolymères formées initialement ont une composition d'environ 9% en MA, alors que la composition des chaînes formées à 99% de conversion est supérieure à 20% en MA.

Nos synthèses par PR sont menées de manière à ce que la conversion finale ne dépasse pas 60% (Tableau 15). La composition des chaînes de nos copolymères varie donc peu au cours de la synthèse (de 9 à 11%) et la composition globale en MA est proche de 9%. Pour le copolymère $M_{103k}^{10\% ; ip=2,3}$, la composition finale mesurés par RMN à 32,6% de conversion est de 9,3% de MA (Tableau 15), ce qui est très proche des 8,9% estimé par le calcul théorique. Le troisième copolymère synthétisé en utilisant le MA protégé (EEMA), doit avoir une composition plus proche de la concentration initiale en EEMA du milieu car les structures des monomères sont très similaires. Les rapports de réactivités ne sont pas disponibles, mais on suppose $r_1 \sim r_2 \sim 1$. La composition mesurée par RMN est de 11,5% d'EEMA, ce qui est légèrement plus élevé que la composition initiale du milieu réactionnel. Une détermination de ces rapports est faite grâce à un suivi de composition lors d'une synthèse par ATRP au paragraphe 3.4.2.2.

La polymérisation radicalaire classique est une très bonne méthode de synthèse de copolymères avec de l'acide méthacrylique, car elle est très facile à mettre en œuvre, rapide, et ne nécessite pas de réaction antérieure de protection de l'acide. De plus, elle permet d'obtenir des masses molaires et des polymolécularités élevées.

3.4.2. Par ATRP directe

Pour éviter les inconvénients de la PR (masse molaire peu contrôlée, polymolécularité élevée et dérive de composition) et pour pouvoir facilement comparer les copolymères monoblocs aux autres architectures, nous avons synthétisé des poly(BMA-co-MA) par ATRP. Nous avons visé différents taux de MA (de 2,5% à 10%) et des masses molaires élevées (70000 g/mol).

La synthèse de ces copolymères est conduite selon le protocole de synthèse avec suivi NIR in-situ, mis au point pour les homopolymères de PBMA (paragraphe 3.3.1), et en utilisant le MA sous forme protégé (EEMA). Cela implique d'effectuer une étape ultérieure de déprotection des copolymères pour obtenir le poly(BMA-co-MA) souhaité. Les conditions opératoires ainsi que les résultats de synthèse des trois copolymères sont résumés dans le Tableau 16. Les protocoles expérimentaux et les analyses sont détaillés en annexe.

Noms des polymères	Rapports $[M_1]/[M_2]/[I]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]$	Masse molaire théorique ¹	Temps de réaction	Conversion IR	Conversion RMN	Masses molaires ²			Efficacité d'amorçage
						Mn	Mw	Ip	
$M_{72k}^{2,5\%;Ip=1,1}$	479/12/1/1/0,2/2,4	70000	47h	62,7%	61,9%	72200	80000	1,11	60%
$M_{72k}^{5\%;Ip=1,1}$	467/25/1/1/0,2/2,4	70000	46h	59,4%	62,6%	71900	77800	1,08	60,0%
$M_{58k}^{10\%;Ip=1,1}$	437/49/1/1/0,2/2,4	70000	17h	53,4%	54,1%	58300	66300	1,14	65%

Tableau 16 : Caractéristiques des copolymères poly(BMA-co-EEMA) synthétisés par ATRP. ¹masse molaire théorique : $M_n^{th} = [M]/[Am] \times M_{monomères}$. ²masses molaires mesurées par GPC dans le THF avec une calibration universelle.

Les suivis cinétiques et l'évolution des masses molaires mesurées durant les synthèses de ces copolymères sont présentées respectivement à la Figure 86 et Figure 87.

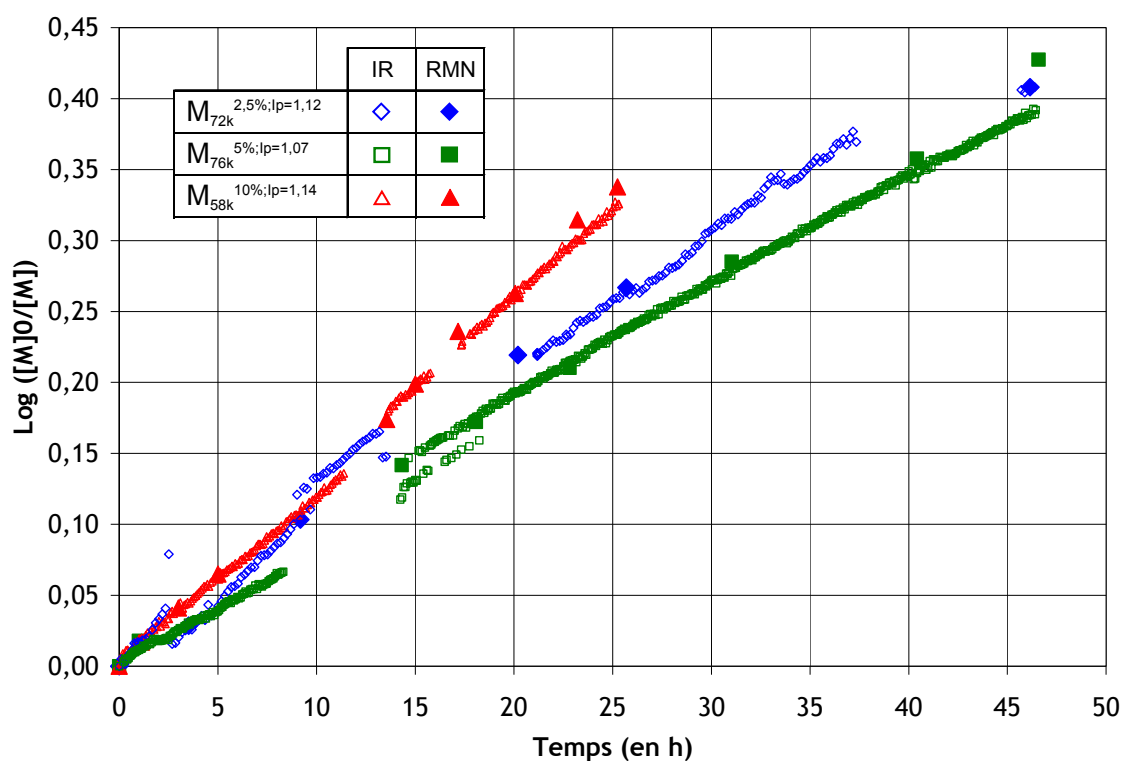


Figure 86 : Évolution du $\log([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour les synthèses par ATRP des poly(BMA-co-EEMA).

Les suivis cinétiques (Figure 86) montrent un très bon accord entre les deux méthodes de suivi NIR (symboles creux) et RMN (symboles pleins), confirmant l'efficacité de la méthode de suivi in situ NIR mise au point précédemment.

Pour ces synthèses, le $\log([M]_0/[M])$ évolue linéairement avec le temps quelque soit le taux de EEMA utilisé. Ceci prouve que la cinétique de la réaction est du 1^{er} ordre envers les deux monomères et qu'on n'a pas de réactions de terminaison ou de consommation du catalyseur.

Les cinétiques des réactions (pente du $\log([M]_0/[M])$ en fonction du temps, Figure 86) sont différentes pour chaque synthèse. Or la cinétique de polymérisation dépend du rapport Cu^I/Cu^{II} et ce rapport peut varier d'une synthèse à l'autre, car le Cu^I utilisé s'oxyde facilement à l'air. Par exemple, si une partie du Cu^I pesé s'oxyde en Cu^{II} lors de l'introduction dans le réacteur, le rapport Cu^I/Cu^{II} diminue et la cinétique de polymérisation est ralentie.

L'utilisation de Cu^I en poudre pose ainsi deux problèmes pratiques : tout d'abord la poudre est difficile à introduire dans notre réacteur, et celle-ci s'oxyde facilement au contact de l'air pendant le broyage et l'introduction. Nous avons donc essayé une variante de l'ATRP qui consiste à utiliser du Cu^{II} associé à un réducteur¹⁷⁷ liquide pour former in situ le Cu^I . Ce point est développé au paragraphe 3.4.3.

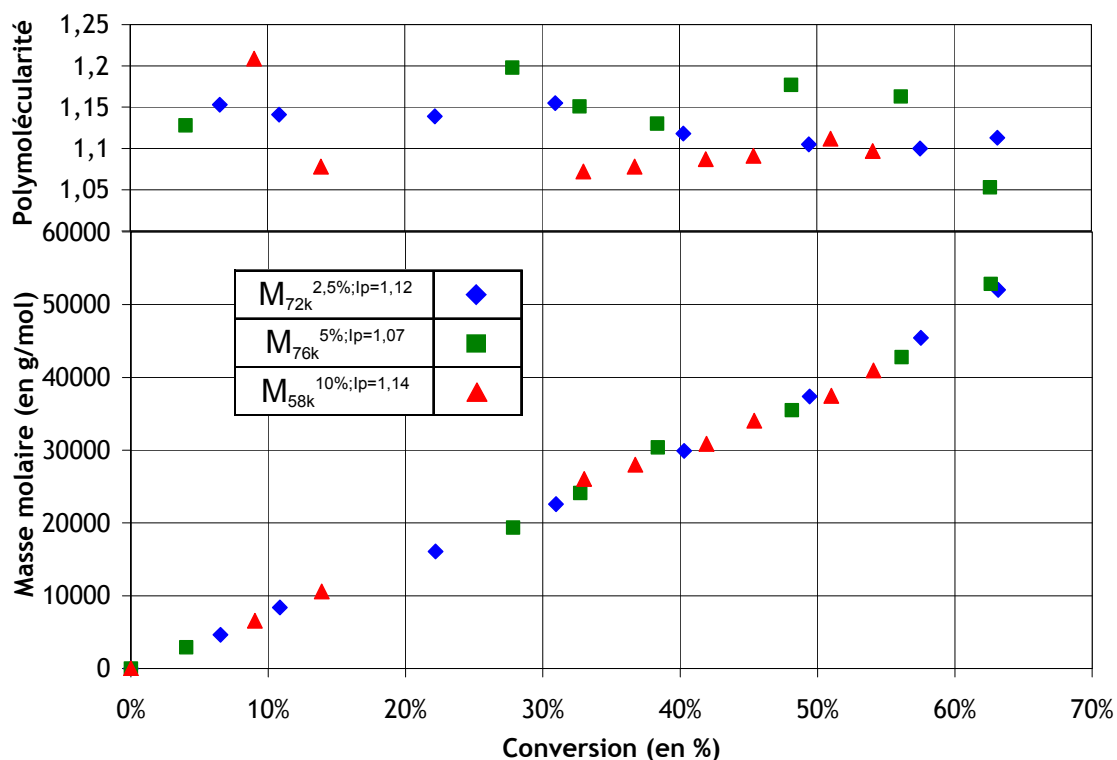


Figure 87 : Évolution de la masse molaire et de la polymolécularité en fonction de la conversion pour la synthèse par ATRP des poly(BMA-co-EEMA).

La masse molaire de ces trois synthèses évolue linéairement avec la conversion et la polymolécularité décroît autour de 1,1 (Figure 87). Cela confirme l'absence de réaction de terminaison. En première approximation, il apparaît que tous les points s'alignent sur une même droite, ce qui semble être logique puisque les mêmes rapports $[M]/[Am]$ ont été utilisés et que la même M_n (70000g/mol) était visée. Cependant, plus en détail, on a un faisceau de droites dont les pentes sont proportionnelles aux efficacités d'amorçage variant entre 60 et 65%.

3.4.2.1. Efficacité d'amorçage

Pour connaître la masse molaire lors de nos polymérisations à partir de la conversion mesurée par NIR, il nous faut connaître la quantité de chaînes en croissance. Or, connaissant la quantité d'amorceur introduit, il nous faut déterminer la proportion d'amorceur qui engendre des chaînes polymères : c'est ce qu'on appelle l'efficacité d'amorçage.

La détermination d'une efficacité moyenne pour notre système d'ATRP nous permettrait de connaître en temps réel la masse molaire des chaînes en croissance. Ce qui est utile pour la synthèse d'architectures à blocs. Nous avons donc calculé les efficacités (Tableau 17) pour les trois précédentes synthèses de copolymères et pour le $M_{86k}^{0\%;lp=1,1}$ (paragraphe 3.3.2).

Noms des polymères	Conversion moyenne finale (RMN et IR)	Masses molaires théoriques		Masses molaires mesurées ³			Efficacité d'amorçage ⁶		
		100% conversion ¹	conversion finale ²	Finale	Premier prélèvement ⁴	Par regression lineaire ⁵	Initiale	Regression lineaire	Finale
M _{86k} ^{0%;lp=1,08}	61,5%	70105	43138	85700	7793 (6,1%)	127884	54,6%	54,8%	50,3%
M _{72k} ^{2,5%;lp=1,12}	62,3%	70012	43610	72200	6062 (6,5%)	114725	75,3%	61,0%	60,4%
M _{76k} ^{5%;lp=1,07}	61,0%	70362	42943	71900	26882 (27,8%)	116444	72,9%	60,4%	59,7%
M _{58k} ^{10%;lp=1,14}	53,7%	69893	37557	58300	9477 (9,0%)	107849	66,6%	64,8%	64,4%

Tableau 17 : Évaluation de l'efficacité d'amorçage pour les synthèses des poly(BMA-co-EEMA). ¹Masses molaires théorique : $M_n^{th} = [M]/[Am] \times M_{monomères}$. ²Masses molaires théorique à la conversion finale : $M_n^{th,conv} = M_n^{th} \times Conv$. ³Masse molaires mesurées par GPC dans le THF avec calibration universelle. ⁴Masse molaire du premier prélèvement et sa conversion. ⁵Masses molaires estimées par régression linéaire pour 100% de conversion à partir des courbes $M_n = f(conv)$ (Figure 79 et Figure 87). ⁶Efficacités d'amorçage calculées en faisant le rapport de la masse molaire théorique sur la masse molaire réelle mesurée.

Les efficacités d'amorçage ont été déterminées par la formule suivante :

$$Eff_{amorçage} = \frac{M_n^{mesurée}}{M_n^{th,conv}} = \frac{M_n^{mesurée}}{M_n^{th} \times Conversion} = \frac{M_n^{mesurée}}{[M]/[Am] \times M_{monomères} \times Conversion}$$

Les différences entre les trois efficacités calculées proviennent de la méthode utilisée pour déterminer la masse molaire expérimentale. Étudions les avantages et inconvénients de chacune de ces méthodes :

- Initiale : l'efficacité d'amorçage est calculée à partir de la masse molaire et de la conversion du premier prélèvement. En prenant la masse molaire très tôt dans la synthèse, on s'affranchit des terminaisons ou transferts qui pourraient avoir lieu en fin de réaction. Cependant la masse molaire de ce premier prélèvement est difficile à mesurer par GPC car trop faible, ce qui ajoute une incertitude supplémentaire au calcul. Des variations importantes sont observées avec ce calcul.
- Régression linéaire : le calcul est effectué en estimant par régression linéaire sur la courbe $M_n = f(conv)$ la masse molaire expérimentale pour une conversion de 100%. Cette méthode nous permet de tenir compte de toutes les mesures de masses molaires effectuées durant une synthèse, et donc d'éviter les erreurs possibles sur une seule mesure.
- Finale : Le calcul est effectué à partir de la masse molaire et de la conversion en fin de réaction. La masse molaire est mesurée sur un polymère précipité, ce qui évite les erreurs dues au traitement des prélèvements. De plus la masse molaire est plus élevée donc plus facilement mesurable par GPC. Cependant, les courtes chaînes (issues des terminaisons au départ) ne sont pas prises en compte par cette méthode à cause de la précipitation. L'efficacité est donc sous estimée par cette méthode.

Lors de ces 4 synthèses, les efficacités d'amorçage sont faible : entre 55 et 65%, ce qui est en dessous des valeurs habituelles pour des synthèses par ATRP^{174,182,178}. Les distributions de masses molaires étant très étroites et sans trainée aux faible masses. Les terminaisons

responsables de cette faible efficacité se produisent donc au début de la réaction par recombinaison des amorceurs ou extinction des radicaux par des éléments extérieurs.

De plus, l'efficacité d'amorçage des trois copolymères est supérieure à celle du $M_{86k}^{0\%}$: de 55 à 60-65%. On peut attribuer cette augmentation à l'ajout de Cu^{II} en début de synthèse pour les trois copolymères, ce qui permet de réduire les recombinaisons d'amorceurs au début des polymérisations.

3.4.2.2. Copolymérisation

La concentration en EEMA dans le milieu de polymérisation ainsi que la quantité de EEMA dans le polymère formé sont mesurés par RMN et présentés à la Figure 88.

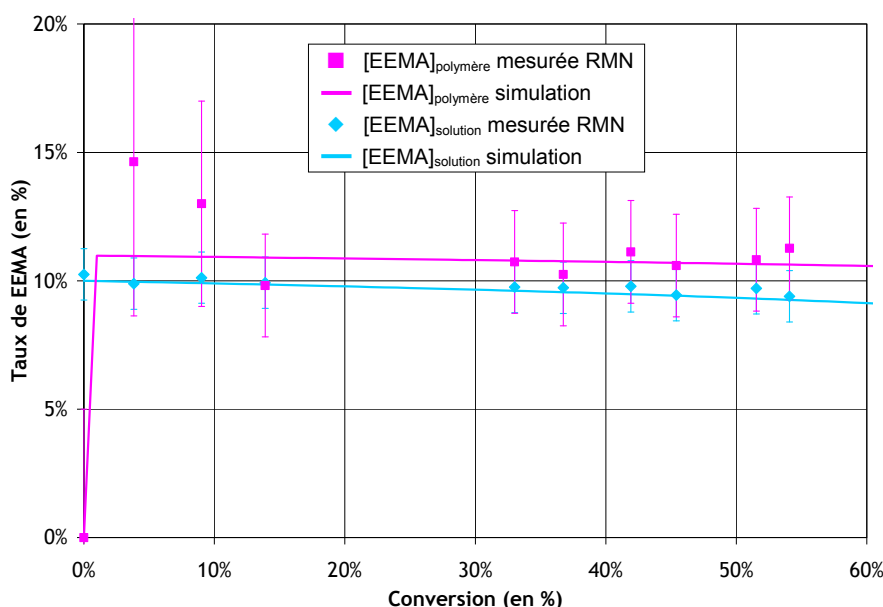


Figure 88 : Évolution de la concentration en EEMA en solution et dans le polymère formé en fonction de la conversion.

→ Rapport de réactivité utilisés pour la simulation : monomères BMA (M_1) et EEMA (M_2) sont les suivants :

$$r_{BMA/EEMA} = k_{BMA/BMA} / k_{BMA/EEMA} = 0,9$$

$$r_{EEMA/BMA} = k_{EEMA/EEMA} / k_{EEMA/BMA} = 1,1$$

→ Taux de EEMA légèrement supérieur

→ A comparer avec la RMN du polymère précipité

3.4.3. Tentative de synthèse par AGET-ATRP

Étant donné les variations de cinétique dues à l'utilisation de Cu^I en poudre, nous avons testé une variante de l'ATRP qui n'utilise pas de Cu^I . Cette technique s'appelle AGET-

ATRP¹⁷⁷, et utilise un réducteur pour former le catalyseur directement dans le milieu de polymérisation. Pour cela on a choisit un complexe de 2-éthyle hexanoate d'étain II ($\text{Sn}^{2+}(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCOO}^-)_2$) pour réduire le Cu^{II} en Cu^{I} à l'abri de l'air (Figure 89). Le complexe d'étain est peu sensible à l'air et liquide, donc facilement manipulable. De ce fait, on contrôle mieux la quantité de catalyseur présent en solution.

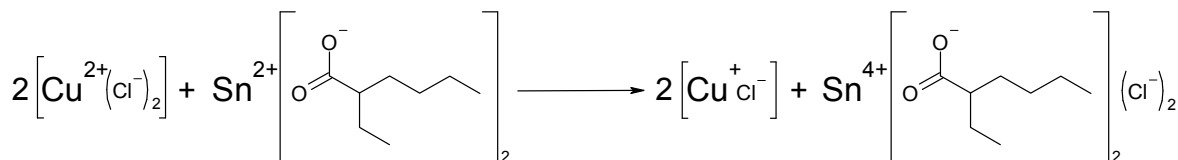


Figure 89 : Réduction du Cu^{II} en Cu^{I} par le complexe de Sn^{II} .

L'ensemble des détails de la synthèse : protocole, courbes cinétiques, distributions de masses molaires sont décrits en annexe, nous nous intéresserons ici uniquement aux résultats (Tableau 18) et conclusions.

Polymère	Masses molaires finales			Efficacité d'amorçage	
	Mn	Mw	Ip	/Mn initiale	/Mn finale
$\text{M}_{42k}^{10\% ; Ip=1,7}$	42000	74100	1,76	53,8%	76,3%

Tableau 18 : Caractéristiques du copolymère $\text{M}_{42k}^{10\% ; Ip=1,7}$ synthétisé par AGET-ATRP.

Lors de cette synthèse, le milieu de polymérisation devient légèrement trouble provoquant une atténuation globale des spectres NIR en raison de la diffusion d'une partie du signal. Ce problème peut-être résolu par une normalisation des spectres pour obtenir la conversion instantanée.

D'autre part, la polymolécularité est élevée pour une synthèse par ATRP, ceci provient de l'introduction d'un équivalent de réducteur pour un équivalent de Cu^{II} au lieu de 0,5 pour 1. Ainsi, après la formation du Cu^{I} en début de synthèse, il reste 0,5 équivalent de Sn^{2+} en solution qui va réduire le Cu^{II} du milieu empêchant ainsi le contrôle de la réaction par ce dernier.

Cette tentative a permis d'obtenir un copolymère monobloc avec une polymolécularité intermédiaire entre la PR (non contrôlée) et l'ATRP (bien contrôlée) qui nous permettra d'évaluer l'impact de l'Ip sur les propriétés des futurs matériaux. En utilisant une stœchiométrie de 1/2 de $\text{Sn}^{2+}/\text{Cu}^{\text{II}}$, cette méthode permettrait d'obtenir des copolymères bien contrôlés comme en ATRP classique, tout en travaillant avec des précurseurs du catalyseur plus facile à manipuler que le Cu^{I} .

L'ATRP classique étant au point et permettant la synthèse de copolymères bien contrôlés, elle sera conservée pour la conception d'architectures à bloc en dépit de sa faible efficacité d'amorçage dans nos conditions d'utilisation.

3.5. Synthèse de copolymères dibloc

Les copolymères diblocs sont constitués d'un bloc non réactif de pur BMA lié à un second bloc contenant x pourcents de monomère d'acide méthacrylique protégé (EEMA). L'ATRP nous permet de faire varier les longueurs respectives des deux blocs et le pourcentage d'EEMA tout en contrôlant très bien la masse molaire et la polymolécularité. Pour la synthèse de ces copolymères, nous avons conservé l'ATRP classique mais en testant deux méthodes : avec et sans purification du premier bloc. Dans une première partie, nous décrirons la synthèse d'un dibloc en deux étapes : cela consiste en la synthèse et la purification d'un premier bloc non réactif qu'on utilise ensuite comme macro amorceur pour démarrer la polymérisation du second bloc contenant les monomères acides. La méthode en une seule étape sera décrite dans une seconde partie : elle ne nécessite pas de purifier le premier bloc mais une fois la masse molaire visée de celui-ci atteinte, on ajoute simplement les monomères d'acides protégés pour continuer la polymérisation par le bloc réactif.

3.5.1. Dibloc symétrique avec purification du 1^{er} bloc

Dans la littérature^{178,179,180}, la majorité des copolymères diblocs obtenus par ATRP sont obtenus par un procédé en deux étapes nécessitant la purification du premier bloc. Nous avons appliqué cette méthode pour synthétiser un copolymère de masse molaire totale autour de 40kg/mol, constitué de deux blocs de même longueur avec 10% d'EEMA dans le second bloc. La synthèse du premier bloc de PBMA pur a déjà été décrite au paragraphe 3.3.1, nous décrirons essentiellement la polymérisation du second bloc à partir de ce macroamorceur.

3.5.1.1. Synthèse du 1^{er} bloc de PBMA

Le premier bloc est l'homopolymère de PBMA $M_{24k}^{0\%}; p=1,3$ décrit au paragraphe 3.3.1 avec la synthèse des autres homopolymères obtenus par ATRP. Les conditions opératoires et les caractéristiques de ce macroamorceur sont résumées au Tableau 19.

Ce polymère a une masse molaire proche de 20kg/mol avec une faible polymolécularité. L'utilisation d'un amorceur bromé et de CuCl comme catalyseur impose une fonctionnalisation Cl en bout de chaîne¹⁷⁴. Cet halogénure terminal est utilisé pour amorcer le second bloc. Pour obtenir un maximum de copolymère dibloc à l'issue de la seconde étape, cette fonctionnalité doit être présente sur tous les polymères. Cependant, nous n'avons pas essayé de quantifier ces terminaisons halogénées.

3.5.1.2. Synthèse du 2nd bloc réactif de poly(BMA-co-EEMA)

Pour la synthèse du deuxième bloc réactif, les conditions opératoires (Tableau 19) sont identiques à celles de la synthèse du premier bloc, sauf qu'on utilise le $M_{24k}^{10\% ; ip=1,3}$ comme macroamorceur et qu'on copolymérise le BMA avec 10% de EEMA.

Les résultats de synthèse du 1^{er} et du 2^{ème} bloc sont donnés Tableau 19.

Noms des polymères	Rapports $[M_1]/[M_2]/[Am]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]$	Masse molaire théorique ¹	Temps de réaction	Conversion IR	Conversion RMN	Masses molaires ²			Efficacité d'amorçage
						Mn	Mw	Ip	
$M_{24k}^{0\% ; ip=1,3}$	281/0/1/1/0/2	40000	7h20	44,7%	43,4%	23800	30300	1,27	74%
$D_{44k}^{50/50,10\%}$	253/28/1/1/0/2	40000	4h50	72,7%	35,0%	44000	61500	1,40	66% ³

Tableau 19 : Caractéristiques du copolymère dibloc synthétisé en deux étapes. ¹Masse molaire théorique pour chaque bloc : $M_n^{th} = [M]/[Am] \times M_{monomères}$. ²Masses molaires mesurées par GPC dans le THF avec une calibration universelle. ³Calculée à partir de la déconvolution de la distribution finale de masses molaires Figure 92.

Le suivi cinétique IR et RMN, et le graphe de l'évolution de la M_n avec la conversion sont présentés Figure 90A et B.

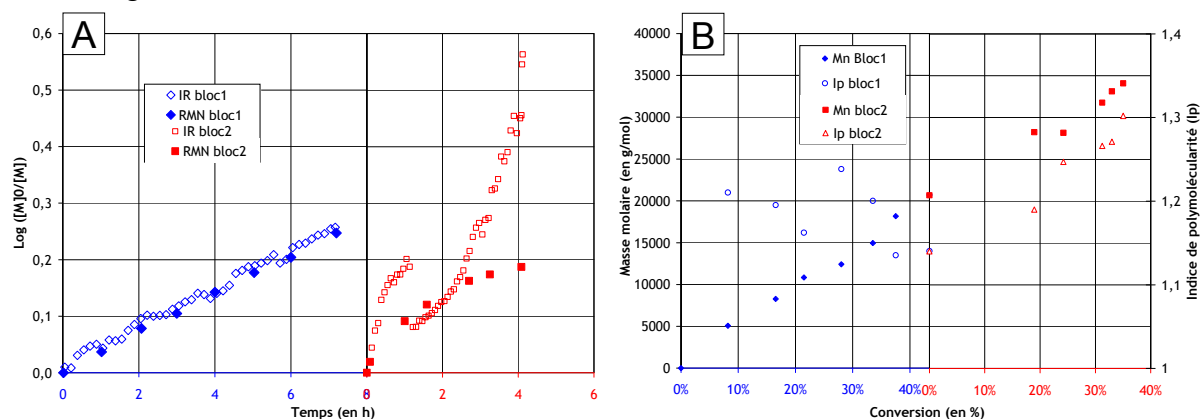


Figure 90 : A. Suivi cinétique IR et RMN de la synthèse du copolymère dibloc $D_{44k}^{50/50,10\%}$. B. Évolution de la masse molaire et de la polymolécularité en fonction de la conversion lors de la polymérisation du $D_{44k}^{50/50,10\%}$.

Pour le premier bloc, le $\log([M]_0/[M])$ évolue linéairement avec le temps (\diamond et \blacklozenge , graphe A, Figure 90) et la masse molaire en fonction de la conversion est linéaire (\blacklozenge , graphe B, Figure 90). Ceci confirme le bon contrôle de ce premier bloc.

Pour le second bloc, le $\log([M]_0/[M])$ mesuré par NIR diverge en fin de réaction (\square , graphe A, Figure 90), car durant la synthèse, le milieu réactionnel est trouble (Figure 91). Or, les mesures NIR par transmissions dans un milieu trouble et diffusant sont faussées. Le signal NIR subit une atténuation globale qui est faussement interprétée lors de l'intégration du pic des monomères comme une augmentation de la conversion (dans ce cas, le trouble est trop important pour pouvoir effectuer une correction

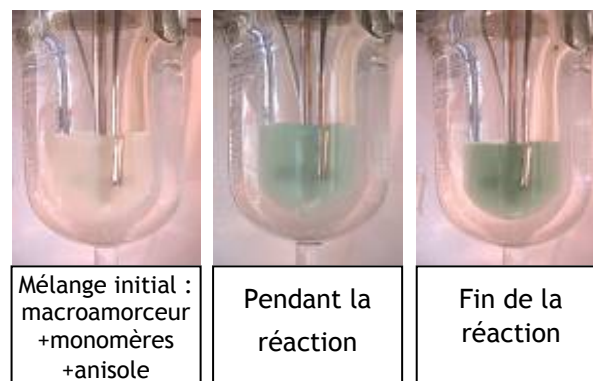


Figure 91 : Aspect visuel (couleur et transparence) du milieu de polymérisation lors de la synthèse du second bloc du $D_{44k}^{50/50,10\%}$.

avec un pic du solvant). Ce trouble est sûrement dû à une mauvaise solubilité du macroamorceur dans le solvant. Cependant ce bloc a été synthétisé dans le même solvant (anisole) et il était soluble à la fin de sa synthèse. La purification a probablement affectée sa solubilité dans l'anisole mais sans en connaître les raisons. Au contraire, les mesures RMN (■, graphe A, Figure 90) donnent une courbe asymptotique pour le $\log([M]_0/[M])$ montrant une diminution de la cinétique de réaction provoquée par une diminution de la quantité d'espèces actives en solution.

La masse molaire du second bloc évolue linéairement avec la conversion alors que la polymolécularité augmente (graphe B, Figure 90). Cette augmentation s'explique par les distributions de masses molaires (Figure 92) de cette synthèse qui présentent toutes une double distribution : un pic immobile à $V_e=36\text{ml}$ correspondant aux 1^{er} blocs résiduels et un pic mobile évoluant vers les volumes d'éluion faibles (masse molaire élevée) qui correspond au dibloc que l'on souhaite obtenir.

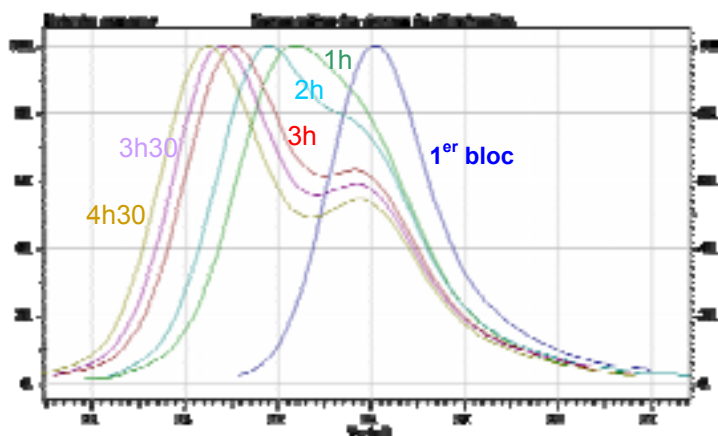


Figure 92 : GPC (signaux du réfractomètre) des prélèvements de la synthèse du second bloc du copolymère $D_{44k}^{50/50,10\%}$ en fonction de temps de polymérisation.

En décomposant le double pic du polymère final (courbe 4h30, Figure 92), on obtient qu'il reste 33% de macroamorceur $M_{24k}^{0\% ; lp=1,3}$ en fin de synthèse. Ainsi, l'efficacité d'amorçage du second bloc est de 66%. La quantité importante de 1^{er} bloc n'ayant pas amorcé peut s'expliquer par trois phénomènes, soit un amorçage difficile sur le macroamorceur chloré¹⁸¹, soit la perte de fonctionnalité du 1^{er} bloc durant la purification, soit la non-solubilité dans l'anisole d'une partie des 1^{ers} blocs purifiés.

En conclusion, cette méthode de synthèse d'architecture dibloc en deux étapes permet de découper une longue synthèse (15h) en deux plus petites et indépendantes (2x7h) plus pratique à mettre en œuvre et à suivre au laboratoire. La synthèse du premier bloc se fait avec un bon contrôle et aussi simplement que les autres copolymères monoblocs vu précédemment. Cependant, dans nos conditions, l'amorçage du second bloc est problématique et amène à la présence de beaucoup de 1^{ers} blocs résiduels.

Des solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème : premièrement l'utilisation de CuBr^{181} comme catalyseur pour la synthèse du 1^{er} bloc, ainsi le macroamorceur serait terminé par un brome facilitant l'amorçage du second bloc ; deuxièmement, l'utilisation d'un solvant de précipitation non protique pour éviter la substitution de l'halogénure terminal du 1^{er} bloc par un proton du méthanol ; et finalement, le remplacement de l'anisole par un solvant plus polaire ou l'emploi d'une température de polymérisation plus élevée pour faciliter la solubilité du macroamorceur. Cependant, afin d'éviter une longue mise au point des conditions expérimentales, nous avons choisi de supprimer les étapes qui posaient problème (purification et resolubilisation du 1^{er} bloc) en effectuant la synthèse en une seule étape.

3.5.2. Synthèse d'un dibloc symétrique sans purification du premier bloc

Comme les monomères du squelette ne change pas entre les deux blocs et que l'ATRP est une polymérisation « vivante », la synthèse de nos diblocs peut se faire en une étape. Il nous suffit d'ajouter le monomère réactif (EEMA) en milieu de synthèse pour qu'il forme le second bloc par copolymérisation statistique avec le BMA restant en solution. Le suivi de réaction instantané par NIR est très utile pour connaître la conversion du 1^{er} bloc et savoir à quel moment ajouter le second monomère.

Le protocole expérimental de la synthèse du $D_{63k}^{50/50,10\%}$ est détaillé en annexe, et les résultats sont présentés Tableau 20.

Noms des polymères	Rapports $[M_1]/[M_2]/[I]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]$	Masse molaire théorique ¹	Temps de réaction	Conversion IR	Conversion RMN	Masses molaires ²			Efficacité d'amorçage
						Mn	Mw	Ip	
$M_{23k}^{0\%,Ip=1,52}$	310/0/1/1/0/2	44000	7h10	45,3%	44,6%	23400	35500	1,52	73%
$D_{63k}^{50/50,10\%}$	224/34/1/1/0/2	37200	15h10	42,6%	41,0%	63000	70800	1,12	

Tableau 20 : Caractéristiques du copolymère dibloc synthétisé en une étape. ¹Masse molaire théorique : $M_n^{th} = [M]/[Am] \times M_{monomère}$. ²Masses molaires mesurées par GPC dans le THF avec une calibration universelle.

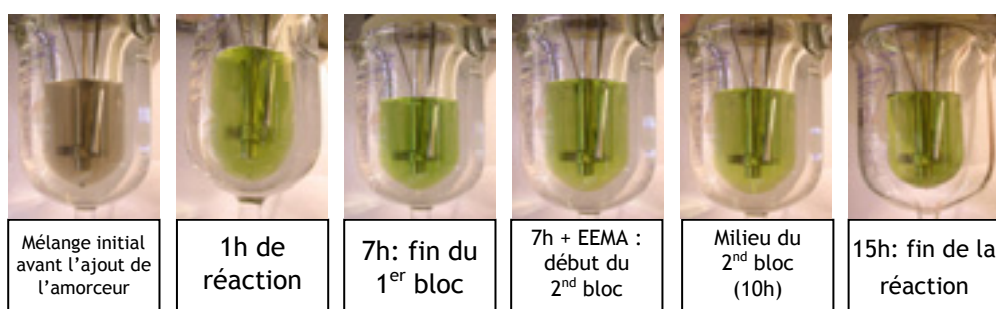


Figure 93 : Évolution de la couleur du milieu réactionnel lors de la synthèse du $D_{63k}^{50/50,10\%}$

Avant le début de la réaction (image de gauche, Figure 93), le cuivre est entièrement sous forme de Cu^I , la solution est donc grise. Puis dans les premiers temps de la polymérisation, la solution vire au vert, couleur caractéristique du Cu^{II} , et reste verte durant toute la synthèse

(Figure 93). Ce changement de couleur traduit une augmentation de la concentration en Cu^{II} provoquée par la recombinaison d'amorceur au début de la synthèse.

Le mélange réactionnel est parfaitement limpide et permet des mesures NIR précises directement dans le réacteur. Les courbes de suivi cinétique (IR et RMN) sont présentées à la Figure 94. Pour pouvoir comparer directement les cinétiques des deux blocs, le $\log([M]_0/[M])$ est remise à zéro à la fin du premier bloc. De plus, sur ce graphe, nous avons ajouté la masse molaire (M_n) des chaînes en croissance estimée à partir de la conversion NIR, de la quantité d'amorceur et d'une efficacité d'amorçage supposée de 70%.

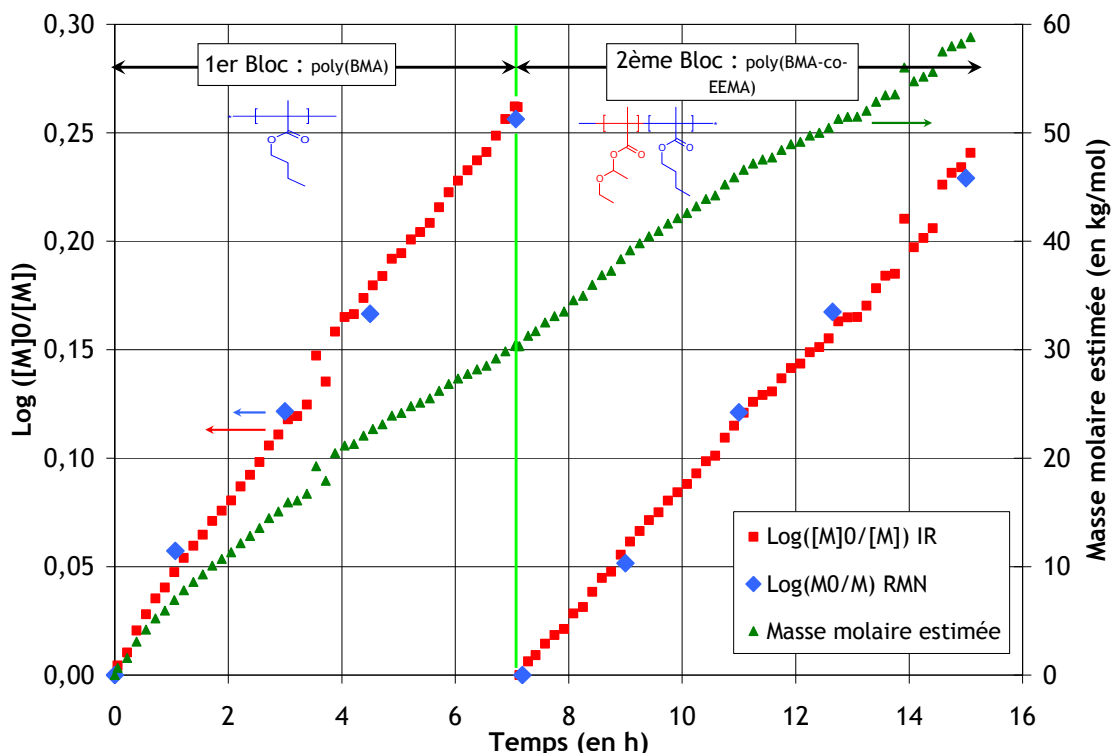


Figure 94 : Suivi cinétique IR et RMN de la synthèse du copolymère dibloc symétrique $D^{63k50/50,10\%}$ en une seule étape et estimation de la masse molaire (M_n) à partir de la conversion IR.

Le suivi cinétique (Figure 94) montre un très bon accord entre les deux méthodes d'estimation (NIR et RMN) de la conversion. Le $\log([M]_0/[M])$ est linéaire en fonction du temps indiquant une cinétique du premier ordre par rapport aux monomère et peu ou pas de terminaison. L'évolution de la masse molaire et de la polymolécularité est présentée Figure 95.

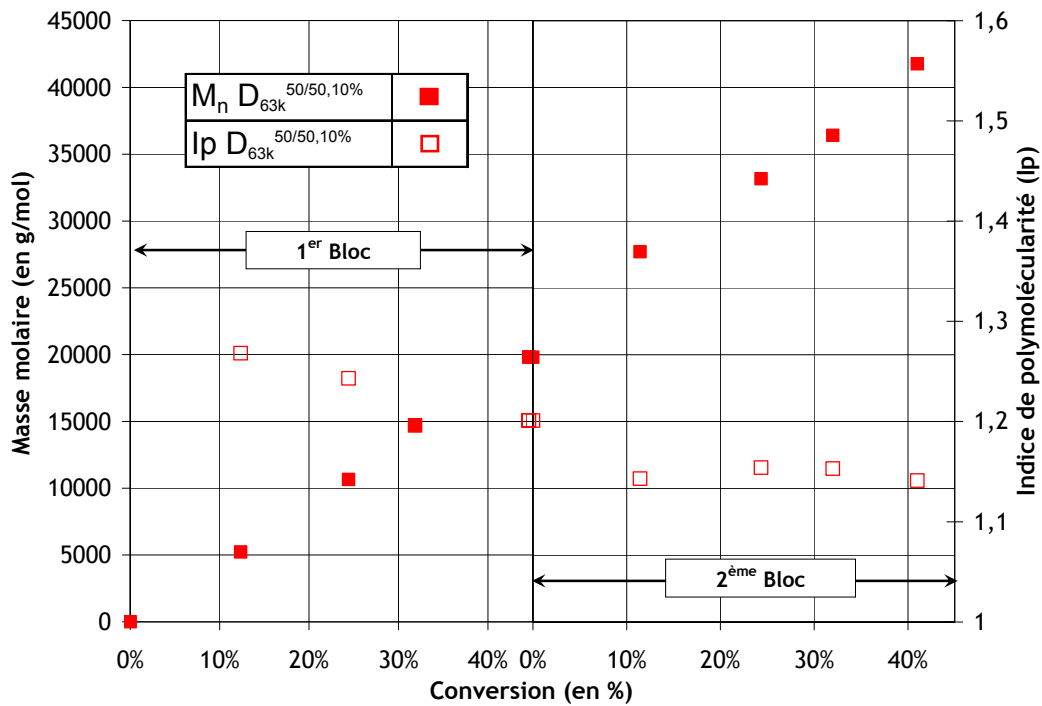


Figure 95 : Évolution de la masse molaire pour la synthèse du copolymère dibloc symétrique en 1 seul étape.

La masse molaire (M_n) des deux blocs évolue linéairement avec la conversion et la polymolécularité diminue jusqu'à environ 1,1.

Durant toute la réaction, les distributions de masse molaire obtenues par GPC (Figure 96) présentent qu'un seul pic. Il n'y a donc pas de terminaison du 1^{er} bloc, et le polymère final est un dibloc pur. La polymolécularité est faible, ce qui indique un bon contrôle de la polymérisation.

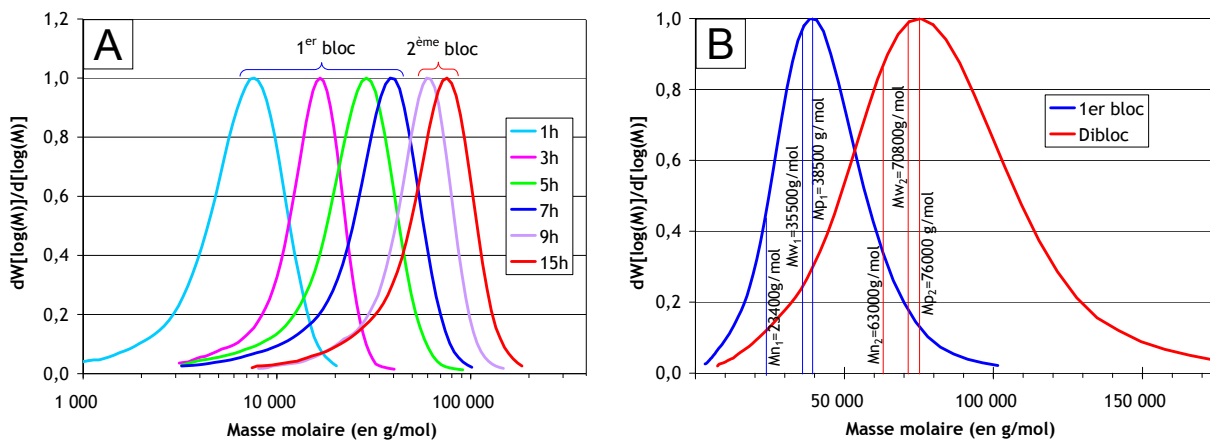


Figure 96 : A. Évolution des distributions de masses molaires en fonction du temps pour la synthèse du copolymère dibloc symétrique en une seule étape. B. Comparaison des distributions de masses molaires du 1^{er} bloc et du copolymère dibloc en échelle linéaire.

La méthode de synthèse en une seule étape nous a permis d'obtenir un copolymère dibloc symétrique (50/50) bien défini et contrôlé avec une polymolécularité très faible (1,1) et sans 1^{er} bloc résiduel. De plus, cette méthode évite les étapes de purification du premier bloc qui peuvent être fastidieuses, et le suivi instantané par NIR nous permet d'ajuster les longueurs

de blocs relatives en contrôlant la conversion de chaque bloc. Cependant, la mise en œuvre d'une seule étape de 15h est peu compatible avec le temps de travail de l'expérimentateur. Pour palier à ce problème, la cinétique de l'ATRP peut être accélérée ou ralentie en modifiant la température (paragraphe 3.3.2).

3.5.3. Diblocs dissymétriques synthétisés en une étape

Nous appliquons la méthode de synthèse des diblocs en une étape à la synthèse de copolymères diblocs dissymétriques : c'est-à-dire avec un bloc réactif plus court que le premier bloc de PBMA (66/33 et 87/13). Le protocole expérimental (voir annexe) est le même que celui du dibloc symétrique, à l'exception des conversions finales visées pour chaque bloc qui correspondent aux longueurs souhaitées. Les résultats des synthèses sont résumés Tableau 21.

Noms des polymères	Rapports $[M_1]/[M_2]/[I]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]$	Masse molaire théorique ¹	Temps de réaction	Conversion IR	Conversion RMN	Masses molaires ²			Efficacité d'amorçage
						Mn	Mw	Ip	
D _{47k} ^{87/13,10%}	370/0/1/1/0/2	52000	12h15	51,7%	52,4%	41300	47400	1,15	64,4%
	177/16/1/1/0/2	27700	15h40	13,4%	14,5%	47400	54300	1,14	
D _{82k} ^{60/40,10%}	492/0/1/1/0,2/2,4	70000	28h40	45,1%	45,6%	51200	66800	1,31	62,0%
	270/30/1/1/0,2/2,4	43100	65h	36,3%	39,6%	82500	88500	1,07	

Tableau 21 : Caractéristiques des copolymères diblocs dissymétriques. ¹Masse molaire théorique : $M_n^{th} = [M]/[Am] \times M_{monomères}$. ²Masses molaires mesurées par GPC dans le THF avec une calibration universelle.

La synthèse du D_{82k}^{60/40,10%} diffère du D_{47k}^{87/13,10%} par l'ajout de Cu^{II} en début de synthèse pour essayer de réduire les recombinaisons d'amorceur et favoriser l'amorçage de chaînes de polymères. Cependant, l'efficacité d'amorçage reste faible (62%). La couleur du milieu de polymérisation du D_{47k}^{87/13,10%} évoluent de la même façon que pour le précédent dibloc (Figure 93), au contraire, pour la synthèse du D_{82k}^{60/40,10%}, la solution est verte marron foncé à cause de l'ajout initial de Cu^{II}.

Les courbes de suivis cinétiques (IR et RMN) sont présentées à la Figure 97.

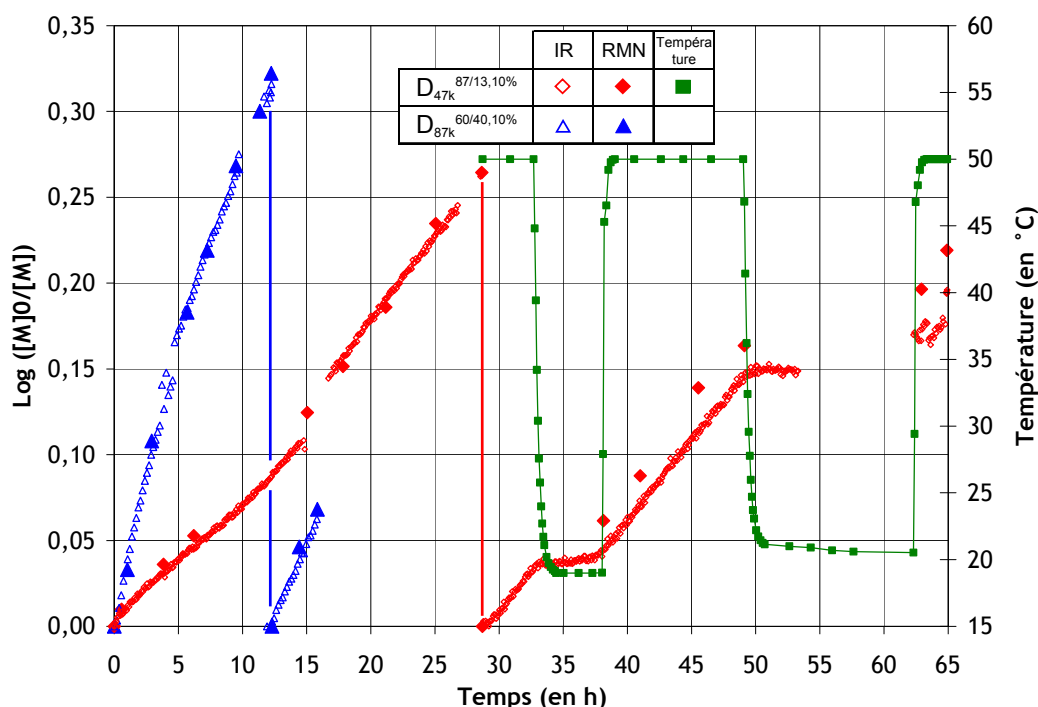


Figure 97 : Évolution du $\log([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour la synthèse des copolymères diblocs dissymétriques.

La Figure 97 montre un très bon accord entre les mesures effectuées in situ par NIR et après prélèvements par RMN. Le $\log([M]_0/[M])$ est linéaire en fonction du temps, montrant une cinétique du 1^{er} ordre et l'absence de terminaison. Les changements de pente pour la synthèse du D_{82k}^{60/40,10%} (◇ et ◆, Figure 97) correspondent à des variations de température imposées au système (■, Figure 97) pour adapter la cinétique de polymérisation au temps de travail de l'expérimentateur. L'abaissement de la température provoque instantanément une diminution réversible de la cinétique de la réaction comme observé au paragraphe 3.4.2. Les absences de points à 15h et 54h sont dues à un problème matériel.

L'évolution de la masse molaire des diblocs en fonction de la conversion est présentée Figure 98.

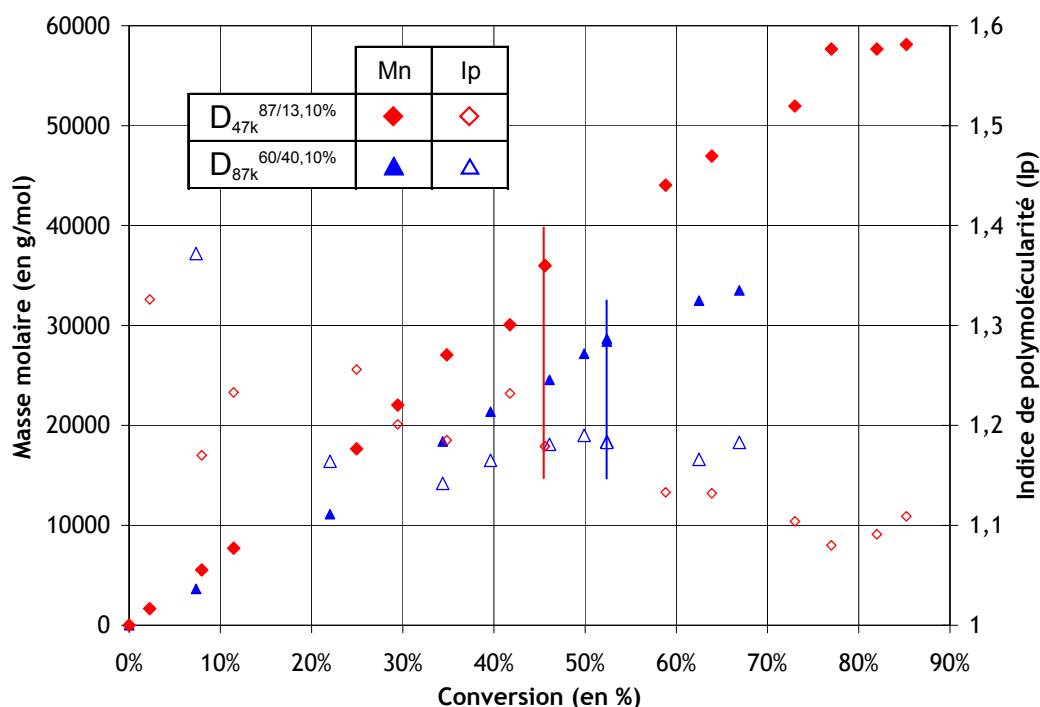


Figure 98 : Évolution de la masse molaire et de la polymolécularité en fonction de la conversion pour la synthèse des copolymères diblocs dissymétriques. Les lignes verticales de couleurs indiquent la fin des premiers blocs. Les conversions des 2nd blocs sont calculées en ajoutant la conversion du 1^{er} bloc.

Dans les deux cas, l'évolution de la masse molaire est linéaire avec la conversion et la polymolécularité décroît jusqu'à 1,1 traduisant l'absence de réaction de terminaison. Les pentes de la masse molaire en fonction de la conversion sont différentes pour les deux synthèses car les rapports $[M]/([Am] \cdot \text{eff}_{am})$ sont différents. Les efficacités d'amorçage étant très proches pour les deux synthèses, ce sont les rapports $[M]/[Am]$ qui dictent les différences de pentes.

3.5.4. Conclusions synthèses des diblocs

La méthode de synthèse de copolymères diblocs en une seule étape mise au point permet un très bon contrôle des masses molaires et de la composition des chaînes. Associé au système de suivi NIR in situ de la polymérisation, cette méthode permet de faire varier la longueur relative des blocs. Trois diblocs constitués d'un bloc non réactif de PBMA et un second bloc réactif avec 10% de MA (sous forme de EEMA avant déprotection) ont ainsi été synthétisés. Les longueurs relatives des blocs vont de 50/50 à 87/13.

La Figure 99 permet de valider la méthode de synthèse : les distributions de masses molaires obtenues sont étroites et montrent l'absence de 1^{ers} blocs résiduels.

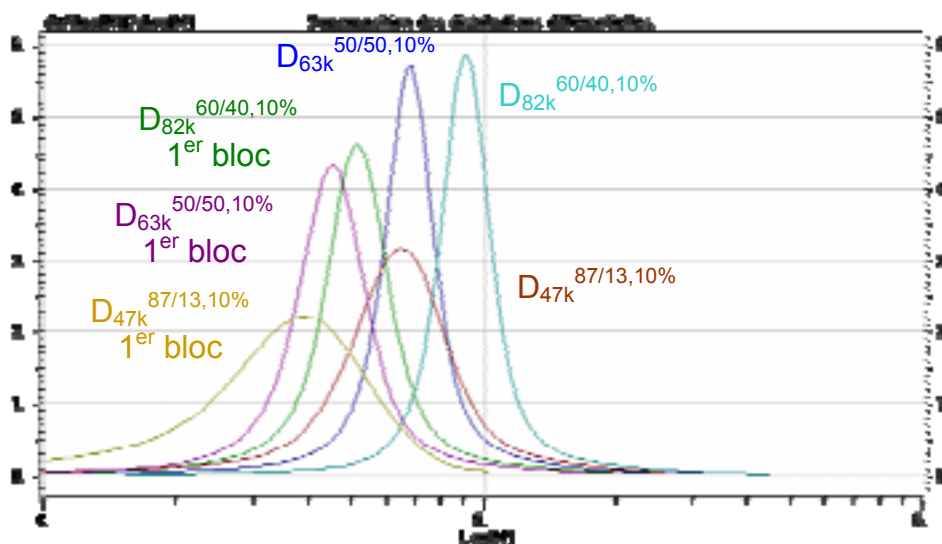


Figure 99 : Distributions de masses molaires des copolymères diblocs $D_{63k}^{50/50,10\%}$, $D_{47k}^{87/13,10\%}$ et $D_{82k}^{60/40,10\%}$: 1^{er} blocs et diblocs finis.

3.6. Synthèse de copolymères triblocs

Après avoir développé une méthode efficace pour synthétiser des copolymères diblocs, nous l'avons appliquée pour obtenir des architectures triblocs. Pour ces synthèses, nous avons remplacé l'amorceur monofonctionnel d'ATRP précédemment utilisé (EtBrIB) par un amorceur difonctionnel.

3.6.1. Synthèse de l'amorceur difonctionnel

L'amorceur difonctionnel choisi est le 1,2-Bis(bromoisobutyryloxy)éthane, composé de deux bromures tertiaires très réactifs pour amorcer la polymérisation des méthacrylates. Ce produit n'est pas commercial, mais sa synthèse est assez aisée¹⁸² comme illustré Figure 100. Le protocole expérimental et les analyses du produit obtenu sont détaillés en annexe.

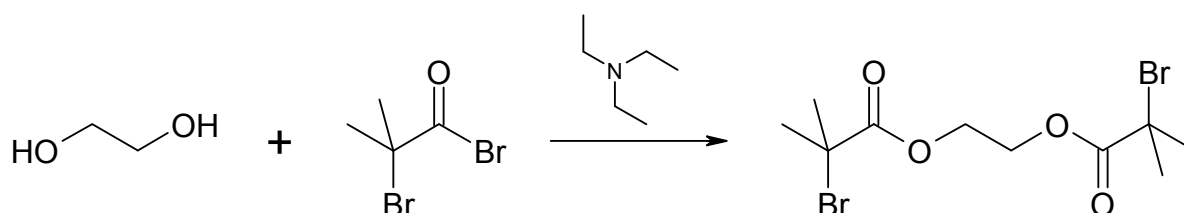


Figure 100 : Schéma de la réaction d'estérification pour obtenir le 1,2-Bis(bromoisobutyryloxy)éthane.

Le produit est obtenu avec un bon rendement et une très bonne pureté (>99% par GC/MS). Les analyses montrent que les deux bromures tertiaires sont présents sur la molécule, cet amorceur difonctionnel est donc prêt à être utilisé pour la synthèse de triblocs par ATRP.

3.6.2. Synthèse des copolymères triblocs

L'amorceur difonctionnel nous permet de synthétiser une chaîne symétrique composée de deux diblocs. Comme pour les diblocs, grâce au système de suivi instantané de la conversion, il est facile de faire varier les longueurs relatives des blocs.

Les protocoles expérimentaux sont les mêmes que pour les copolymères diblocs et sont détaillés en annexe. Les résultats de ces synthèses sont résumés dans le Tableau 22.

Noms des polymères	Rapports $[M_1]/[M_2]/[I]/[Cu^I]/[Cu^{II}]/[L]$	Masse molaire théorique ¹	Temps de réaction	Conversion IR	Conversion RMN	Masses molaires ²			Efficacité d'amorçage
						Mn	Mw	Ip	
T _{71k} ^{12/75/12,10%}	492/0/1/1/0,2/2,4	70000	4h40	45,1%	45,6%	53800	61700	1,15	58,6%
	270/29/1/1/0,2/2,4	43000	8h50	35,6%	36,4%	71000	80400	1,13	
T _{73k} ^{35/30/35,5%}	492/0/1/1/0,2/2,4	70000	3h50	19,9%	22,2%	22500	26600	1,17	62,1%
	384/21/1/1/0,2/2,4	58000	12h45	54,3%	53,2%	72600	83200	1,15	
T _{74k} ^{25/50/25,10%}	492/0/1/1/0,2/2,4	70000	5h45	32,7%	42,2%	39600	46200	1,17	57,9%
	285/38/1/1/0,2/2,4	46500	12h30	45,0%	47,6%	74100	87500	1,16	

Tableau 22 : Caractéristiques des copolymères triblocs synthétisés en une étape. ¹Masse molaire théorique : $M_n^{th} = [M]/[Am] \times M_{monomères}$ ²Masses molaires mesurées par GPC dans le THF avec une calibration universelle.

Pour les trois triblocs synthétisés les masses molaires finales visées sont les mêmes : 70kg/mol. Les masses molaires obtenues sont très voisines : 71k, 73k et 74k, ce qui montre que l'efficacité d'amorçage est la même pour ces synthèses : autour de 60%. De plus, les polymolécularités sont très faibles (~1,1), ce qui valide l'utilisation de cette méthode de polymérisation contrôlée.

L'évolution de la couleur de la solution (Figure 101) est caractéristique d'une polymérisation par ATRP avec du Cu^I et Cu^{II}, et est la même que celle observée pour les précédentes synthèses.

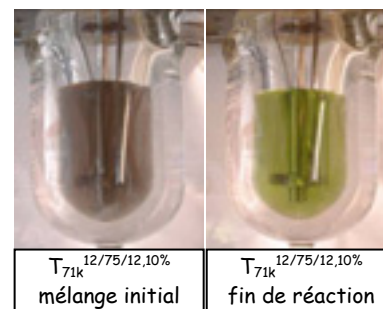


Figure 101 : Évolution de la couleur du milieu réactionnel lors de la synthèse d'un copolymère

Les suivis cinétiques des synthèses de ces trois triblocs sont présentés à la Figure 102.

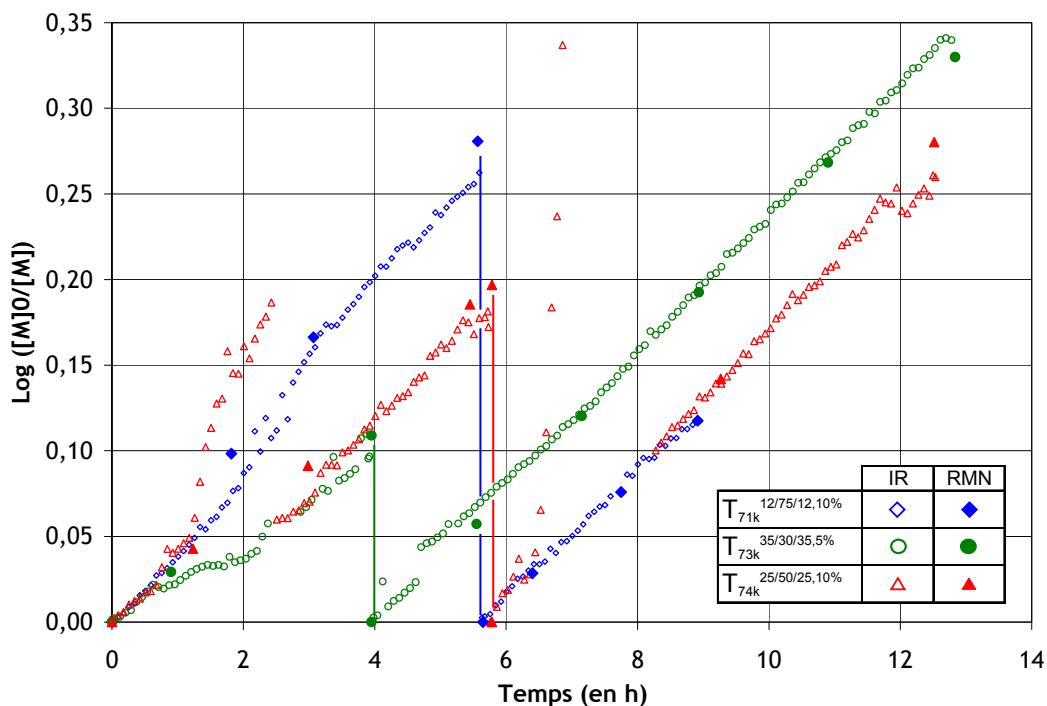


Figure 102 : Suivi cinétique IR et RMN des synthèses des copolymères triblocs.

Pour ces trois synthèses, l'évolution du $\log([M]_0/[M])$, IR et RMN (Figure 102), est linéaire et les deux méthodes de mesures sont cohérentes. Ceci montre une cinétique du 1^{er} ordre par rapport au monomère et l'absence de réaction de terminaison. Les vitesses de polymérisation (pentes des droites) sont quasiment identiques pour les blocs latéraux des trois triblocs. Lors de la synthèse du $T_{74k}^{25/50/25,10\%}$, les écarts à la linéarité du $\log([M]_0/[M])^{IR}$ (Δ , Figure 102) à 1h30 et 6h30 sont dus à une obstruction de la sonde par les particules de Cu^{II} en suspension.

Grace à l'utilisation d'un amorceur difonctionnel, les chaînes croissent deux fois plus vite que pour les diblocs. Il suffit donc de seulement 12h pour synthétiser un tribloc de $M_n=70\text{kg/mol}$ alors qu'il en fallait plus de 25 pour un dibloc.

L'évolution de la masse molaire de ces triblocs en fonction de la conversion est présentée Figure 103.

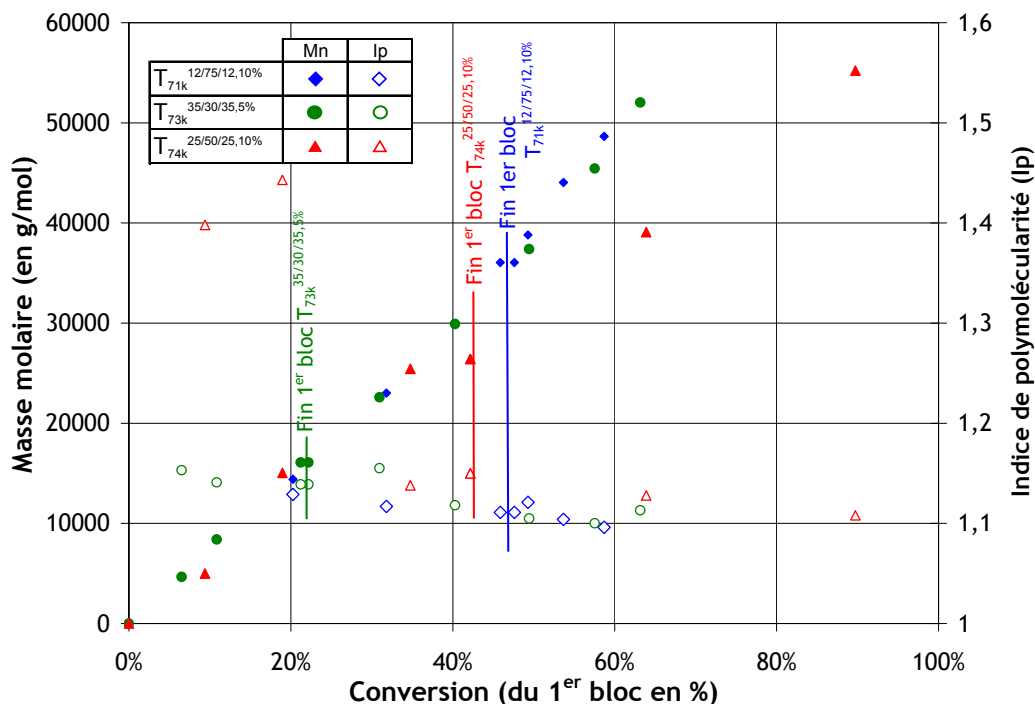


Figure 103 : Évolution de la masse molaire et de la polymolécularité en fonction de la conversion pour la synthèse des copolymères triblocs. Les lignes verticales de couleurs indiquent la fin des premiers blocs. Les conversions des 2nd blocs sont calculées en ajoutant la conversion du 1^{er} bloc.

Les masses molaires des trois triblocs évoluent linéairement avec la conversion (Figure 103). Associées à des polymolécularités faibles et des cinétiques du 1^{er} ordre (Figure 102), nous avons toutes les caractéristiques de polymérisations contrôlées sans réaction parasites. Cela est confirmé par les distributions de masses molaires qui sont étroites, symétriques et sans double pic (Figure 104). L'absence de blocs centraux résiduels nous montre que la polymérisation des blocs latéraux continue après celle du bloc central sans terminaison.

Les distributions des copolymères triblocs finis sont très proches les uns des autres ($M_n \sim 72 \text{ kg/mol}$), alors que celles des 1^{er} blocs (ou blocs centraux) s'échelonnent en fonction du rapport souhaité des blocs : 30%, 50% et 75%.

De plus, aucune distribution (Figure 104) ne fait apparaître de pic secondaire à la moitié de la masse molaire totale ($M_n^{\text{totale}}/2$), ce qui montre que chaque amorceur a amorcé deux chaînes. La faible efficacité d'amorçage (60%) ne gêne pas l'obtention de tribloc car elle est majoritairement dû à la recombinaison d'amorceur. En effet, si deux amorceurs difonctionnels se recombinent, cela forme un amorceur toujours difonctionnel mais de masse molaire double. Il en est de même pour la terminaison de deux chaînes, celles-ci conservent leur double fonctionnalité mais avec une M_n doublée, ce qui entraîne uniquement une augmentation de la polymolécularité.

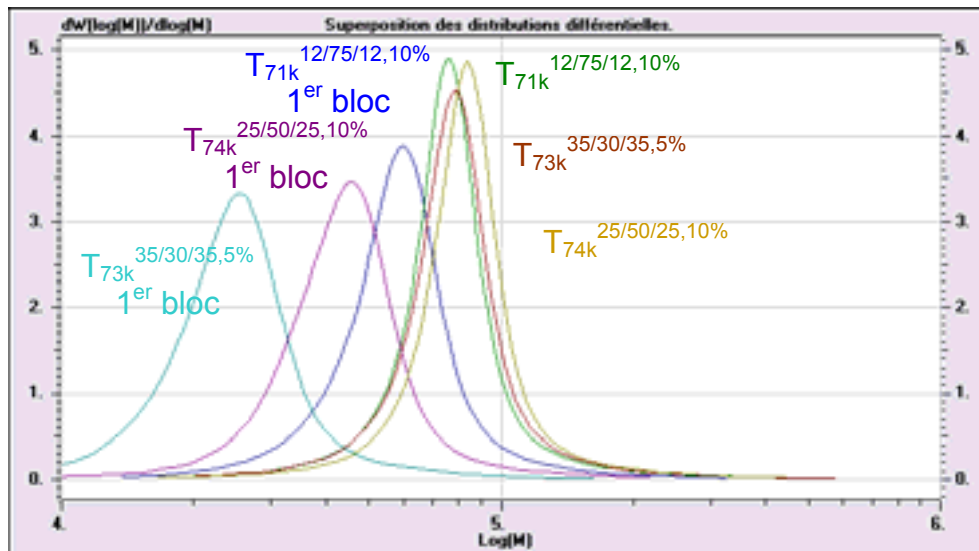


Figure 104 : Distributions de masses molaires des copolymères triblocs (1^{er} blocs et triblocs).

La méthode de synthèse mise au point pour les diblocs associée à un amorceur difonctionnel nous a permis de synthétiser des chaînes symétriques. Nous avons ainsi obtenus les architectures triblocs souhaitées : deux blocs latéraux contenant nos monomères réactifs (EEMA) et reliés entre eux par un bloc central non réactif (PBMA).

Les conditions ont été optimisées pour obtenir des polymérisations très bien contrôlées : masses molaires identiques (71, 73 et 74kg/mol), polymolécularité très faible ($I_p \sim 1,1$) et composition maîtrisée (5 ou 10% de EEMA uniquement dans les blocs latéraux).

3.7. Conclusion synthèse

Dans un premier temps, nous avons mis au point un système de suivi in situ de polymérisation par spectroscopie NIR. Ceci nous a permis de définir rapidement les paramètres opératoires pour contrôler de manière optimale nos synthèses par ATRP. D'autre part, nous avons synthétisé un monomère protégé à partir de l'acide méthacrylique pour le rendre compatible avec l'ATRP. Ce monomère a été ensuite copolymérisé avec le BMA pour obtenir trois copolymères monoblocs avec différents taux d'acides. Puis, cette méthode a été appliquée pour la synthèse en une seule étape de copolymères diblocs. Tout d'abord, un bloc non réactif (PBMA) est polymérisé, puis au cours de la synthèse, le MA protégé est ajouté pour former le second bloc. Trois copolymères diblocs ont ainsi été obtenus avec des rapports de longueur de bloc variables : de 50/50 à 87/13. Finalement pour obtenir des copolymères triblocs, la méthode est la même que pour les diblocs mais en utilisant un amorceur difonctionnel. Un homopolymère de PBMA a également été synthétisé pour servir comme référence non réactive

Le Tableau 5 résume l'ensemble des polymères synthétisés qui seront utilisés dans la suite pour le greffage du polyamide.

$M_{86k}^{0\% ; Ip=1,1}$	$Mn=85700g/mol, Ip=1,08$ $MA = 0\%$	$D_{63k}^{50/50, 10\%}$	$Mn=63000g/mol, Ip=1,12$ $1+2= 50+50 ; MA = 10\%$
$M_{72k}^{2,5\% ; Ip=1,1}$	$Mn=72200g/mol, Ip=1,11$ $MA = 2,5\%$	$D_{82k}^{60/40, 10\%}$	$Mn=82500g/mol, Ip=1,07$ $1+2= 60+40 ; MA = 10\%$
$M_{72k}^{5\% ; Ip=1,1}$	$Mn=71900g/mol, Ip=1,08$ $MA = 5\%$	$D_{47k}^{87/13, 10\%}$	$Mn=47400g/mol, Ip=1,14$ $1+2= 87+13 ; MA = 10\%$
$M_{58k}^{10\% ; Ip=1,1}$	$Mn=58300g/mol, Ip=1,14$ $MA = 10\%$	$T_{71k}^{12/75/12, 10\%}$	$Mn=71000g/mol, Ip=1,13$ $1+2+3= 12+75+12 ; MA = 10\%$
$M_{42k}^{10\% ; Ip=1,7} \star$	$Mn=42000g/mol, Ip=1,76$ $MA = 10\%$	$T_{73k}^{35/30/35, 5\%}$	$Mn=72600g/mol, Ip=1,12$ $1+2+3= 35+30+35 ; MA = 5\%$
$M_{103k}^{10\% ; Ip=2,3} \star\star$	$Mn=103000g/mol, Ip=2,33$ $MA = 10\%$	$T_{74k}^{25/50/25, 10\%}$	$Mn=74100g/mol, Ip=1,16$ $1+2+3= 25+50+25 ; MA = 10\%$

Tableau 23 : Tableau résumé des polymères synthétisés par ATRP qui seront utilisés dans le chapitre suivant pour greffer du PA. \star Synthétisé par AGET-ATRP. $\star\star$ Synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle.

Chapitre 4. Greffage de PA par extrusion réactive sur squelette méthacrylate de butyle

Après avoir synthétisé des squelettes de méthacrylate de butyle en contrôlant la distribution des sites réactifs (MA), la seconde étape consiste à greffer des chaînes de polyamide. Nous avons choisi une méthode dite de « grafting on », c'est-à-dire que le greffage se fait par une réaction chimique entre le squelette et les greffons déjà synthétisés possédant chacun des fonctions réactives. Les greffons utilisés ici sont du polyamide 6, un polymère semi cristallin insoluble dans la majorité des solvants organiques. La réaction ne peut donc pas se faire en solution, nous avons alors opté pour l'extrusion réactive, un procédé industriel et sans solvant. Pour cela, l'extrudeuse est utilisée comme un réacteur chimique pour y faire le greffage entre les deux polymères fondus ($T_{\text{ext}} > T_g(\text{méthacrylate})$ et $T_{\text{ext}} > T_f(\text{PA})$). Les polymères étant incompatibles, la réaction se fait à l'interface entre les deux phases. Un mélangeage efficace est donc nécessaire pour obtenir une efficacité de greffage élevée. Après avoir mis au point les conditions d'extrusion, nous étudierons les propriétés des mélanges en fonction de la morphologie des squelettes utilisés, puis nous discuterons quelques spécificités de nos systèmes.

4.1. Mélanges en extrudeuse

4.1.1. Réaction de greffage

Les polymères utilisés pour les mélanges sont des squelettes de PBMA avec des fonctions MA et des greffons PA6 avec une seule terminaison amine primaire comme illustré Figure 105.

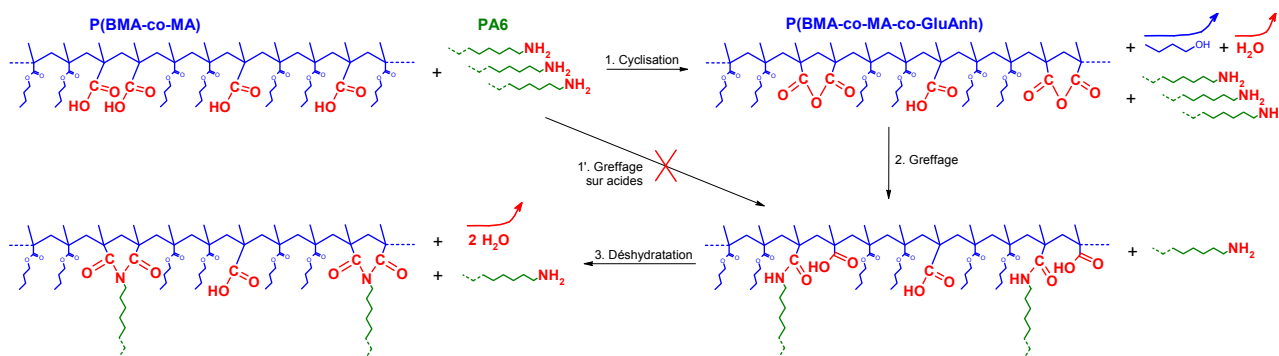


Figure 105 : Réactions chimiques du greffage entre les acides carboxyliques des chaînes de PBMA et les amines des PA.

D'après la littérature^{183,184}, la réaction de greffage entre une amine primaire (terminaison des PA) et un acide carboxylique ou ester butylique (des PBMA) est cinétiquement très lente et ne se produit pas dans nos conditions (Figure 105). La formation de l'amide nécessite donc de passer par des fonctions anhydrides beaucoup plus réactives. La première étape de la réaction est donc l'activation des fonctions acides par cyclisation avec un acide ou un ester voisin pour former des anhydrides glutariques. Cette cyclisation se fait directement dans l'extrudeuse au cours du mélangeage pour des températures supérieures à 180°C et nécessite l'élimination d'une molécule d'eau ou de butanol. Cette réaction peut aussi être faite avant l'étape de mélangeage par un traitement thermique du squelette et sera discuté au paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Le greffage est ensuite très rapide sur ces anhydrides à la température d'extrusion (étape 2, Figure 105) et aboutit à la formation d'un couple amide-acide. Finalement, à cette température, l'enchaînement amide-acide formé peut se cycliser en glutarimide (étape 3, Figure 105).

La formation d'imides est bien documentée^{183,185} dans le cas de l'anhydride maléique. M. Freluche¹⁸⁶ a considéré que l'anhydride glutarique (moins réactif que le maléique) suit le même schéma réactionnel et conduit à la formation d'un imide^{187,188,189}. Toutefois, une étude¹⁹⁰ plus récente a montré que la réaction d'une amine de faible masse molaire sur un copolymère P(MMA-co-MA) (avec acide méthacrylique comme espèce réactive) s'arrête à l'étape amide-acide. Dans le cas de nos systèmes, nous n'avons pas de preuves expérimentales de la formation d'imide.

Nous allons tout d'abord chercher à optimiser la réaction de greffage en adaptant les paramètres d'extrusion, pour ensuite étudier l'influence du nombre et de la répartition des acides méthacryliques sur la chaîne de PBMA.

4.1.2. Paramètres de réaction

Pour simplifier l'étude, nous avons fixé les paramètres de la réaction chimique : les copolymères de PBMA sont utilisés sous leur forme acide, les rapports massiques des constituants sont 70/30 PBMA/PA et un seul PA, de faible masse molaire (2,5 kg/mol appelé PA2,5k), est utilisé. Deux exceptions seront discutées : l'influence de la quantité de PA (paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et l'influence de la longueur des chaînes de PA dans les mélanges (paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Les paramètres de mélangeage, ajustables sur notre extrudeuse (DACA 3g), sont au nombre de trois :

- Taux de cisaillement ou vitesse de rotation des vis : jusqu'à 300 tr/min.
- Température du fourreau : jusqu'à 300°C
- Temps de séjour dans l'extrudeuse : ajustable grâce à un canal de recirculation qui réinjecte la matière à l'entrée de l'extrudeuse.

L'optimisation de chacun de ces paramètres à partir d'essais ou de données de la littérature est détaillée en annexe III. Les paramètres d'extrusion retenus sont : 15min à 220°C, 200 tr/min sous courant de N₂).

4.1.3. Structuration des mélanges

A la sortie de l'extrudeuse, le matériau subit un refroidissement très rapide : passage de 220°C à 25°C en environ 1 minute, soit l'équivalent d'un trempé à l'air comme schématisé Figure 106.

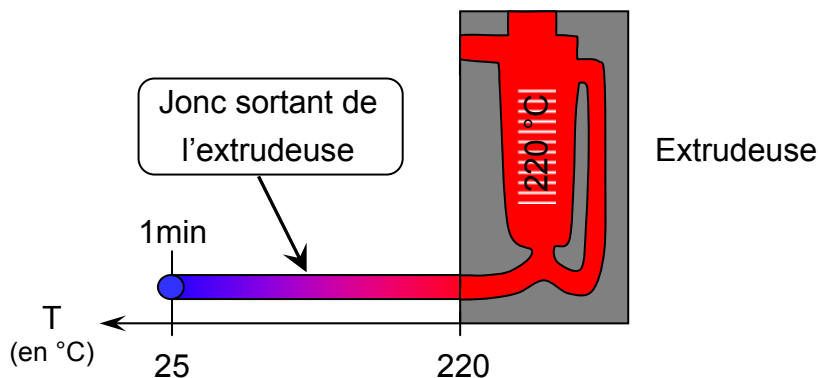


Figure 106 : Refroidissement du jonc en sortie d'extrudeuse.

A la sortie de l'extrudeuse, les morphologies des mélanges sont piégées par ce refroidissement rapide. Maintenus ensuite à température ambiante, en dessous des T_g des constituants, les systèmes ne peuvent plus évoluer vers leur morphologie d'équilibre. Pour essayer d'atteindre la morphologie à l'équilibre, on effectue un recuit long (24h) de nos matériaux au dessus de la T_f du PA, ainsi tous les constituants sont fondus et les chaînes ont une mobilité maximale. Des recuits de 1h dans les mêmes conditions ont été effectués, et montrent déjà des changements significatifs des morphologies. Les morphologies n'évoluent pas au delà de 24h de recuit.

4.1.4. Protocole expérimental

Les granulés de PA et de PBMA sont préalablement séchés, au moins 12h, à 80°C sous vide. L'extrudeuse est préchauffée à 220°C, mise sous courant d'azote (0,04ml/min), et la vitesse de rotation des vis est ajustée à 200tr/min. Ensuite, le mélange (3g) de granulés de PBMA (2,1g ; 70wt%) et de PA (0,9g ; 30wt%) est introduit manuellement. Le couple et la charge de l'extrudeuse sont suivis au cours du mélangeage. Au bout de 15 minutes, le canal orientable est tourné de la recirculation vers la sortie pour récupérer le matériau. L'extruda est obtenu sous la forme d'un jonc cylindrique. L'extrudeuse est ensuite ouverte et le produit contenu dans le canal de recirculation est récupéré. La quantité totale de polymère récupérée est environ de 2g (jonc et recirculation). Les compositions chimiques du jonc et de

la recirculation sont analysées par RMN et GPC, puis les propriétés du matériau sont étudiées par DMA, DSC et TEM.

4.2. Estimation de l'efficacité du greffage

4.2.1. Définition : efficacité du greffage

La réaction de greffage du PA sur les chaînes de PBMA n'est pas totale. A la fin du processus de mélangeage, on obtient un mélange ternaire constitué de copolymère greffé PA (PBMA greffé), de PBMA non greffé (PBMA libre) et de PA libre. Ce mélange peut être représenté par un diagramme ternaire comme représenté schématiquement à la Figure 107.

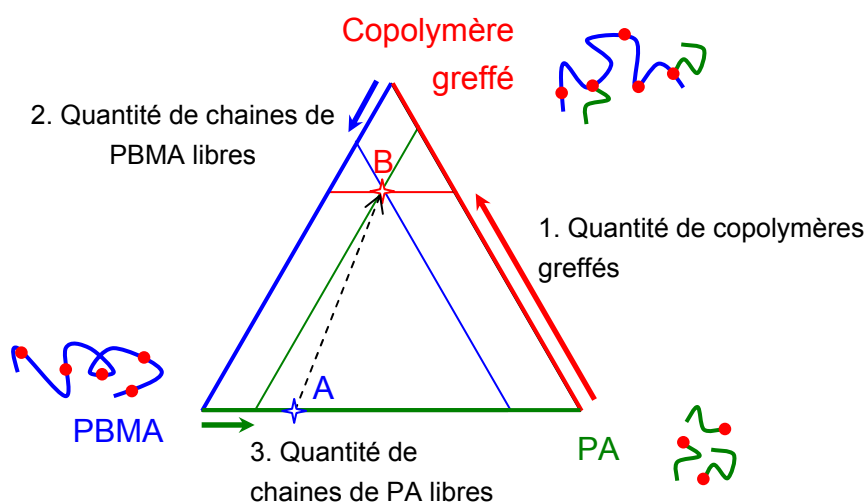


Figure 107 : Diagramme ternaire représentant la composition du matériau avant et après mélangeage.

Par exemple, un mélange initial représenté par le point A évolue à la fin de l'extrusion vers le point B. L'efficacité de la réaction de greffage est définie idéalement par la composition détaillée du mélange final (quantité de PBMA et de PA ayant réagi). Cependant pour des raisons pratiques il peut être difficile de déterminer la composition exacte du point B. On peut alors réduire l'évaluation de l'efficacité de réaction à uniquement la quantité de PBMA greffé ou de PA greffé.

4.2.2. Estimation de l'efficacité de greffage

Notre but ici est donc de déterminer la composition ternaire de notre matériau final. Pour cela une méthode¹⁹¹ consiste à extraire successivement les chaînes de squelette libre puis les chaînes de PA libre (Figure 108). Pour ce faire, il faut que les chaînes libres (squelettes et greffons) et le copolymère greffé aient des solubilités différentes et qu'il existe un solvant sélectif à chacun.

Dans le cas des mélanges polymères méthacryliques/PA, il existe des bons solvants des squelettes méthacryliques (CHCl₃, THF...) qui sont des non solvants du PA. La première extraction fonctionne, a priori, bien et permet d'obtenir la quantité de squelette méthacrylique libre. Ensuite la seconde extraction est conduite avec un bon solvant du PA tel que l'acide formique. Cependant, cette extraction n'est pas suffisamment sélective et, en plus, dégrade une partie des chaînes méthacryliques.

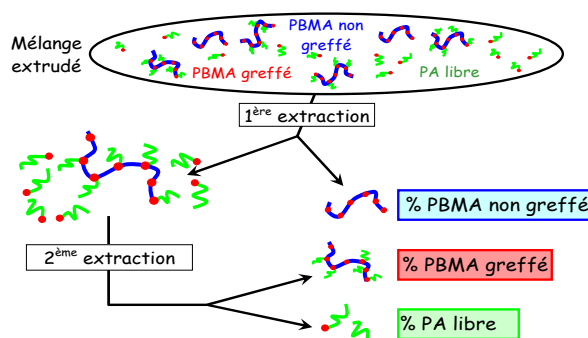


Figure 108 : Schéma du principe de l'estimation de l'efficacité de greffage par extractions sélectives.

Pour résoudre ce problème, Freluche et al.¹⁹² ont combiné une extraction sélective des méthacryliques libres avec une analyse par GPC (dans l'alcool benzylique à 140°C¹⁹²) pour différencier le PA libre du copolymère greffé. Nous avons donc essayé cette méthode sur nos systèmes PBMA/PA.

La première extraction nous permet effectivement d'extraire, avec une assez bonne sélectivité, les chaînes de PBMA de certains mélanges (voir Annexe IV), mais pas pour les mélanges se structurant en domaines sphériques de PA. En effet, ces domaines de PA, de taille assez petite, sont entourés d'une couronne de PBMA greffé et forment une suspension stable dans un bon solvant du PBMA. Il n'est donc pas possible de séparer correctement les constituants de ces mélanges.

L'analyse GPC a été effectuée sur les mélanges fournissant des résultats satisfaisants lors de la première extraction. Cependant à partir des signaux de GPC, il nous a été impossible de déduire les quantités de PA et de copolymères greffés. En effet, les mélanges sont très mal élués dans l'alcool benzylique à cause de la présence d'acides carboxyliques sur les chaînes des copolymères (voir Annexe IV).

Les méthodes testées pour quantifier la composition complète de nos mélanges ne fournissant pas de résultats satisfaisants, nous avons décidé d'estimer uniquement les quantités de PA libre et greffé par dosage de l'extrémité amine des PA libres.

4.2.3. Dosage des greffons PA libres

Dans cette partie, nous allons doser les terminaisons amines des PA qui n'ont pas réagi comme illustré sur la Figure 109.

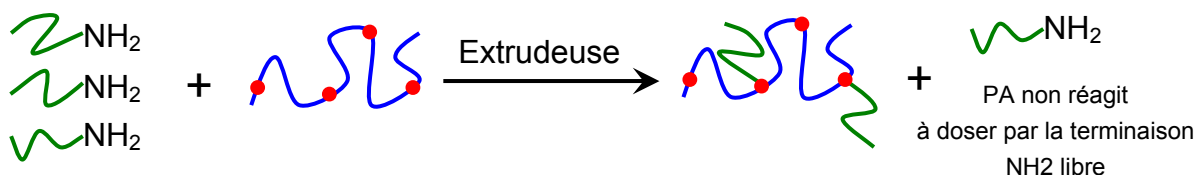


Figure 109 : Schéma de la réaction de greffage en extrudeuse avec à droite les PA libres restant en fin de réaction : ceux que l'on veut doser.

Les amines étant des bases faibles, la méthode la plus simple est un dosage pH métrique par analogie avec l'analyse des PA seuls (chapitre 2). Cependant, dans le matériau final, le PBMA libre et PBMA greffé possèdent des fonctions acides et nous avons vu, au chapitre 2, que la présence d'acides perturbe ce dosage. Le dosage acido-basique des amines libres n'est donc pas possible sur nos matériaux.

Nous avons donc cherché une méthode de dosage des amines qui ne soit pas perturbée par la présence des groupes carboxyliques du PBMA. Pour cela, nous avons appliqué la méthode proposée par le groupe de Macosko¹⁹³ qui utilise la RMN du fluor (¹⁹F) pour doser un aldéhyde fluoré (BTFA) qui a réagi sur les terminaisons NH₂ du PA (Figure 110).

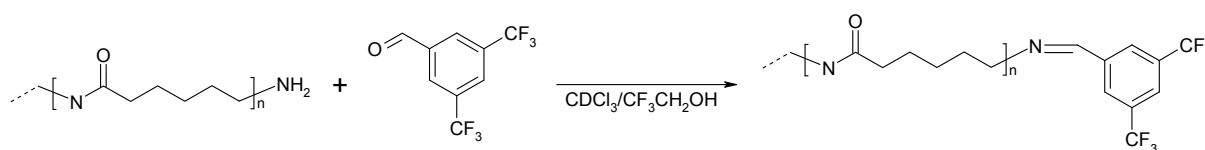


Figure 110 : Réaction entre le 3,5-bis(trifluorométhyle)benzaldéhyde (BTFA) et la terminaison amine des PA dans un mélange de solvant chloroforme deutéré et trifluoroéthanol.

La RMN du ¹⁹F est très sensible et permet de distinguer les fluorures sur l'aldéhyde (BTFA) avant et après réaction avec le PA et ainsi de quantifier les NH₂ libres dans le milieu. On peut ensuite facilement en déduire la quantité de PA greffés sur les PBMA. Un exemple de spectre RMN obtenu pour du PA2,5k est présenté à la Figure 111. Une quantité connue de trifluorotoluène (TFT) est ajoutée dans le milieu pour servir de référence et permettre un dosage absolu des espèces dans le milieu.

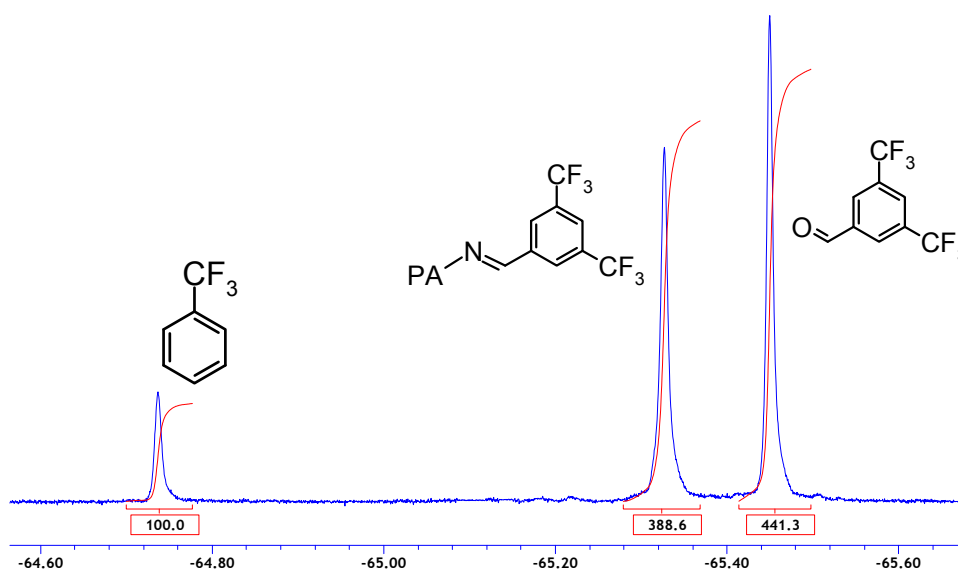


Figure 111 : Spectre RMN ¹⁹F du PA2,5k dans TFE/CDCl₃=75/25 avec du TFT comme sonde (pic à -64,74ppm) et le BTFA libre (-65,33ppm) et lié au PA (-65,45ppm).

Dans la fenêtre spectrale allant de -64 à -66ppm de ce spectre de ^{19}F (Figure 111), les trois pics correspondent, de gauche à droite, au TFT, au BTFBA fixé sur une chaîne de PA et au BTFBA libre. Par intégration de ces pics, on en déduit la quantité de BTFBA qui a réagi qui équivaut à la quantité de PA libre. La concentration en terminaison amine libre de PA dans les matériaux est donnée en méq/kg. Par soustraction à la quantité de PA initiale, on en déduit la quantité de PA greffé. Les résultats seront présentés dans la suite avec les caractérisations mécaniques et les structures de chaque mélange.

Cette méthode convient parfaitement à nos systèmes car elle nous permet de mesurer la quantité de polyamide greffé sur les squelettes de PBMA en s'affranchissant des réactions parasites dues, par exemple, aux acides présents dans le milieu. Cependant, cette technique ne nous fournit ni la densité de greffage sur les PBMA ni la quantité de PBMA non greffé, mais en utilisant les résultats qualitatifs des extractions au chloroforme, on arrive finalement à bien caractériser nos systèmes.

4.3. Greffage sur les copolymères monoblocs : Influence de la réactivité (taux d'acide)

Dans cette partie, nous allons étudier le greffage du PA2,5k sur 4 copolymères monoblocs ayant de 0 à 10mol% d'unités acide méthacrylique sur leur chaîne.

4.3.1. Présentation des copolymères

Les quatre copolymères utilisés ont été synthétisés par ATRP (chapitre 3) et ont des masses molaires comparables et des polymolécularités très faibles (Tableau 24).

Noms des polymères		Masses molaires ¹			% molaire d'acide ²	% acides adjacents ³	Rapport COOH/NH ₂ pour un mélange 70/30 PBMA/PA
complets	courts	Mn	Mw	Ip			
M _{86k} ^{0%, Ip=1,08}	M ^{0%}	85700	92700	1,08	0%	0,00%	0
M _{72k} ^{2,5%, Ip=1,11}	M ^{2,5%}	72200	80100	1,11	2,5%	0,06%	1
M _{72k} ^{5%, Ip=1,08}	M ^{5%}	71900	77800	1,08	5%	0,25%	2
M _{58k} ^{10%, Ip=1,13}	M ^{10%}	58300	66300	1,13	10%	1,00%	4

Tableau 24 : Caractéristiques des copolymères monoblocs avec différents taux d'acides. ¹ masses molaires et polymolécularités estimées par GPC avec calibration universelle. ² estimée par RMN ¹H. ³ calculé à partir de la fraction molaire en acide et d'une répartition aléatoire des MA sur la chaîne.

Le Tableau 24 donne aussi le pourcentage d'acides adjacents sur les chaînes de copolymères. Ceci est important car deux acides adjacents se cyclisent plus facilement qu'un acide et un ester butylique voisin. Ainsi lors de l'extrusion, plus il y a d'acides adjacents sur une chaîne¹⁹², plus il y aura d'anhydrides formés et plus celle-ci sera réactive. Les rapports de sites réactifs sont définis comme les rapports molaires entre les acides méthacryliques (MA) du squelette et les terminaisons amines primaires (NH₂) des greffons PA. Compte tenu de la composition massique de nos mélanges (30% de PA) et de la masse molaire du PA (M_n=2500g/mol), le rapport de sites réactifs passe de 4, pour le mélange à base de M^{10%}, à 1 pour celui à base de M^{2,5%}.

4.3.2. Premières observations

Lors du mélangeage, la charge et le couple de l'extrudeuse sont mesurés. L'évolution de la charge (Figure 112), plus significative que celle du couple, nous donne une première idée qualitative sur l'efficacité de la réaction de greffage.

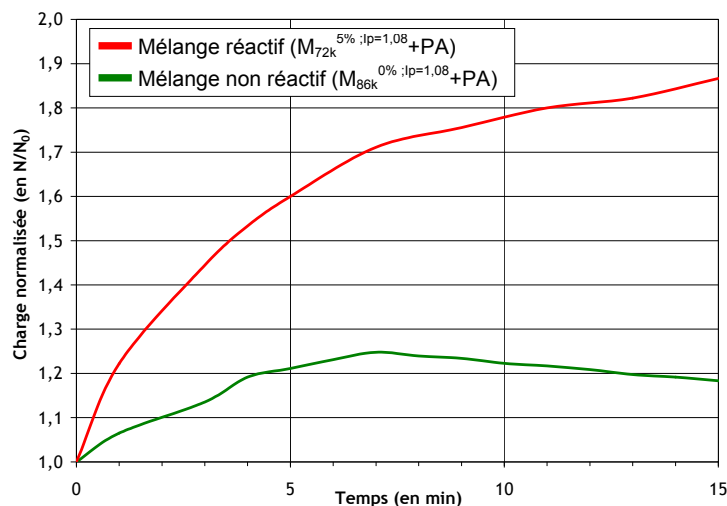


Figure 112 : Évolution de la charge normalisée (charge/charge initiale) de l'extrudeuse au cours de l'extrusion des copolymères monoblocs réactifs et non réactifs en mélange avec du PA2,5k.

La charge pour un mélange réactif (M_{72k}^{5%} ; ip=1,08 + PA) augmente plus rapidement et beaucoup plus fortement (courbe rouge Figure 112) que celle du mélange non réactif (M_{86k}^{0%} ; ip=1,08 + PA, courbe verte). En effet, le greffage induit une structuration du matériau qui provoque une augmentation de la viscosité et donc de la charge mesurée par l'extrudeuse.

La transparence du jonc à la sortie de l'extrudeuse est un autre aspect qualitatif qui nous renseigne sur l'efficacité du mélangeage et du greffage (Figure 113).

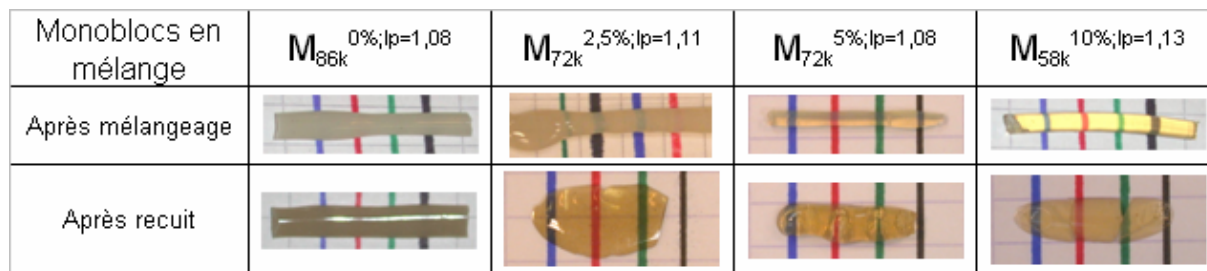


Figure 113 : Aspect visuel (transparence) des joncs en sortie d'extrudeuse et après recuit 24h à 235°C.

Sur la Figure 113, l'aspect des joncs à la sortie de l'extrudeuse (en haut) et après un recuit long (en bas) est présenté. La transparence ou non du matériau nous renseigne sur la taille des domaines de PA dans le mélange. En effet, une dispersion d'un polymère dans une matrice d'indice optique différent va diffuser la lumière si la taille des domaines est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible, le matériau sera opaque. Au contraire, si la taille des domaines est très inférieure à cette longueur d'onde, le matériau apparaît transparent (voir Annexe III). Le mélange non réactif est opaque. Pour les autres mélanges, plus le squelette est réactif, plus le mélange extrudé est transparent. On s'attend donc à ce que la taille des domaines diminue avec la réactivité du squelette. Après recuit, tous les mélanges avec des copolymères réactifs sont transparents, il y a donc réduction de la taille des domaines de PA au cours du recuit.

4.3.3. Efficacité de greffage

L'efficacité de greffage de ces quatre mélanges (Figure 114) est déterminée en dosant la quantité de PA greffée par la méthode décrite au paragraphe 4.2.

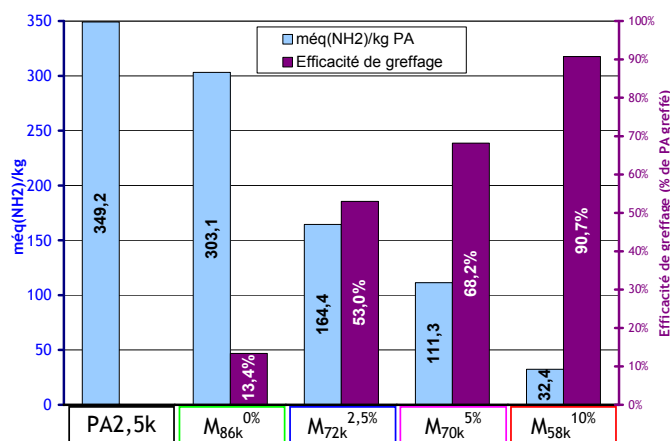


Figure 114 : Dosage par RMN ¹⁹F des terminaisons NH₂ libres et calcul de l'efficacité de greffage des PA (fraction de PA ayant réagi) pour les mélanges avec les squelettes monoblocs de PBMA.

$$\text{Efficacité de greffage} = \frac{[\text{NH}_2]_{\text{PA2,5k}} - [\text{NH}_2]_{\text{mélange extrudé}}}{[\text{NH}_2]_{\text{PA2,5k}}}$$

Équation 24 : Calcul de l'efficacité d'amorçage. $[\text{NH}_2]_{\text{PA2,5k}}$ correspond à la quantité de terminaisons amines dosée dans le PA2,5k avant les extrusions et $[\text{NH}_2]_{\text{mélange extrudé}}$ la quantité de terminaisons amines dans les mélanges extrudés.

4.3. Greffage sur les copolymères monoblocs : Influence de la réactivité (taux d'acide)

Sur ce graphique, la concentration de NH_2 présents dans les matériaux, qui correspond à la quantité de chaînes de PA libre, est représentée en bleu. De ce chiffre et de la concentration de NH_2 dans le PA avant l'extrusion, on calcul l'efficacité de greffage avec l'Équation 24. Le PA2,5k utilisé pour l'extrusion contient naturellement environ 350mmol de terminaisons NH_2 par kg (méq(NH_2)/kg). Après extrusion, plus le squelette est réactif, moins il reste de PA libre. Ainsi, pour des conditions d'extrusion données, l'efficacité de greffage du PA croit de 50 à 90% lorsque le pourcentage d'acide sur la chaîne de PBMA passe de 2,5 à 10%.

Pour le mélange non réactif, avec le squelette $\text{M}^{0\%}$, il y a une faible quantité de terminaisons NH_2 libres qui disparaît. Cela peut être attribué à des réactions parasites qui consomment quelques amines, ou au greffage de quelques chaînes de PA sur les esters butyliques ou sur des méthacrylates hydrolysés.

4.3.4. Morphologies par TEM

La structuration à l'échelle nanométrique de nos mélanges a été observée par microscopie électronique. Les matériaux sont microtomés à température ambiante, marqués à l'acide phosphotungstique (le PA apparaît en noir), et observés au microscope électronique à transmission (voir annexe I : méthodes expérimentales). Les clichés des mélanges en sortie d'extrudeuse, après recuit 1h et après recuit 24h sont présentés à la Figure 115.

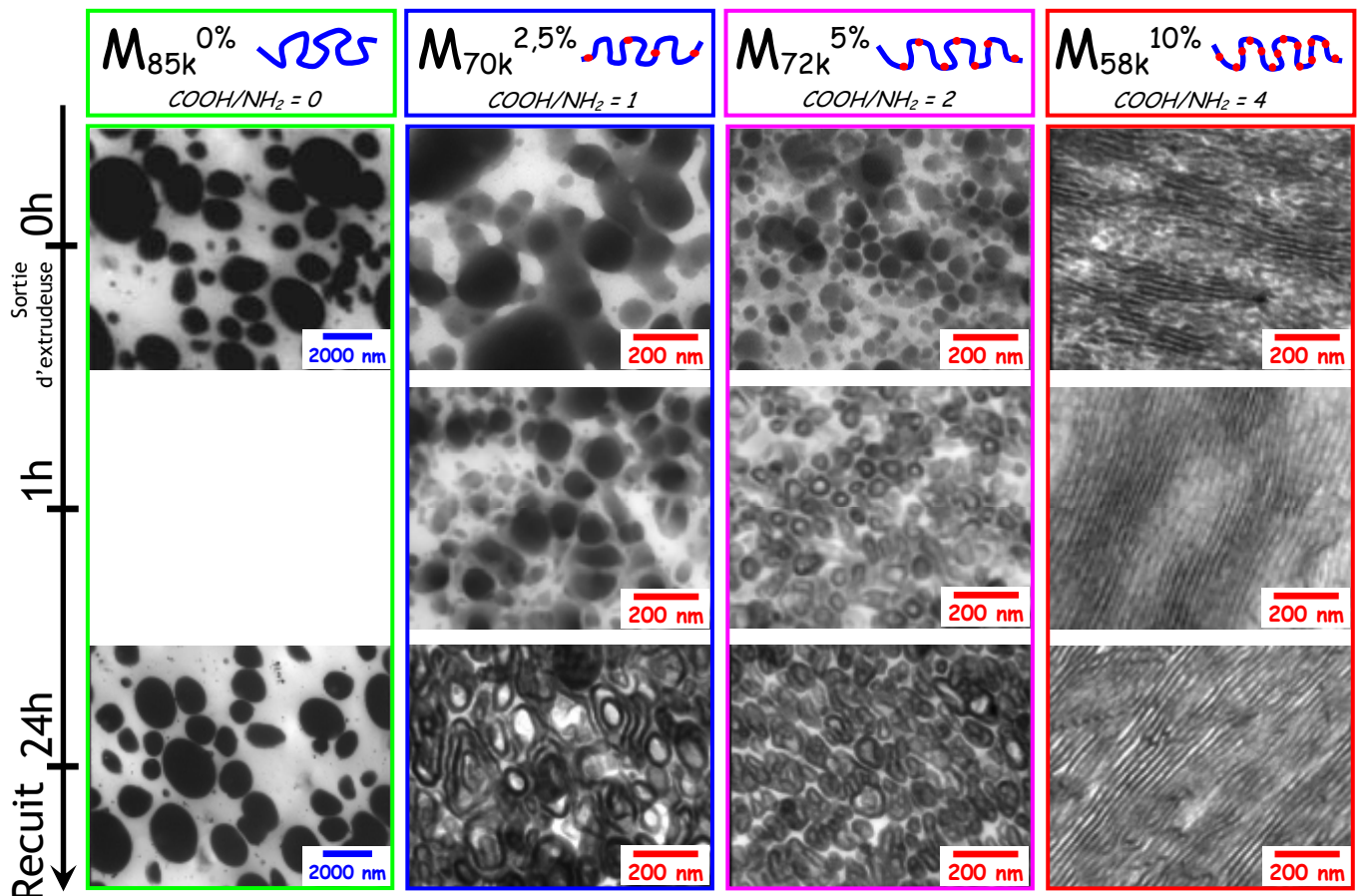


Figure 115 : Images TEM des mélanges PBMAmonobloc/PA2,5k 70/30 en sortie d'extrudeuse en fonction du taux d'acide du squelette : de 0 à 10%.

En sortie d'extrudeuse, le mélange non réactif ($M^{0\%}$) est macroséparé avec des domaines de PA d'un diamètre variant de 500nm à plusieurs μm . Pour les autres mélanges, la taille des domaines diminue lorsque la réactivité du PBMA augmente. Le mélange avec le $M^{2,5\%}$ forme des domaines inférieurs à 100nm, mais il reste beaucoup de PA libre (comme quantifié par RMN) qui s'organise en gros domaines d'une taille supérieure à 200nm. A cause de ces gros domaines ce mélange n'est pas transparent (Figure 113). Le mélange avec le $M^{5\%}$ s'organise en petites sphères de PA d'un diamètre variant de 50 à 150nm et apparaît légèrement opaque. Finalement, le mélange à base de $M^{10\%}$ s'organise en courts domaines lamellaires avec environ 10% de PA libre qui semble s'incorporer dans les domaines lamellaires de PA. Ces morphologies correspondent aux mélanges trempés à l'air en sortie d'extrudeuse, donc hors équilibre.

Au cours du recuit, le mélange non réactif n'évolue pas alors que les trois autres se réorganisent. Pour le $M^{10\%}$, les domaines lamellaires s'agrandissent, pour donner une organisation lamellaire à grande échelle. Les mélanges avec les $M^{5\%}$ et $M^{2,5\%}$ évoluent vers des structures de type vésicule dont la taille et la morphologie locale dépend du pourcentage d'acide. Tout se passe comme si la réaction de greffage continuait lors du recuit consommant les domaines de PA pour former du copolymère greffé et stabiliser des structures très fines comme illustré Figure 116.

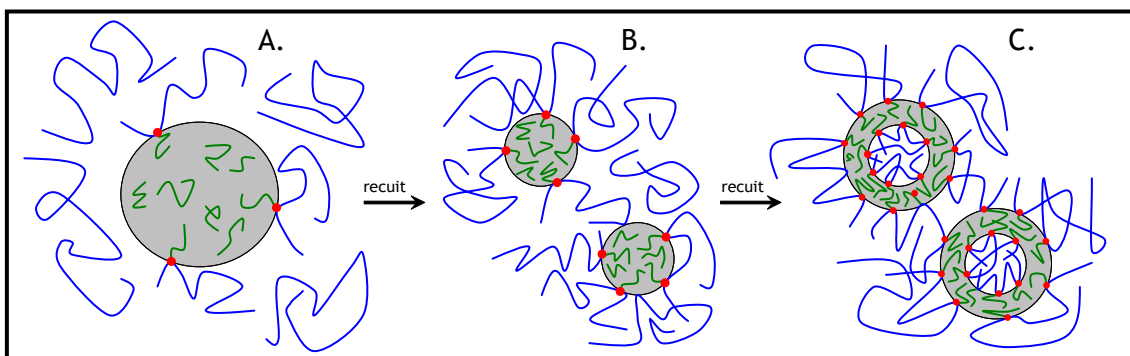


Figure 116 : Schéma de l'évolution des morphologies au cours du recuit des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ et $M^{5\%}$.

Au début du recuit, la taille des domaines de PA du mélange avec le $M^{2,5\%}$ diminue et leur nombre augmente (passage de A à B Figure 116). La structure de ce mélange se rapproche ainsi de celle du mélange avec le $M^{5\%}$ en sortie d'extrudeuse. Ensuite, ces deux mélanges ont des évolutions similaires pour conduire à la formation de vésicules mono et multicouches (passage de B à C Figure 116). Finalement, la distance entre les domaines de PA devient assez petite pour permettre leur pontage par le squelette PBMA.

4.3.5. Propriétés mécaniques aux faibles déformations : DMA

Le module élastique et la $\tan(\Delta)$ des matériaux, avant et après recuit, sont mesurées aux faibles déformations par DMA et présentés à la Figure 117.

4.3. Greffage sur les copolymères monoblocs : Influence de la réactivité (taux d'acide)

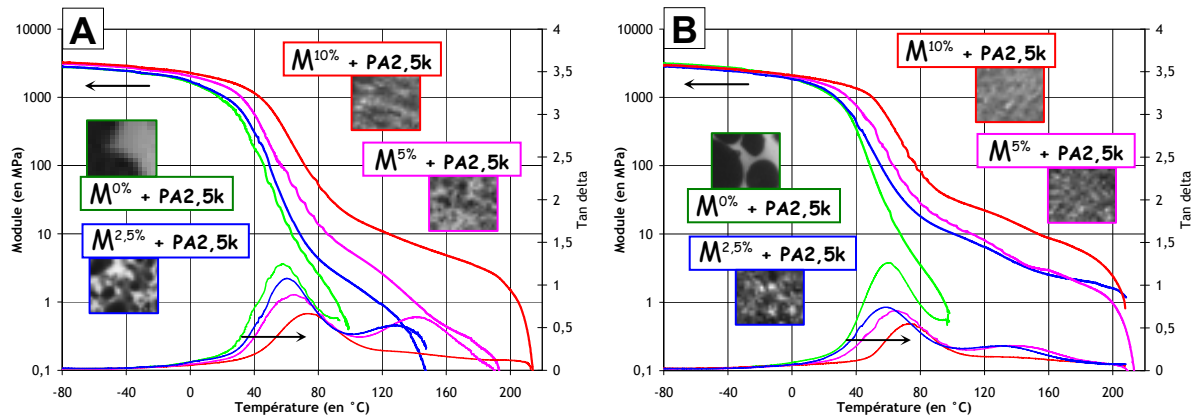


Figure 117 : Courbes de DMA des mélanges à base de PBMA monobloc et de PA (30wt%) : A. en sortie d'extrudeuse et B. après recuit 24h à 235°C.

En sortie d'extrudeuse (Figure 117A), tous les matériaux ont le même module à basse température et jusqu'au premier changement de pente, autour de 40°C, qui correspond à la T_g du squelette de PBMA. Ces T_g , estimées en prenant le maximum de la $\tan(\Delta)$, augmentent avec la concentration en acide sur la chaîne de PBMA. La température à laquelle les matériaux commencent à fluer augmente de 90 à 220°C en fonction de la réactivité du squelette et donc de la quantité de PA greffé. Le mélange non réactif ne présente aucune amélioration par rapport au PBMA seul. Par contre, pour les copolymères réactifs, plus l'on greffe de PA sur les chaînes (Figure 114), plus la morphologie est fine (Figure 115), et meilleure est la tenue en température du matériau. Le matériau avec le $M^{10\%}$, qui s'organise en lamelles, a une très bonne tenue en température jusqu'à la fusion du PA avec un module élastique de plusieurs MPa.

Après recuit (Figure 117b), les propriétés mécaniques du mélange non réactif restent inchangées alors que celles des mélanges réactifs sont fortement améliorées. Les trois mélanges réactifs ne fluent qu'à 220°C (fusion du PA2,5k), ce qui montre une évolution importante des propriétés pour les $M^{2,5\%}$ et $M^{5\%}$ liée à l'évolution de la morphologie (Figure 116). En effet, ces mélanges ont évolué vers des structurations très fines où les domaines de PA peuvent être interconnectés par des chaînes du squelette. Ainsi, la tenue mécanique de ces matériaux entre 80 et 220°C est assurée par les domaines de PA cristallin. Pour le mélange à base de $M^{10\%}$, le module au plateau avant la fusion du PA augmente d'un facteur 2, ce qui peut être relié à la réorganisation du matériau en grand domaines lamellaires (Figure 115).

4.3.6. Conclusion

Pour des copolymères de BMA de masse molaire voisine et de polymolécularité faible, le greffage de chaînes de PA2,5k en extrudeuse est plus efficace pour les squelettes les plus réactifs. En effet, plus il y a de groupes acides sur le copolymère de PBMA, plus le PA se greffe, plus la morphologie du matériau est fine et meilleures sont les propriétés mécaniques. Comme indiqué au début de ce chapitre, le greffage se fait essentiellement sur

les sites anhydrides glutariques formés in-situ dans l'extrudeuse par cyclisation d'un acide avec un acide ou un ester voisin. Or, la cyclisation de deux acides est beaucoup plus rapide. Donc le copolymère qui a le plus d'acides voisins, formera plus d'anhydrides durant l'extrusion, ce qui facilitera le greffage. D'après le Tableau 24, le squelette M^{10%} possède déjà 1% d'acides vicinaux, de quoi former suffisamment d'anhydrides et permettre un greffage très important.

Après le recuit, les mélanges évoluent vers des morphologies nanostructurées. En effet, le recuit est effectué à température élevée et sous vide (235°C ; 0,1mbar) qui favorise la formation d'anhydride. Ainsi, malgré la faible mobilité des chaînes (recuit statique), le recuit est suffisamment long pour qu'une grande partie des chaînes de PA encore libres réagissent avec des chaînes de PBMA de leur voisinage. Les morphologies observées après recuit résultent de la combinaison d'un réarrangement et d'un greffage supplémentaire.

4.4. Greffage sur les copolymères diblocs

Après avoir étudié l'influence du taux d'acide sur la structuration et les propriétés des mélanges, nous allons nous intéresser à l'effet de la distribution des sites réactifs sur le squelette de PBMA. Pour cela, nous utiliserons des structures diblocs où les fonctions réactives (MA) seront réparties que sur un seul bloc et nous ferons varier la longueur des blocs.

4.4.1. Présentation des copolymères diblocs

Les trois copolymères diblocs utilisés pour cette étude ont été synthétisés par ATRP (Chapitre 3) et leurs caractéristiques sont résumées au Tableau 25.

Noms des polymères		Rapports [Bloc ₁]/[Bloc ₂]	Masses molaires ¹			% molaire d'acide ² dans le bloc ₂	Rapport COOH/NH ₂ pour un mélange 70/30 PBMA/PA
complets	courts		Mn	Mw	Ip		
D _{63k} ^{50/50,10%}	D ^{50/50}	50/50	63000	70800	1,12	10%	2,1
D _{82k} ^{60/40,10%}	D ^{60/40}	60/40	82500	88500	1,07	10%	1,5
D _{47k} ^{87/13,10%}	D ^{87/13}	87/13	47400	54300	1,14	10%	0,5

Tableau 25 : Caractéristiques de copolymères diblocs utilisés lors de cette étude. ^{1,2} voir Tableau 24.

Ces copolymères diblocs sont constitués d'un premier bloc de PBMA non réactif et d'un second bloc de PBMA réactif contenant 10mol% de MA. Les masses molaires totales de ces diblocs sont légèrement différentes allant de 47 à 82 kg/mol pour des polymolécularités très faibles. Les rapports de longueurs des blocs varient de 50/50 à 87/13, ce qui signifie que

pour le dernier copolymère, seulement un huitième de la chaîne possède des fonctions réactives. De ce fait, lors des extrusions avec 30wt% de PA, les rapports de sites réactifs (Tableau 25) varient de 2,1 à 0,5, il y a donc un excès d'acide pour les mélanges avec les deux premiers copolymères et un excès d'amine pour celui à base de D^{87/13}. Dans ce dernier cas, toutes les chaînes de PA ne peuvent pas être greffées et il restera théoriquement au moins 50% de PA libre après extrusion.

4.4.2. Premières observations

Nous avons effectué les mélanges de ces copolymères diblocs avec 30% de PA2,5k dans les conditions définies au début de ce chapitre (220°C, 15min, 200tr/min, sous N₂).

Comme avec les copolymères monoblocs, la charge et le couple de l'extrudeuse augmentent fortement pour ces trois mélanges, ce qui traduit une augmentation de viscosité provoquée par le greffage du PA sur les squelettes diblocs.

Un autre aspect qualitatif qui nous apporte des informations sur l'efficacité de greffage, est la transparence du jonc à la fin de l'extrusion (Figure 118).

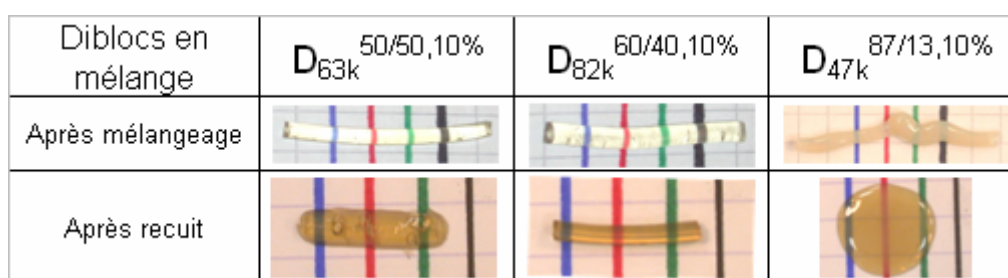


Figure 118 : Aspect visuel des joncs en sortie d'extrudeuse et après recuit 24h à 235°C.

Les joncs en sortie d'extrudeuse sont transparents (Figure 118) pour les mélanges à base de D^{50/50} et D^{60/40} ayant un excès de fonctions acides et légèrement opaque (présence de domaines de PA >100nm) pour le D^{87/13} ayant un défaut d'acide. Après recuit, tous les mélanges sont transparents. Ce qui indique que mélange avec le squelette D^{87/13} a évolué au cours du recuit vers une organisation beaucoup plus fine des domaines de PA.

4.4.3. Efficacité de greffage

Un dosage des chaînes de PA libres est effectué sur ces mélanges pour en déduire l'efficacité de greffage (Équation 24). Les résultats sont présentés à la Figure 119.

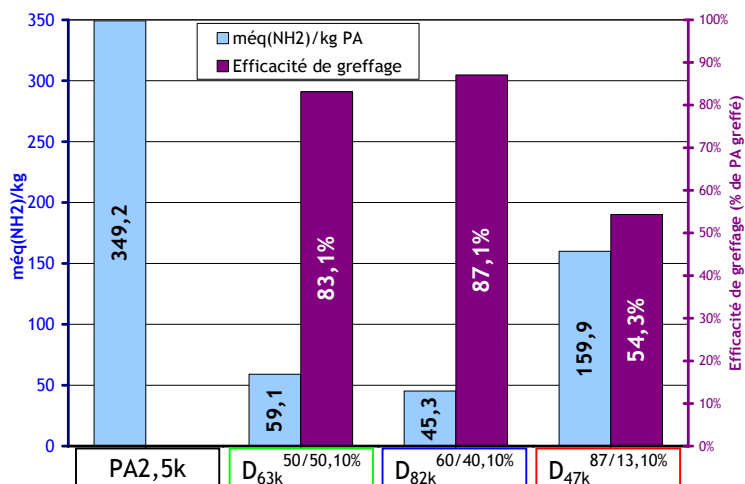


Figure 119 : Dosage des terminaisons NH₂ libres par RMN ¹⁹F et calcul de l'efficacité de greffage des PA pour les mélanges avec les squelettes diblocs de PBMA.

Les mélanges avec des copolymères ayant les blocs réactifs les plus longs D^{50/50} et D^{60/40} permettent de greffer environ 85% des chaînes de PA présentes initialement dans le mélange. Alors qu'avec le D^{87/13}, seulement 54% des chaînes de PA ont réagi. Pour ce mélange, il y a un défaut de sites réactifs sur le squelette méthacrylique, donc toutes les chaînes de PA introduite ne peuvent pas être greffées. Le taux maximal théorique de PA greffé sur ce squelette ne peut dépasser 50%. Nos résultats indiquent que tous les sites COOH du squelette ont dû être greffés.

4.4.4. Morphologie par TEM

Les morphologies des mélanges en sortie d'extrudeuse, après 1h de recuit et après 24h de recuit sont observées par TEM et sont présentées à la Figure 120.

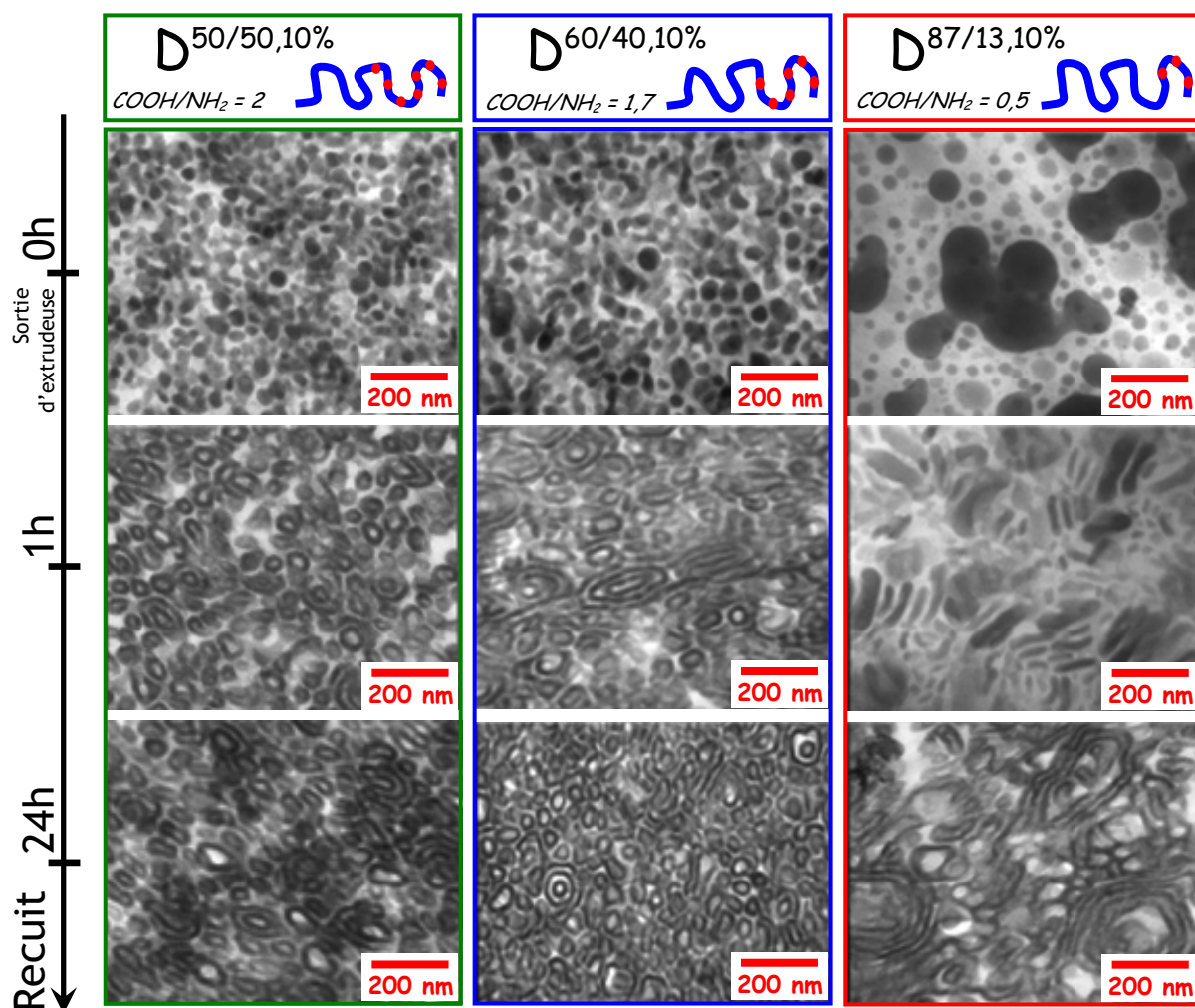


Figure 120 : Images TEM des mélanges à base de diblocs et de PA2,5k en sortie d'extrudeuse, après 1h de recuit à 235°C et après un recuit de 24h à 235°C. Marquage au PTA, le PA apparaît en noir.

Tout d'abord, les copolymères $D^{50/50}$ et $D^{60/40}$ ont des structures (longueurs de bloc) assez similaires et présentent donc des morphologies très proches en mélange avec le PA. En sortie d'extrudeuse, ces deux mélanges s'organisent en petites sphères de PA de 40 à 60nm. La faible quantité de PA libre (dosage Figure 119) s'intègre facilement dans ces sphères. Après 1h de recuit, ils évoluent vers des vésicules en majorité monocouches. Finalement, la structure vésiculaire persiste après 24h de recuit même si leur taille évolue. Le copolymère $D^{87/13}$, avec un bloc réactif très court, forme en mélange avec le PA des petites sphères PA d'environ 40nm de diamètre ainsi que des gros domaines de l'ordre de 200nm composé du PA non réagi. Au cours du recuit, ces gros domaines de PA se divisent d'abord (recuit 1h) en longs bâtonnets de PA (200nm x 50nm), puis s'allongent amenant, après 24h de recuit, à la formation de structures lamellaires fermées ou vésicules multicouches de 300 à 400nm de diamètre. Entre ces grosses structures, des petites vésicules monocouches d'environ 50nm semblent provenir du réarrangement des petites sphères observées en sortie d'extrudeuse.

Les structures diblocs favorisent la formation de vésicules, le copolymère greffé s'auto-organise localement en petit domaines lamellaires courbés par la présence du bloc non réactif.

4.4.5. Propriétés mécaniques : DMA

Le module élastique et la $\tan(\Delta)$ de ces mélanges, avant et après recuit, sont présentés en fonction de la température à la Figure 121.

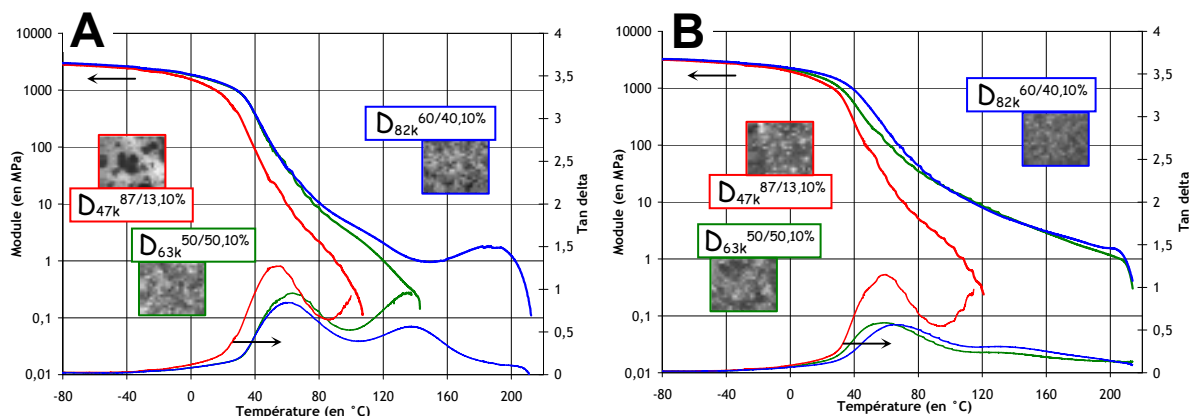


Figure 121 : DMA des mélanges diblocs et PA2,5k en sortie d'extrudeuse (A) et après recuit 24h à 235°C (B).

En sortie d'extrudeuse (Figure 121a), les mélanges à base de diblocs présentent deux évolutions différentes : le D^{87/13} et les deux autres. Le mélange à base du D^{87/13} a une Tg du PABu plus basse (55°C) que les deux autres mélanges et flue vers 100°C. Les deux mélanges avec le D^{50/50} et D^{60/40} ont des comportements identiques jusqu'à 120°C (Tg(PABu) vers 65°C). Au delà, le module du D^{60/40} augmente et le matériau flue à 210°C alors que le D^{50/50} à 140°C. Cette évolution atypique des propriétés mécaniques du mélange D^{60/40} traduit une évolution morphologique et structurale au cours de la mesure.

Après recuit (Figure 121b), les deux mélanges à base de D^{50/50} et D^{60/40} ont des comportements identiques que l'on peut corrélérer à leur morphologie similaire. La réorganisation de ces deux mélanges lors du recuit a permis de créer des ponts entre les domaines de PA pour que les matériaux aient des tenues mécaniques jusqu'à la fusion du PA. Au contraire pour le dernier mélange, l'effet du recuit et de la réorganisation ne permet pas d'améliorer les propriétés du matériau. Pour ce mélange, le bloc réactif est trop courts (6000 g/mol) pour permettre de former des ponts entre les vésicules de PA. Cela ne permet donc pas au PA de structurer le matériau et de lui apporter une tenue aux hautes températures. Finalement, il est intéressant de noter que ces trois mélanges à base de copolymères diblocs ont un module élastique toujours inférieur à celui du mélange avec le monobloc M^{10%} (Figure 117).

4.4.6. Conclusions

L'utilisation des copolymères diblocs avec un seul bloc réactif pour greffer du PA nous a permis de comprendre l'influence respective de la longueur des blocs sur les propriétés mécaniques et sur la morphologie du mélange.

Premièrement, la présence d'une partie de la chaîne non réactive handicape les propriétés finales du matériau. Le bloc réactif doit avoir une longueur suffisante pour permettre de former des ponts entre les domaines de PA et offrir ainsi une bonne tenue en température au matériau. Deuxièmement, tous ces mélanges à base de PBMA et PA se structurent localement en lamelles pour former des vésicules mono et multicouches. Finalement, comme on l'a vu pour le mélange avec le dibloc D^{87/13}, les structures formées (vésicules multicouches) permettent d'incorporer une grande quantité de chaînes de PA libres (environ 50%) après le recuit.

Ces structures de copolymères diblocs greffés poly(A)_m-block-poly(A-graft-B)_n ont été déjà étudiée dans la littérature pour former des structures « comb-coil » ayant la possibilité d'avoir une séparation de microphase à deux échelles¹⁹⁴. En effet, la théorie de ségrégation faible prévoit une ségrégation entre le bloc d'homopoly(A) et le bloc greffé ou entre les greffons et le squelette (bloc d'homopoly(A) et bloc de poly(A) sur lequel sont fixés les greffons) comme illustré Figure 122.

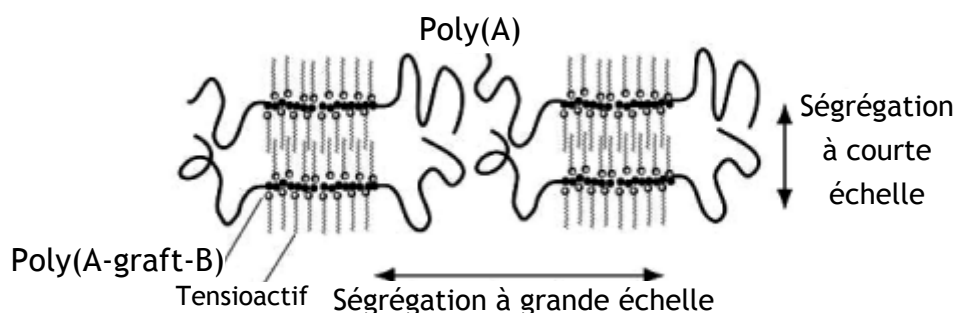


Figure 122 : Schéma de la ségrégation à deux échelles dans les copolymères dibloc greffés poly(A)_m-block-poly(A-graft-B)_n¹⁹⁷.

Cependant, la majorité de ces études ont été faites avec des greffons très courts de type tensioactif en utilisant un premier bloc de PS et un second bloc de P4VP sur lequel peuvent venir se fixer les tensioactifs par des liaisons de faibles énergie (liaison H)^{195,196}. Ce qui permet d'obtenir diverses morphologies : lamelles dans sphères, lamelles dans cylindre, lamelles dans lamelles...¹⁹⁷ Les équivalents avec des greffons polymères ont aussi été obtenus par grafting from de PI sur le second bloc d'un squelette de PS-b-P(S-co-CMS)¹⁹⁸. Ainsi en fonction de la longueur des greffons, ils obtiennent une ségrégation à différentes échelles. Sur un squelette de 47kg/mol, ils greffent de 9 à 13 greffons de masses molaires entre 2,7 et 4,3kg/mol, ce qui est comparable à nos copolymères diblocs greffés, où nous avons entre 5 et 12 greffons de 2,5kg/mol sur des copolymères de 60kg/mol. Nous n'observons cependant pas la ségrégation à grande échelle entre le bloc greffé avec les greffons et les blocs d'homPBMA, mais uniquement à courte échelle entre le PA et le squelette complet de PBMA. Dans nos systèmes la ségrégation PA/PBMA est importante et le PA se sépare pour cristalliser dans ses propres domaines.

4.5. Greffage sur les copolymères triblocs

Les structures triblocs de PBMA permettent d'obtenir des matériaux avec des greffons PA uniquement aux extrémités du squelette, le bloc central non réactif pouvant servir de pont entre les domaines de PA dans le but d'améliorer les propriétés du matériau. Nous étudions le greffage du PA sur deux copolymères triblocs avec des longueurs de blocs réactifs différents mais des masses molaires totales identiques.

4.5.1. Présentation des copolymères triblocs

Les triblocs utilisés lors de cette étude ont été synthétisés par ATRP (chapitre 3) et leurs caractéristiques sont résumées au Tableau 26.

Noms des polymères		Rapports [Bloc ₁]/[Bloc ₂] /[Bloc ₃]	Masses molaires ¹			% molaire d'acide ² dans les bloc ₁ et ₃	Rapport COOH/NH ₂ pour un mélange 70/30 PBMA/PA
complets	courts		Mn	Mw	Ip		
T _{71k} ^{12/75/12,10%}	T ^{12/75/12}	12/75/12	71000	80400	1,13	10%	1,0
T _{74k} ^{25/50/25,10%}	T ^{25/50/25}	25/50/25	74100	86600	1,16	10%	1,9

Tableau 26 : Caractéristiques des triblocs utilisées pour le greffage en extrudeuse.

Les deux triblocs ont des masses molaires et des polymolécularités quasi-identiques (72 kg/mol et Ip=1,15), et possèdent des espèces réactives (MA) uniquement sur les blocs latéraux. Les longueurs des blocs réactifs varient de 1/2 à 1/4 de la chaîne totale.

4.5.2. Premières observations

Pendant le mélangeage, la charge de l'extrudeuse nous renseigne sur la qualité du mélangeage. Pour ces deux mélanges, la charge augmente de manière significative traduisant un bon mélangeage et un greffage important.

Une fois les matériaux récupérés (Figure 123), leur transparence nous renseigne sur la taille des domaines de PA qui les compose.

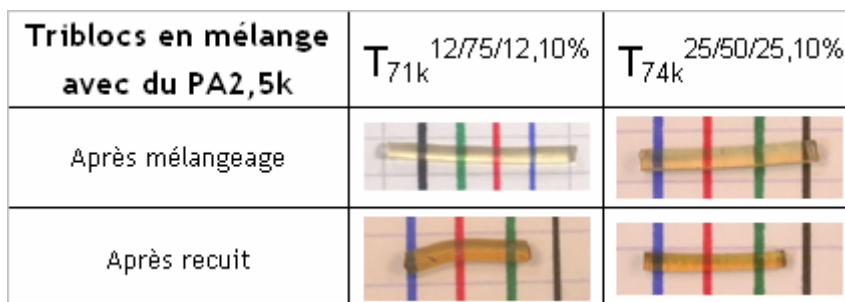


Figure 123 : Aspect visuel des joncs en sortie d'extrudeuse et après recuit 24h à 235°C.

Les deux mélanges avec les triblocs $T^{12/75/12}$ et $T^{25/50/25}$ donnent des extrudats transparents en sortie d'extrudeuse et après recuit. On peut donc supposer que les mélanges sont constitués de domaines de PA très petits ($d < 100\text{nm}$).

4.5.3. Efficacité de greffage

Les chaînes de PA non greffées sont dosées par la méthode décrite au paragraphe 4.2 et l'efficacité de greffage est calculée (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

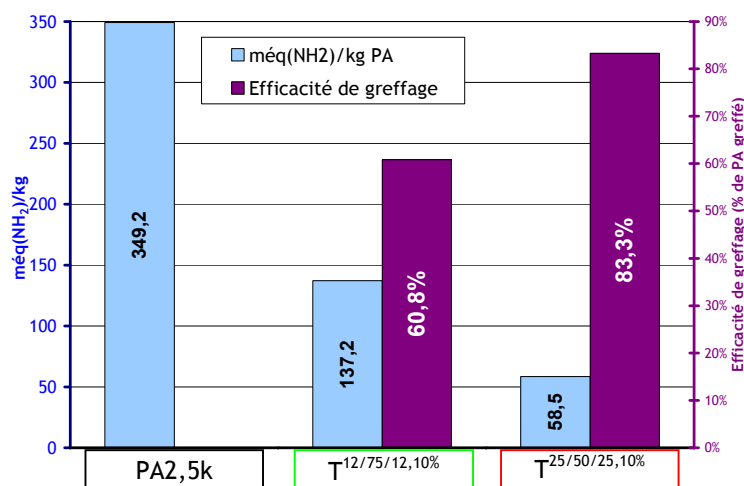


Figure 124 : Dosage des terminaisons NH₂ libres dans le matériau à base de copolymères triblocs et efficacité de greffage lors de l'extrusion.

Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations visuelles : le greffage est très efficace avec 60% des chaînes de PA greffées sur le $T^{12/75/12}$ et 83% sur le $T^{25/50/25}$. Ces résultats permettent de tirer les mêmes conclusions que pour les diblocs : plus les blocs réactifs sont longs et plus l'efficacité de greffage est élevée.

4.5.4. Morphologie par TEM

Les morphologies de ces mélanges sont observées par TEM, avant et après recuit, et présentées Figure 125.

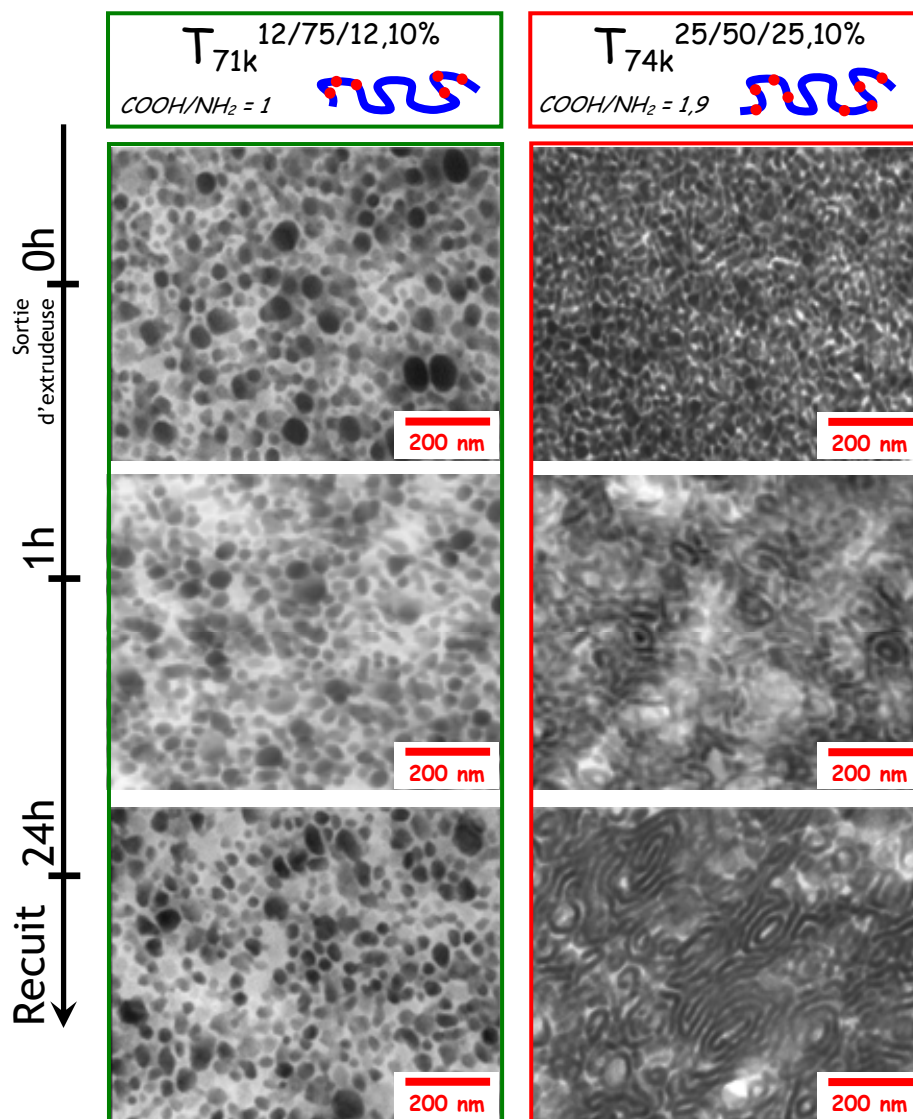


Figure 125 : Images TEM des mélanges à base de triblocs et de PA2,5k en sortie d'extrudeuse, après 1h de recuit à 235°C et après un recuit de 24h à 235°C. Marquage au PTA.

Le mélange à base du $T^{12/75/12}$ se structure en petites sphères de 40 à 80nm et les 40% de PA libre dans le mélange sont incorporés dans ces sphères qui sont stabilisées par le copolymère greffé. Le second mélange présente une structure très fine de petits domaines d'environ 30nm plutôt sphériques qui semblent être liés entre eux. La faible quantité de PA libre (17%) de ce matériau est incorporée dans ces petits domaines.

Après recuit, le mélange à base de $T^{12/75/12}$ n'évolue pas et conserve sa structure sphérique. Au contraire, le mélange avec le $T^{25/50/25}$ se réorganise vers une structure où cohabite des vésicules et des lamelles tortueuses. En effet, la présence du bloc non réactif au milieu du squelette offre une grande liberté au système, et permet de former des vésicules multicouches reliées entre elles par des lamelles de copolymère greffé.

4.5.5. Propriétés mécaniques : DMA

Les propriétés mécaniques de ces mélanges, avant et après recuit, sont analysées par DMA et présentées à la Figure 126.

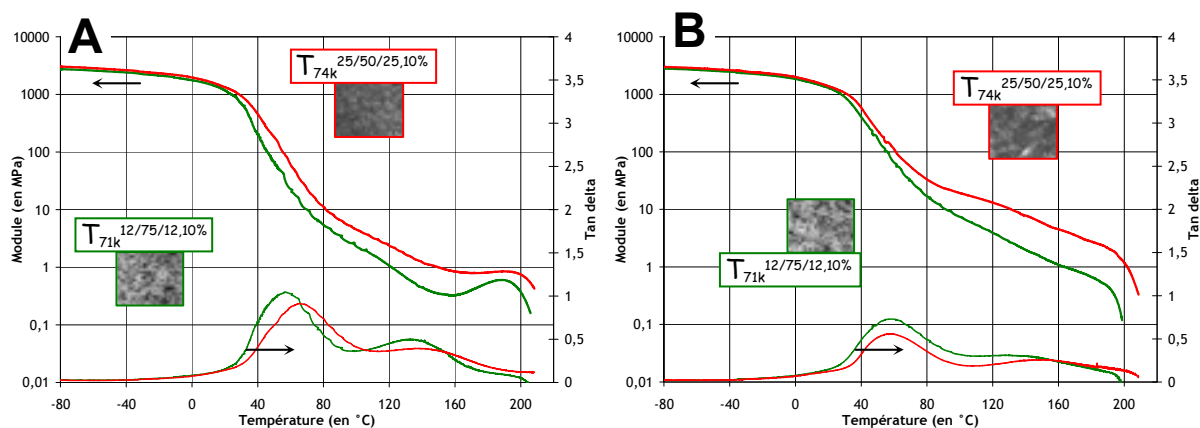


Figure 126 : DMA des mélanges de triblocs et de PA : A. en sortie d'extrudeuse et B. après recuit 24h à 235°C.

En sortie d'extrudeuse (Figure 126a), les mélanges ont des comportements mécaniques similaires : la T_g du PABu est plus faible (57°C et 65°C) pour le mélange avec le $T^{12/75/12}$ (avec le moins d'acide) et le module élastique est aussi plus bas pour ce mélange (2,2 et 4,4MPa à 100°C). Au delà de 160°C, le module des deux mélanges augmente et ceux-ci flue vers 210°C. Cette évolution spécifique traduit une cristallisation des chaînes de PA piégées sous forme amorphe en sortie d'extrudeuse. En effet, au delà de la T_g du PA, les chaînes de PA amorphes sont suffisamment mobiles pour se réorganiser et cristalliser, cela provoque un durcissement du matériau. Ce phénomène est facilement observable sur le mélange à base de $T^{12/75/12}$, car sa morphologie est stable au cours du recuit, et l'amélioration des propriétés mécanique observée après le recuit est uniquement due à une meilleure cristallisation du PA. Ce point sera détaillé dans au paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Après recuit (Figure 126a), les deux matériaux ont des comportements mécaniques très semblables avec une tenue mécanique supérieure à 200°C. Cette première constatation nous permet de dire que les domaines de PA de ces matériaux sont pontés par des chaînes des triblocs greffés permettant ainsi au PA cristallin d'assurer la tenue des matériaux jusqu'à 210°C. Le mélange à base de $T^{12/75/12}$ a cependant un module légèrement plus faible que celui du mélange avec le $T^{25/50/25}$. Les blocs réactifs du $T^{12/75/12}$ sont sûrement trop courts pour permettre de greffer suffisamment de chaînes de PA sur le squelette pour former des domaines de PA solides et assurer une bonne cohésion au matériau.

4.5.6. Conclusion

L'utilisation de structure tribloc pour former des copolymères greffés permet, grâce au bloc central non réactif, de ponter facilement les domaines de PA et ainsi d'obtenir une tenue mécanique aux hautes températures. Avec le même nombre de chaînes de PA greffées par squelette, une structure tribloc sera plus solide qu'un dibloc ou monobloc, car les greffons de PA sont placés de manière à optimiser leur arrangement en nano-domaines reliés entre eux.

Par exemple, le $T^{12/75/12}$ possède autant d'espèces réactives que le monobloc $M^{2,5\%}$ mais concentré sur extrémités, ce qui permet de greffer plus de PA sur le squelette et d'avoir de meilleures propriétés mécaniques après le mélangeage. D'autre part, en faisant varier la longueur du bloc central non réactif, on peut obtenir des structures sphériques ou lamellaires.

4.6. Comparaisons des architectures

Après avoir étudié, les différentes architectures indépendamment, nous comparons ici la réactivité ainsi que la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges en fonction de la structure du squelette : monobloc, dibloc et tribloc. Nous verrons ensuite comment choisir un squelette pour obtenir une morphologie donnée.

4.6.1. Comparaison des différentes architectures

4.6.1.1. Copolymères choisis et conditions d'extrusion

Comme nous l'avons vu lors de l'étude des copolymères monoblocs greffés, la densité d'espèces réactive sur la chaîne influence beaucoup l'efficacité de greffage et les propriétés. C'est pourquoi nous avons choisis pour la comparaison trois squelettes avec des concentrations en acides par blocs réactif de 10%. Les architectures des trois copolymères choisis sont présentées à la Figure 127.



Figure 127 : Représentation schématique des architectures utilisées pour la comparaison. PBMA en bleu et $p(BMA-co-MA)$ avec 10% de MA en rouge.

La quantité totale de MA par squelette est différente entre le monobloc et les deux autres, mais dans les trois cas, il y a un excès d'acide par rapport aux fonctions amines pour permettre un greffage efficace. Après extrusion, les mélanges de ces squelettes avec le PA ont des quantités de PA greffé très proches (entre 83 et 90%). Cela nous permet de comparer les morphologies et propriétés de copolymères greffés avec les mêmes quantités de greffons PA et ainsi de voir uniquement l'influence de l'architecture du squelette.

4.6.1.2. Comparaison des morphologies

Les morphologies après recuit observées par TEM ainsi que les organisations schématiques de ces structures sont regroupées à la Figure 128.

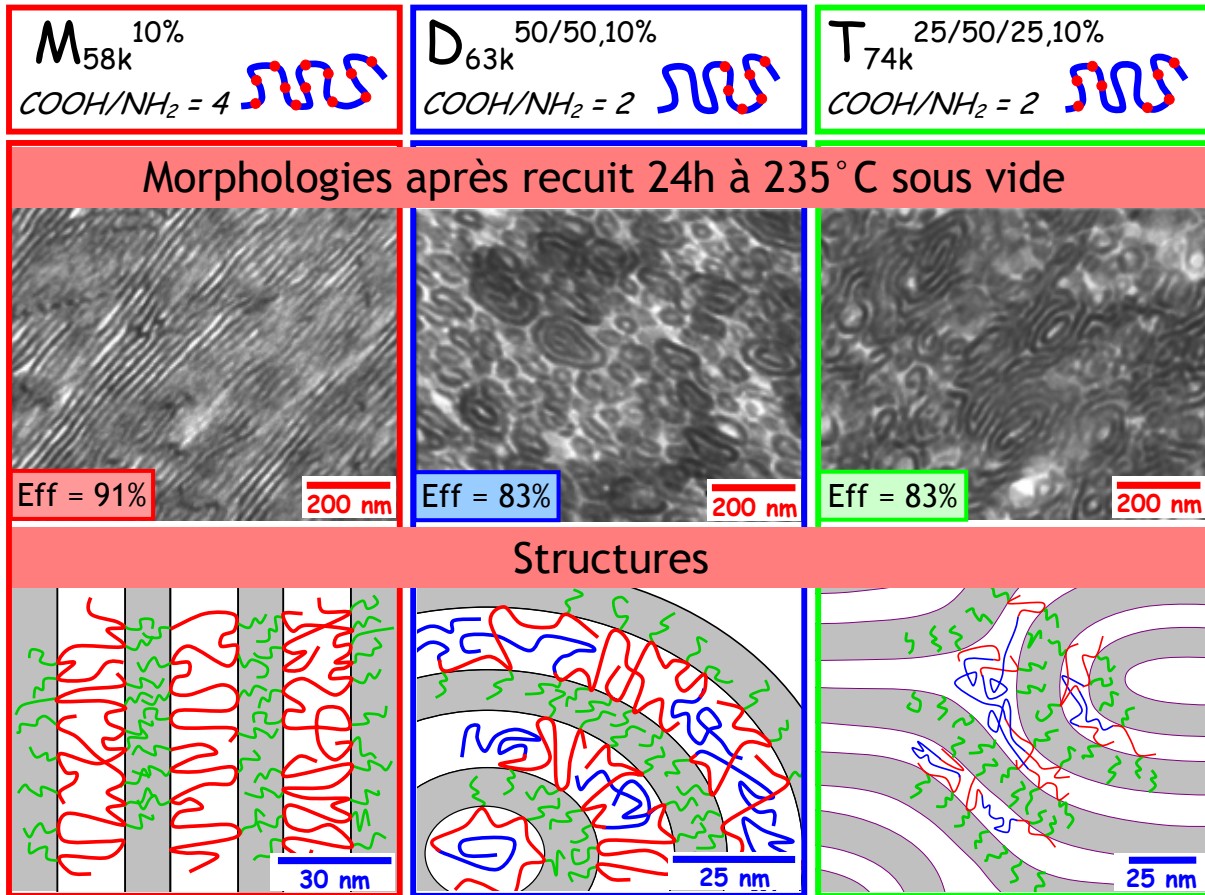


Figure 128 : Morphologies observées par TEM et représentations schématiques des mélanges en fonction du type d'architecture du squelette (monoblocs, diblocs et triblocs) avec la même densité d'acide sur les blocs réactifs. L'efficacité de greffage mesurée en sortie d'extrudeuse est ajoutée en encadré précédée de Eff.

En sortie d'extrudeuse, Ces trois mélanges ont des morphologies très fines avec moins de 17% de PA libre incorporé dans des domaines d'une taille inférieure à 50nm (Figure 115, Figure 120 et Figure 125). Les diblocs et triblocs s'arrangent en domaines sphériques, alors que le monobloc forme des domaines lamellaires de taille limitée.

Après recuit, les trois copolymères greffés s'organisent localement en structure lamellaire. Dans les cas du dibloc et du tribloc, le bloc non réactif du squelette impose une courbure à ces lamelles qui peuvent se refermer sur elle-même pour former des vésicules multicouches. Quand le bloc non réactif est placé au milieu du squelette (tribloc), il permet plus de liberté au système et il apparait deux types de courbure pour former des lamelles reliant les vésicules. Avec le copolymère monobloc, les greffons sont répartis sur toute la longueur du squelette et forment une structure lamellaire à grande échelle.

4.6.1.3. Comparaison des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques (DMA) de ces mélanges avant et après recuit sont regroupées à la Figure 129. Ces courbes ont déjà été analysées en fonction des morphologies utilisées dans les paragraphes précédents, ici, nous ne ferons que les comparer entre elles.

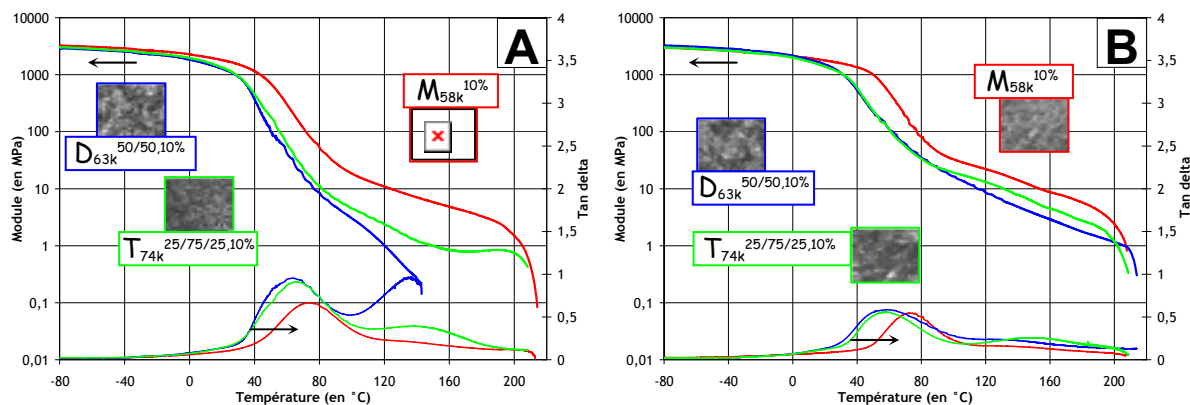


Figure 129 : DMA des mélanges des copolymères monobloc, dibloc et tribloc avec du PA2,5k en sortie d'extrudeuse (A) et après recuit 24h à 235°C (B).

En sortie d'extrudeuse (Figure 129a), les propriétés mécaniques sont dictées par la microstructuration du mélange. La tenue en température des matériaux est maximale pour le mélange avec le monobloc (tenue jusqu'à 210°C) alors que le dibloc flue vers 140°C. La structure lamellaire permet la continuité des domaines cristallins du PA dans le matériau et lui confère de bonnes propriétés. Au contraire, la structure sphérique du mélange à base de dibloc ne présente ni continuité, ni pontage des domaines de PA, et donc les propriétés du matériau sont inférieures aux autres. Par contre, les domaines sphériques du mélange à base du tribloc sont reliés entre eux par des chaînes du squelette (car la distance inter-domaine est assez faible) et offrent une tenue mécanique au matériau jusqu'à 210°C. Après recuit (Figure 129b), les trois mélanges ont des propriétés très similaires avec au delà de la T_g du squelette un plateau caoutchoutique jusqu'à la fusion du PA. La structure lamellaire du monobloc greffé confère au système un module à 150°C plus élevé que celui des structures de lamelles courbées du tribloc et de vésicules du dibloc. Les matériaux où le PA est continu ont une meilleure tenue en température que les matériaux où les domaines de PA cristallin sont uniquement pontés par les chaînes de PBMA.

4.6.2. Comment contrôler la morphologie en adaptant le squelette

Nous avons vu que la morphologie des mélanges était dictée par l'architecture et la fonctionnalité des squelettes utilisés pour le greffage. A partir de l'ensemble des copolymères étudiés, nous en déduisons une correspondance entre le type de morphologie souhaité et l'architecture du squelette à choisir pour l'obtenir comme illustré à la Figure 130 :

- * Choisir une morphologie (étape 1) : lamellaire, vésiculaire, sphériques...
- * De la structure du copolymère greffé, on obtient l'architecture (répartition des sites réactifs) du squelette à utiliser pour le greffage du PA2,5k (étape 4)

Il y a deux étapes intermédiaires qui permettent de remonter à l'architecture du squelette à partir de la morphologie :

- * L'analyse de l'organisation du copolymère greffé dans la morphologie désirée (étape 2)
- * L'extraction de la structure du copolymère greffé à partir de l'étape 2 (étape 3)

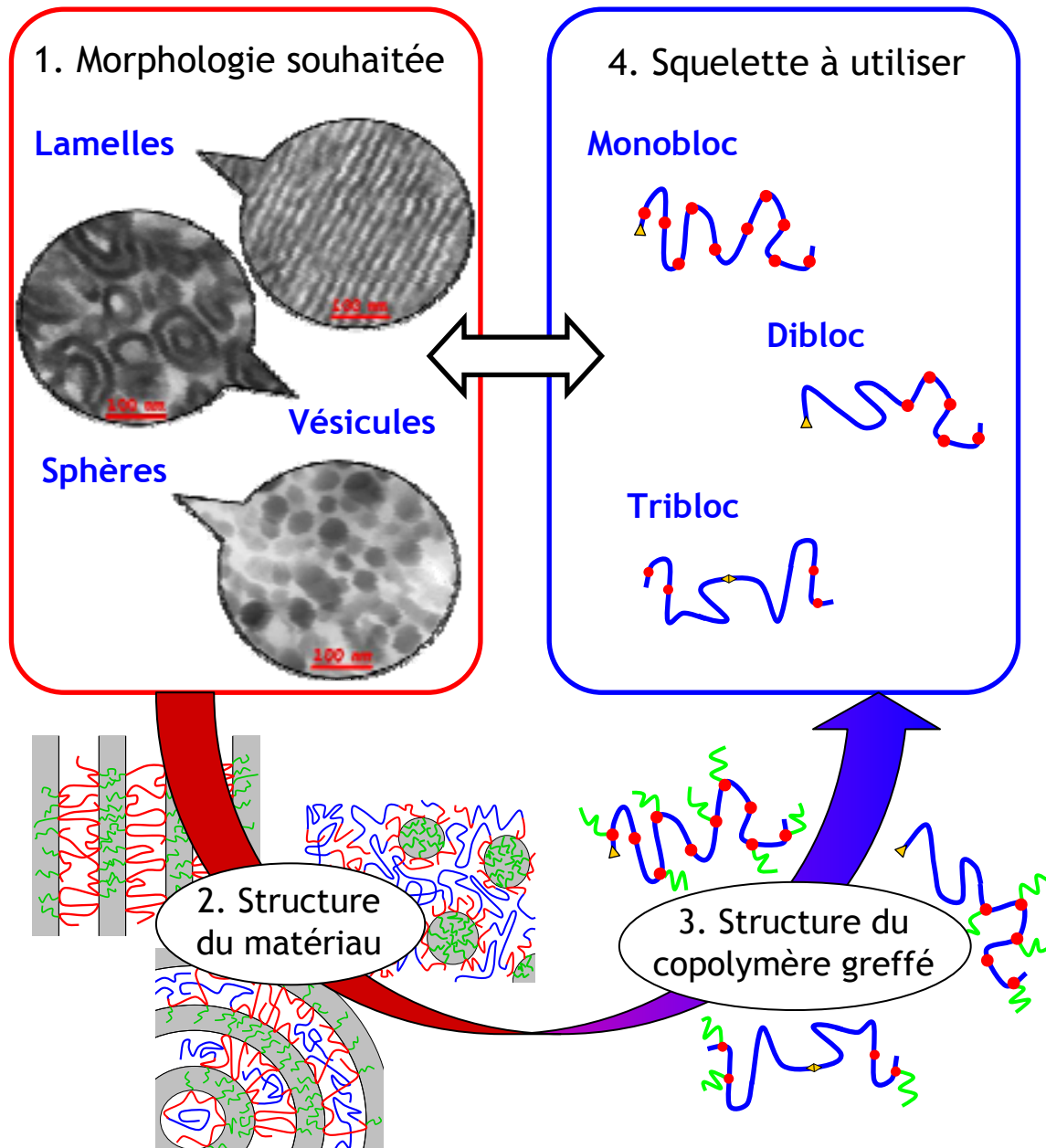


Figure 130 : Méthodologie pour choisir le design du squelette en fonction de la morphologie souhaitée du matériau final.

4.7. Effets du recuit

Lors de l'étude de ces matériaux, nous avons vu un effet important du recuit sur les morphologies et les propriétés, c'est pourquoi, nous allons étudier plus en détails les phénomènes thermiques mis en jeu lors du recuit et l'influence de sa durée.

4.7.1. Temps de recuit

Pour illustrer le réarrangement et l'évolution des morphologies en fonction du temps de recuit, nous avons choisi les deux copolymères avec des densité d'acides sur la chaîne différente : $M^{10\%}$ et $M^{2,5\%}$.

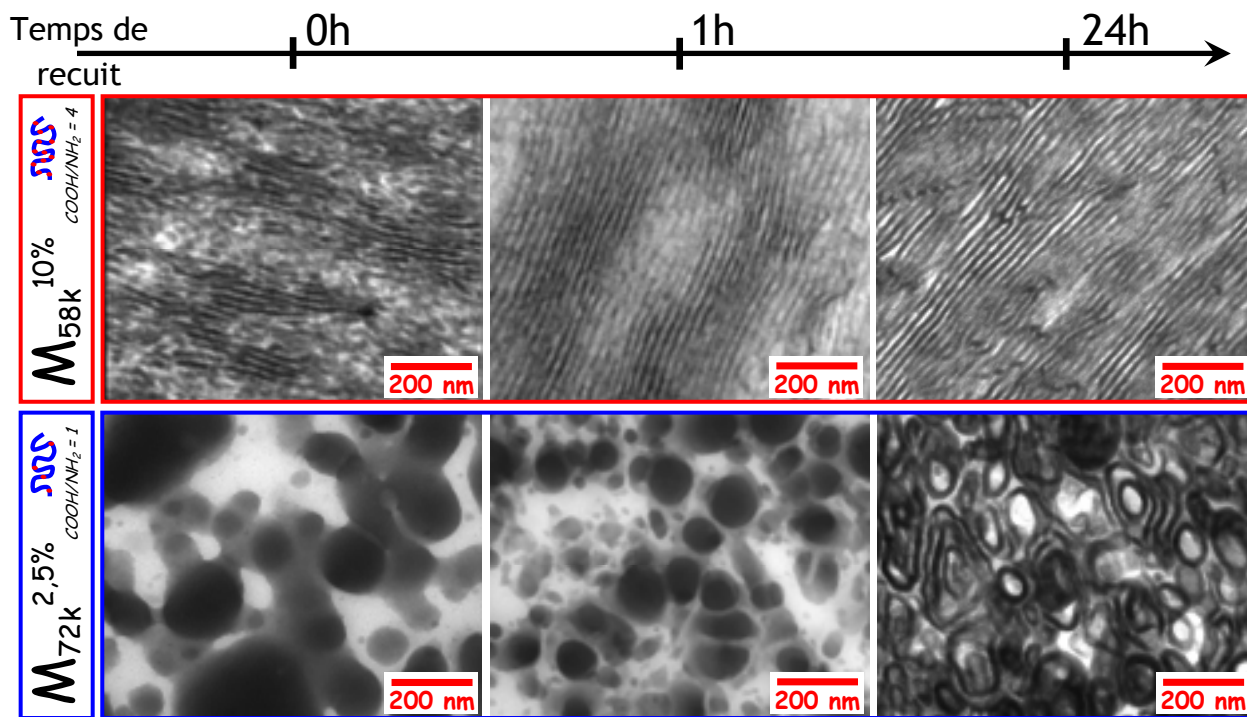


Figure 131 : Évolution des morphologies de trois copolymères greffés en fonction du temps de recuit à 235°C sous vide

Dès la première heure de recuit, la morphologie évolue de façon significative et tend vers sa structure observée au bout de 24h.

Les évolutions les plus importantes sont observées pour les mélanges à base de copolymères possédant peu d'espèces réactives. Après extrusion, l'avancement de la réaction de greffage est assez faible et il reste beaucoup de chaînes de PA libres dans ces mélanges. Ainsi, durant le recuit, il se produit deux phénomènes simultanés : la reprise de la réaction de greffage et le réarrangement des constituants. Par exemple, le mélange à base de $M^{2,5\%}$ (Figure 131) possède 47% de PA non réagis en sortie d'extrudeuse qui se structure en domaines d'un diamètre supérieur à 200nm. Puis au cours du recuit, ces domaines commencent par se diviser en plus petits domaines au fur et à mesure que des copolymères greffés supplémentaires sont formés et que ces derniers peuvent stabiliser l'interface. Ce greffage se fait essentiellement sur les chaînes de PBMA proches des interfaces, pour former des chaînes fortement greffées alors que les chaînes loin de l'interface resteront pas ou faiblement greffées.

Pour les mélanges à base de copolymères les plus réactifs (avec 10% d'acide), comme il ne reste plus beaucoup de PA libre dans les matériaux, la réaction de greffage durant le recuit est limitée. L'évolution observée est donc due majoritairement au réarrangement des

copolymères greffés. Par exemple, pour le mélange avec le M^{10%} (Figure 131), le recuit a pour effet d'augmenter l'ordre à grande distance du système.

4.7.2. Recristallisation durant le chauffage

Nous venons de voir qu'au cours du recuit à 235°C, lorsque tous les constituants sont fondus, réarrangement et greffage se produisent. Nous allons maintenant étudier l'évolution des systèmes et la cristallisation du PA à plus basse température. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est un bon moyen pour observer les phénomènes thermiques qui se produisent dans nos matériaux.

Entre 50 et 210°C, les domaines cristallins du PA sont immobiles et structurent le matériau alors que les chaînes amorphes de PA et du squelette peuvent se réarranger localement. Un réarrangement morphologique est donc localement possible, pour s'affranchir de cela, nous avons choisi d'étudier le mélange à base du T^{12/75/12} qui conserve une structure sphérique au cours du recuit. De plus, nous avons vu une évolution peu commune du module au cours du chauffage (DMA Figure 125).

La Figure 132 présente la superposition des courbes de DSC et de DMA au cours du chauffage (avec la même vitesse : 2°C/min) pour ce mélange avant et après recuit.

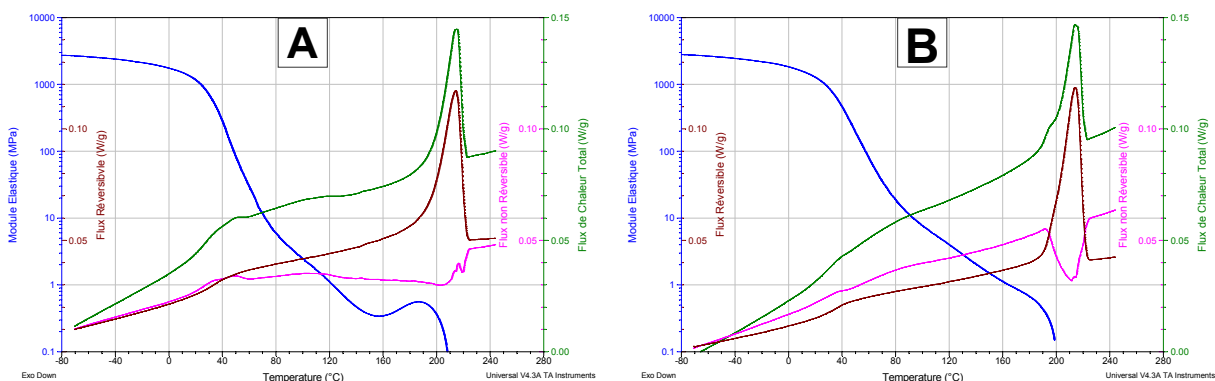


Figure 132 : Superposition DSC et DMA pour le mélange T^{12/75/12} + PA en sortie d'extrudeuse (A) et après recuit 24h à 235°C (B).

La DSC modulée permet par un chauffage spécifique de séparer le flux de chaleur classique (courbe verte) en un flux réversible (courbe brune) caractéristique des phénomènes de fusion et un flux non réversible (courbe rose) caractéristique des phénomènes de cristallisation.

Sur le mélange en sortie d'extrudeuse (Figure 132A), dès 45°C, le flux réversible s'écarte du non réversible traduisant de la cristallisation dans le matériau. Ce pic de cristallisation s'étale jusqu'à la fusion du PA. En effet, lors de la trempe en sortie d'extrudeuse, beaucoup de chaînes de PA n'ont pas pu cristalliser. Alors, lorsqu'on leur offre une mobilité suffisante en plaçant le matériau au dessus de la T_g du PA, ces chaînes amorphes se réarrangent localement pour cristalliser avec les chaînes voisines. L'augmentation de la cristallinité du

PA, entraîne une augmentation de la proportion de phase dure dans le matériau et provoque une augmentation du module élastique du matériau (DMA, courbe bleu, Figure 132A). Pendant le recuit, les domaines de PA ont le temps de se réarranger et durant le refroidissement lent, un maximum de chaînes de PA peut cristalliser. Ainsi, les résultats de DSC modulée (Figure 132B) confirment que la cristallisation des chaînes de PA se produit uniquement au moment de la fusion du PA car il n'y a plus de PA amorphe métastable. Pour le mélange recuit, l'évolution du module élastique en fonction de la température est donc normale.

4.7.3. Conclusion

Le recuit permet d'améliorer les propriétés de nos matériaux par trois phénomènes :

☆ Réaction chimique : à 230°C sous vide une partie du PA libre peut continuer à se greffer pour augmenter la quantité de copolymère greffé.

☆ Réarrangement : le recuit permet au copolymère greffé de se réarranger pour atteindre une morphologie proche de l'équilibre.

☆ Cristallisation du PA : les domaines cristallins de PA représentent la phase dure qui structure le matériau au-delà de 50°C, c'est pourquoi les propriétés des mélanges sont très influencées par la méthode de cristallisation et le taux de cristallinité du PA.

4.8. Influence des anhydrides

Tous les greffages décrits au début de ce chapitre ont été effectués en utilisant des squelettes qui n'ont pas subi de prétraitement thermique, donc avec leurs espèces réactives sous forme acide carboxylique.

4.8.1. Formation des anhydrides

Une solution pour rendre les squelettes méthacryliques plus réactifs est de transformer les acides méthacryliques en anhydrides glutariques. Cette réaction se fait par cyclisation d'un acide avec un acide ou un ester voisin et par l'élimination d'une molécule d'eau ou de butanol comme décrit à la Figure 133.

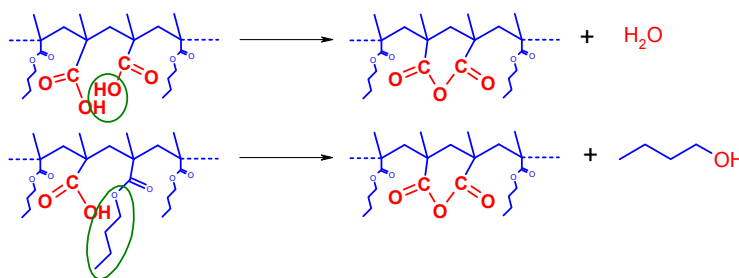


Figure 133 : Réactions de cyclisation des acides méthacryliques en anhydrides.

Pour favoriser cette réaction et déplacer l'équilibre vers la droite, il faut éliminer l'eau et le butanol en se plaçant à haute température et sous vide. Cette cyclisation est donc effectuée dans une étuve à 235°C sous vide (0,01mbar).

La réaction est suivie par IR (Figure 134) en observant la formation des deux pics caractéristiques des fonctions anhydrides à 1760 et 1805 cm^{-1} . Sur les spectres de la Figure 134A, le pic principal à 1722 cm^{-1} correspond aux esters butyliques et l'épaule de ce pic à 1699 cm^{-1} correspond aux acides méthacryliques. Pour quantifier les acides et anhydrides, on s'affranchit du pic des esters par soustraction (spectre du $M^{0\%}$ sans acides) et on obtient les spectres de la Figure 134B. Grâce à un étalonnage préalable, la hauteur des pics des acides et des anhydrides nous fournit leurs concentrations dans le polymère étudié.

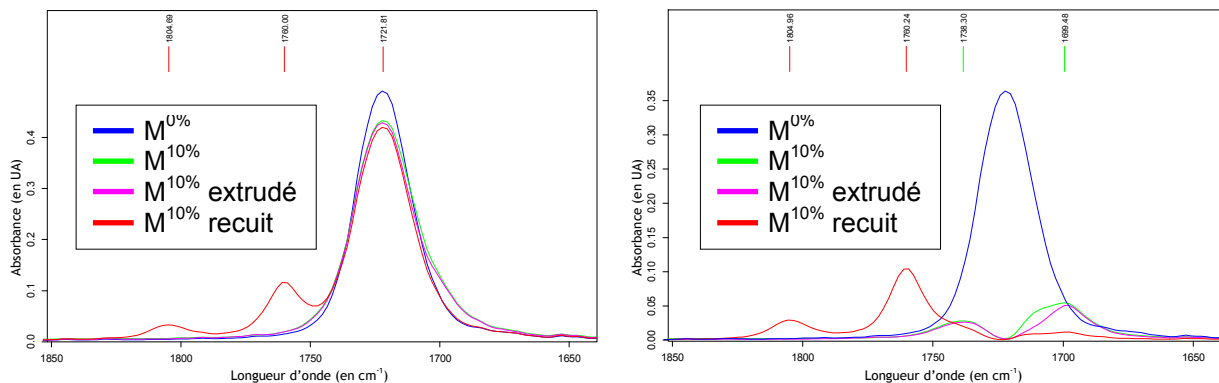


Figure 134 : Suivi IR de la formation d'anhydrides pour le copolymère $M_{58k}^{10\%}; p=1,13$ en fin de synthèse, extrudé (6min à 180°C), et recuit (24h à 235°C). Le polymère $M^{0\%}$ sert de référence sans acide.

Par exemple, après recuit sous vide du copolymère $M^{10\%}$ (courbe rouge Figure 134), la quasi-totalité des acides ont été cyclisés en anhydrides comme le montre la disparition du pic à 1699 cm^{-1} et l'apparition des pics à 1760 et 1805 cm^{-1} . L'extrusion (courbe rose Figure 134) à 180°C ne permet pas de former des anhydrides.

4.8.2. Efficacité de greffage avec et sans anhydrides

Le squelette $M^{2,5\%}$ avec et sans traitement thermique (24h à 235°C) est extrudé avec du PA2,5k (30wt%) pour étudier l'effet de la préformation d'anhydrides.

Après extrusion, le mélange avec le squelette non anhydridé est opaque alors que le mélange avec le squelette anhydridé est transparent. Les domaines de PA sont donc beaucoup plus fins dans le second matériau.

La concentration en chaînes de PA libres et l'efficacité du greffage après l'extrusion des mélanges, avec et sans anhydrides, sont données Figure 135.

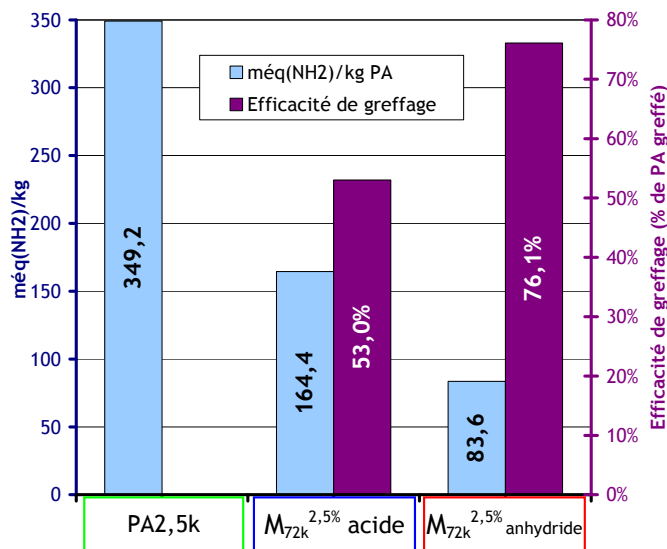


Figure 135 : Dosage des terminaisons amines du PA libre et calcul de l'efficacité de greffage pour les mélanges à base de $M_{72k}^{2,5\%}$, $lp=1,11$ en fonction des espèces réactives : acides ou anhydrides.

D'après les résultats du dosage (Figure 135), la quantité de chaînes de PA greffées sur les squelettes sans et avec anhydrides passe de 53 à 76%. Le squelette avec anhydrides réagit donc beaucoup plus efficacement que celui avec acides carboxyliques. Ceci est en accord avec les résultats de Macosko et al.¹⁹⁹ qui montraient que les anhydrides réagissaient beaucoup plus rapidement que les acides carboxyliques vis-à-vis des amines primaires.

4.8.3. Morphologie des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ avec et sans anhydrides

Les morphologies des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ avec et sans anhydrides, en sortie d'extrudeuse et après recuit sont présentées Figure 136.

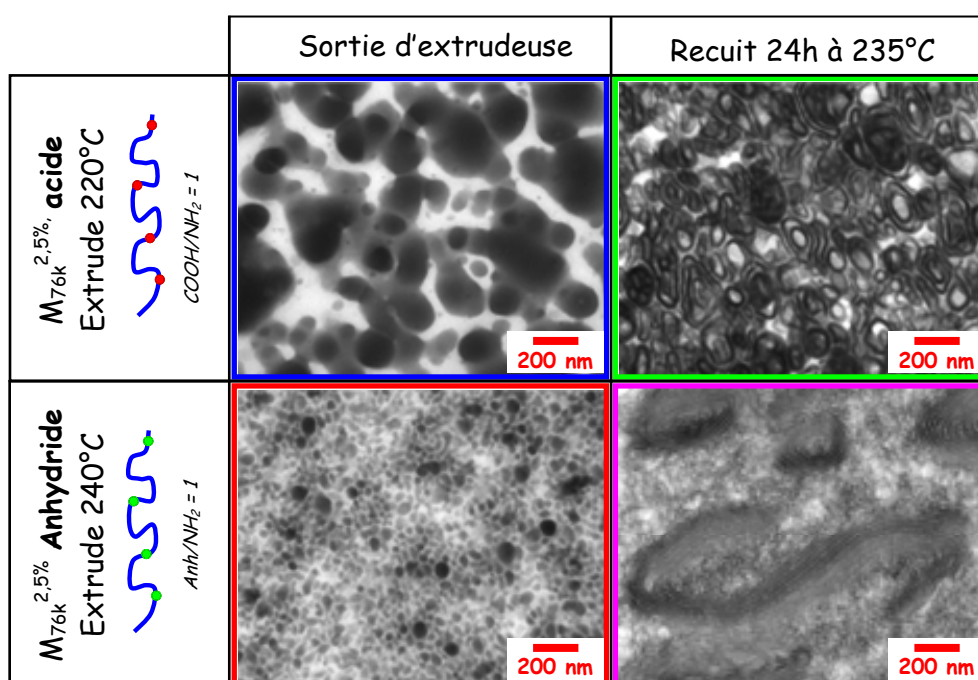


Figure 136 : Images TEM des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ avec et sans prétraitement thermique pour former des anhydrides et avant et après recuit.

Le mélange à base de $M^{2,5\%}$ sous forme acide avait déjà été présenté Figure 115. En sortie d'extrudeuse (Figure 136 colonne de gauche), il forme des domaines de PA allant de 50 nm à plus de 200nm. Au contraire, le mélange avec le squelette anhydridé forme surtout de petits domaines d'environ 40nm de diamètre. Les morphologies observées sont donc compatibles avec les résultats d'efficacité de greffage (Figure 135). La quantité de PA libre est deux fois plus faible dans le mélange à base de $M^{2,5\%}$ anhydridé.

Après recuit (Figure 136 colonne de droite), les deux mélanges sont transparents et ont des morphologies très fines mais bien différentes. En effet, le mélange avec acides s'organise en vésicules mono ou multicouches alors que le mélange avec anhydrides s'organise en cylindres d'environ 20nm de diamètre et de plusieurs micromètres de long.

Comme expliqué dans le paragraphe 4.7.1, le greffage se poursuit lors du recuit jusqu'à éventuellement la consommation complète de PA libre. La différence de morphologie après recuit reflète l'état de dispersion au début du processus ainsi que la différence de réactivité entre fonctions acides et anhydrides.

Lors du recuit (en l'absence de mélangeage mécanique), le greffage se fait surtout sur les chaînes de PBMA qui sont proches de l'interface (ou déjà adsorbées à l'interface). Dans ces conditions, il est raisonnable de penser que la distribution des greffons PA (densité de greffage) sur les squelettes de $M^{2,5\%}$ soit très différentes avec une distribution beaucoup plus homogène pour le mélange à base de copolymère anhydridé. Dans le mélange avec le copolymère acide, il y aura des chaînes non greffées et d'autres très greffées.

4.8.4. Propriétés mécaniques des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ avec et sans anhydrides

Le module élastique et la tangente delta des mélanges avec le squelette $M^{2,5\%}$ avec et sans anhydrides, avant et après recuit, sont présentés Figure 137.

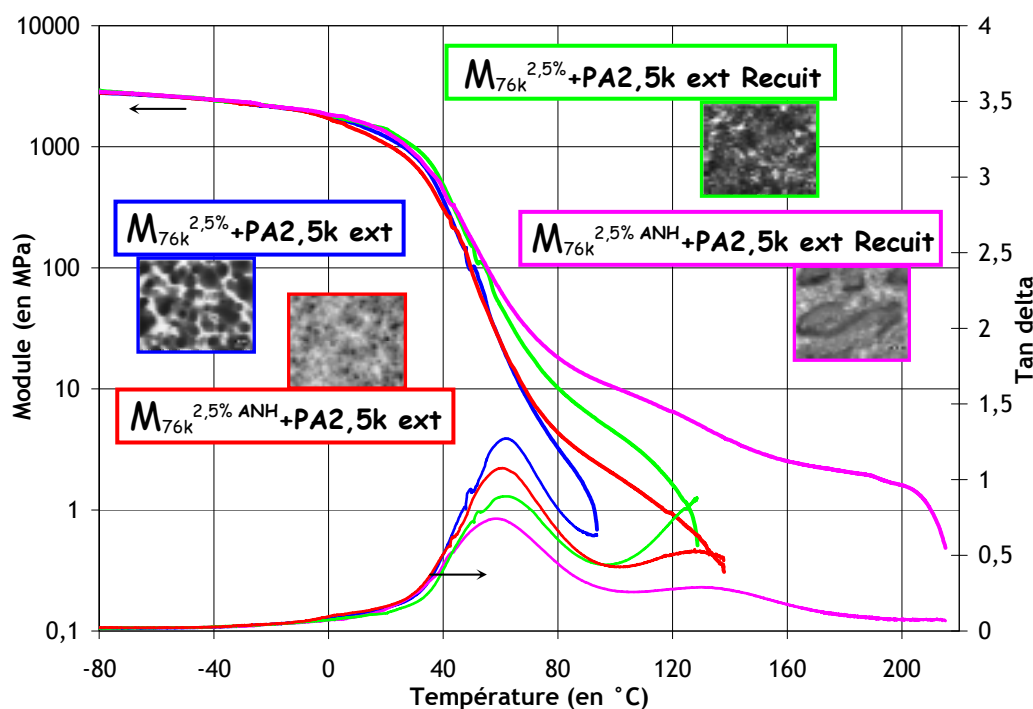


Figure 137 : DMA des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ avec acides et avec anhydrides, avant et après recuit.

En sortie d'extrudeuse (courbes bleu et rouge, Figure 137), les propriétés des deux matériaux sont très voisines malgré une distribution de taille de domaine beaucoup plus fine pour le mélange avec les anhydrides. Par contre, après recuit, la morphologie cylindrique du mélange avec anhydride possède une tenue mécanique jusqu'à la fusion du PA traduisant une continuité du PA dans le matériau ou au moins des pontages importants entre les domaines de PA. Le mélange sans anhydrides quand à lui, flue vers 130°C en dépit d'une structuration très fine des domaines de PA.

Pour ce dernier, la présence de chaînes de $M^{2,5\%}$ très greffées à l'interface et d'autre pas greffées dans les domaines de PBMA ne permet pas de former des ponts entre les domaines de PA pour avoir une tenue mécanique jusqu'à 210°C comme illustré Figure 138.

4.8.5. Conclusion

Le traitement thermique pour former des anhydrides sur nos copolymères méthacryliques est très efficace et le butanol apparaît comme un très bon groupe partant. Un squelette avec des anhydrides glutariques permet de greffer par extrusion réactive environ 50% de chaîne de PA en plus que le même squelette avec des fonctions acides. Le matériau qui en résulte a une morphologie plus fine et de meilleures propriétés mécaniques.

Finalement, deux squelettes identiques mais avec des espèces réactives différentes fournissent des matériaux finaux aux propriétés très différentes, car le greffage en extrudeuse ou en recuit statique conduit vraisemblablement à des répartitions de greffons différentes sur les squelettes (Figure 138).

Le matériau avec les meilleures propriétés mécaniques et celui avec le greffage le plus efficace et le plus homogène, il est obtenu par extrusion à partir d'un squelette possédant des anhydrides glutariques.

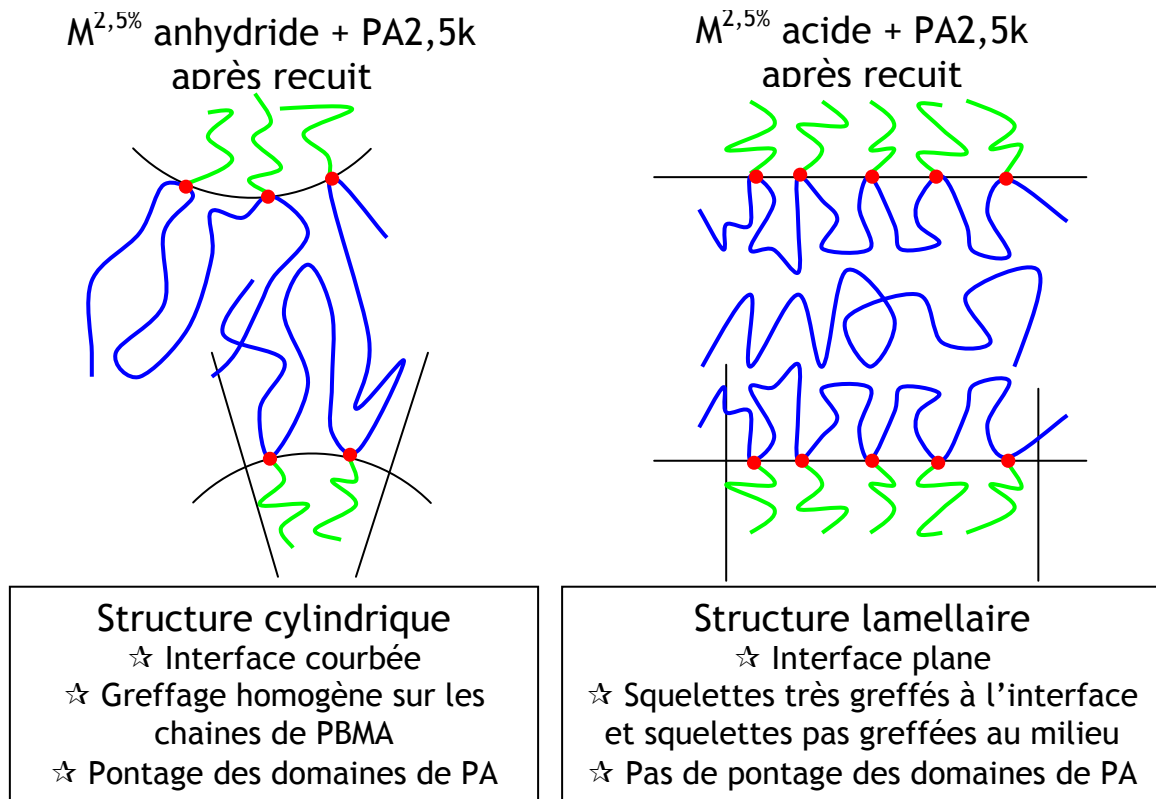


Figure 138 : Représentation schématique du greffage sur les chaînes de $M^{2,5\%}$ anhydridé et non anhydridé après recuit. Chaînes de PBMA $M^{2,5\%}$ en bleu et chaînes de PA en vert.

4.9. Influence de la quantité de PA

4.9.1. Choix du squelette

Pour cette étude, nous avons choisi le squelette $M^{2,5\%}$, car cela nous permettait de faire varier énormément la stœchiométrie de la réaction en changeant la quantité de PA introduite comme illustré à la Figure 139.

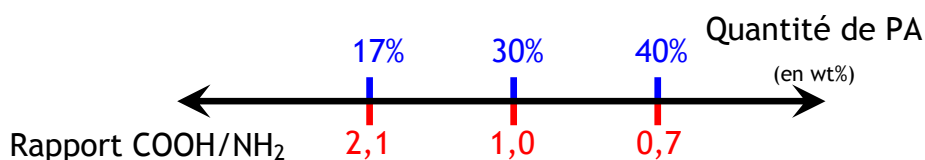


Figure 139 : Évolution de la stœchiométrie de la réaction de greffage en fonction du taux de PA.

Avec ce copolymère, le rapport des espèces réactives (acides/amines) est égal à 1 pour le mélange avec 30% de PA, et ainsi, en augmentant la quantité de PA dans le mélange, on obtient un excès de terminaison amine et en diminuant cette quantité, un excès de fonctions

acides. Cela nous permet d'étudier l'influence de la stœchiométrie des constituants sur la morphologie et les propriétés du matériau final.

Pour chaque stœchiométrie, les deux types d'espèces réactives, acides et anhydrides, ont été étudiées.

4.9.2. Mélange avec acides

Les trois mélanges avec des taux de PA de 17, 30 et 40% sont opaques en sortie d'extrudeuse et transparent après recuit. Les morphologies de ces mélanges sont présentées à la Figure 140.

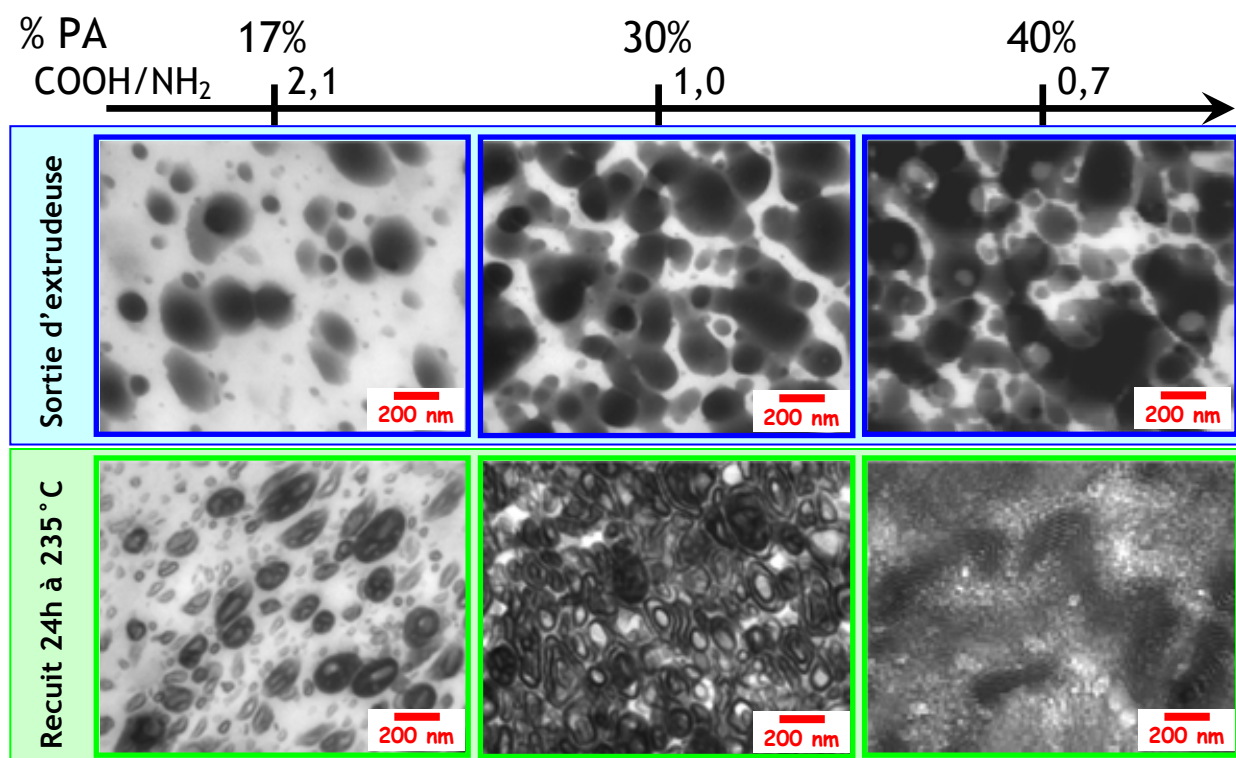


Figure 140 : Images TEM des mélanges avec le $M^{2,5\%}$ acide et différentes quantités de PA2,5k avant et après recuit.

En sortie d'extrudeuse, en augmentant la quantité de PA, la proportion de gros domaines de PA croît et ceux-ci s'interconnectent. Dans les trois mélanges, beaucoup de petits domaines de PA (<100nm de diamètre) sont présents entre les gros domaines.

Après recuit, les trois mélanges présentent des morphologies très différentes. Pendant le recuit, la réaction de greffage se poursuit majoritairement aux interfaces ou à proximité et les morphologies obtenues dérivent de celles observées après le mélangeage. Pour le premier mélange, les domaines de PA de 50 à 200nm de diamètre se structurent sans s'interconnecter. Le second mélange forme des vésicules avec une ou plusieurs couches et le dernier des cylindres.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont étudiées en fonction de la température avant (Figure 141a) et après recuit (Figure 141b).

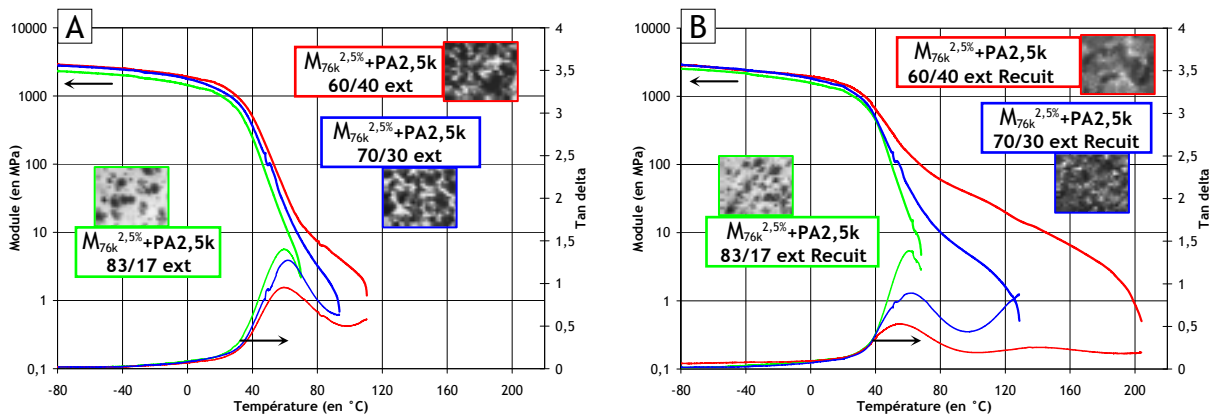


Figure 141 : DMA des mélanges avec le $M^{2,5\%}$ acide et différentes quantités de PA2,5k avant et après recuit.

Avant recuit, l'ajout de PA à ce squelette améliore très peu la tenue en température des mélanges (environ 40°C). Cet effet est beaucoup plus marqué après le recuit (Figure 141b). D'après la morphologie observé par TEM pour le mélange avec 17% de PA, les domaines de PA sont trop distants pour être pontés, il n'y a donc pas d'effet observé sur les propriétés mécaniques. Au contraire, les morphologies des deux autres mélanges évoluant durant le recuit, leur tenue en température est fortement améliorée. On retrouve le même phénomène que celui analysé au paragraphe précédent pour le mélange avec 30% de PA : il n'y a pas de formation de pont durant le recuit ce qui n'améliore que très peu les propriétés mécaniques du matériau. Au contraire, la morphologie du mélange avec 40% de PA est plus fine et permet de former des ponts entre les domaines de PA, la tenue mécanique est donc assurée jusqu'à plus de 200°C.

4.9.3. Mélange avec anhydrides

Dans cette seconde partie, nous étudions le copolymère $M^{2,5\%}$ avec des fonctions anhydrides obtenues par traitement thermique.

Contrairement aux mélanges avec les fonctions acides, quelque soit la quantité de PA (jusqu'à 40%), les mélanges sont transparents avant et après recuit. Les morphologies observées par TEM sont présentées à la Figure 142.

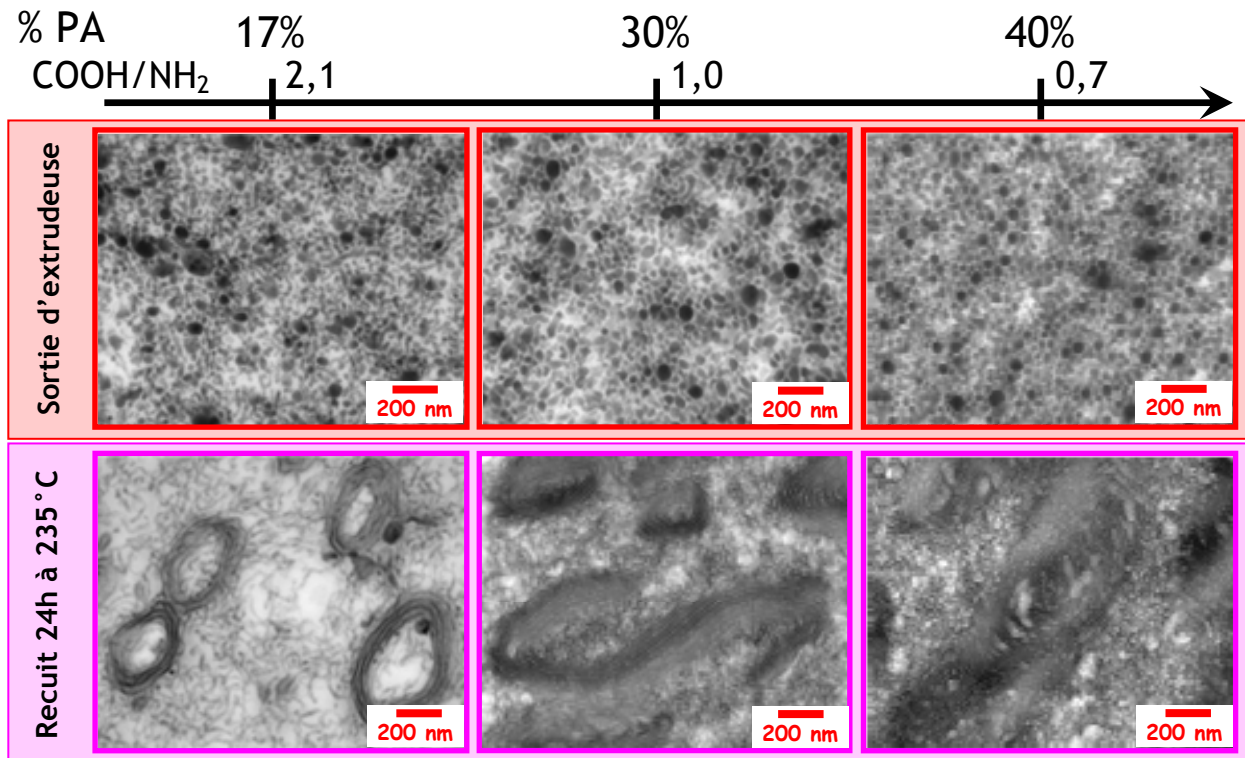


Figure 142 : Images TEM des mélanges avec le $M^{2.5\%}$ anhydride et différentes quantités de PA2,5k avant et après recuit.

En sortie d'extrudeuse, tous les mélanges présentent les mêmes morphologies : des sphères de 30 à 60nm de diamètre grâce à un greffage important sur les fonctions anhydrides. Après recuit, les mélanges s'arrangent en cylindres qui forment des domaines alignés qui s'agrandissent avec la quantité de PA. Le nombre moyen de cylindres par domaine ordonné évolue de 3 à 8, puis 15 en fonction du taux de PA dans le milieu.

Les propriétés mécaniques (module élastique et $\tan(\delta)$) de ces mélanges sont illustrées Figure 143.

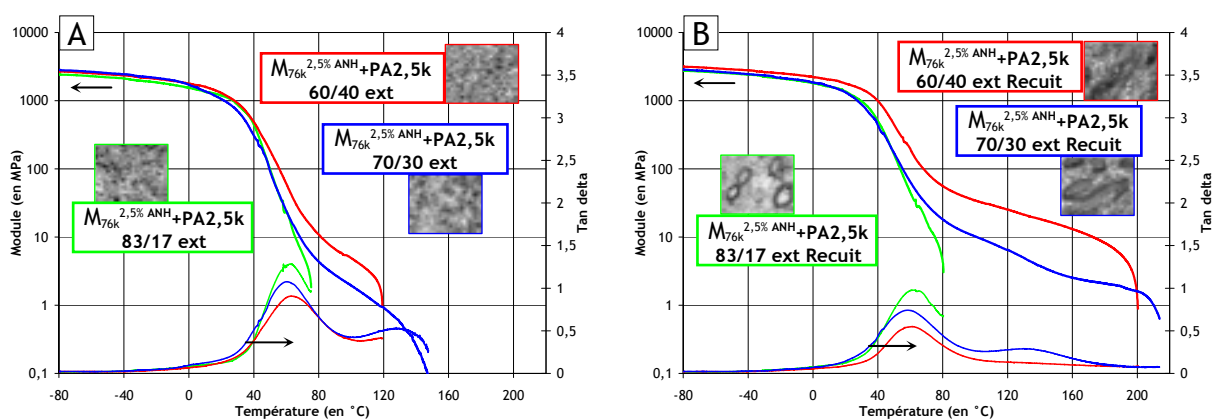


Figure 143 : DMA des mélanges avec le $M^{2.5\%}$ anhydride et différentes quantités de PA2,5k avant et après recuit.

Avant (Figure 143a) et après (Figure 143b) recuit, les propriétés mécaniques des mélanges sont améliorées suivant la quantité de PA introduite dans le mélange. L'augmentation importante des propriétés mécaniques lors du recuit s'explique par la formation de domaines cylindriques continus dans les deux matériaux avec le plus de PA, ce qui permet une tenue mécanique jusqu'à 220°C.

4.9.4. Conclusion

Sur les squelettes acides, le greffage du PA est limité en sortie d'extrudeuse, c'est pourquoi l'ajout de PA supplémentaire ne permet pas d'augmenter le taux de greffage et améliore peu les propriétés mécaniques. Cependant, le recuit permet de continuer localement le greffage, ce qui conduit à la formation de structures très fines mais avec un greffage inhomogène sur l'ensemble des squelettes. Les propriétés mécaniques résultantes sont améliorées que pour les taux de PA élevées (40%).

Avec des squelettes plus réactifs (anhydrides), le greffage est toujours très efficace même avec un défaut de fonction anhydride (40% de PA). En sortie d'extrudeuse, les morphologies des mélanges sont donc très fines mais les propriétés mécaniques ne sont pas très bonnes. Le recuit permet aux systèmes de se réarranger pour former des structures avec des domaines de PA continus et avec des très bonnes propriétés mécaniques. Le mélange avec le plus de PA est celui qui a le module le plus élevé sur toute la gamme de température.

Cependant, une quantité minimale de PA (comprise entre 17 et 30%) est nécessaire pour obtenir une structure avec une continuité du PA dans le matériau conférant ainsi un module élastique et une tenue en température élevés au matériau. On retrouve des propriétés proches de celles de la littérature, par exemple pour des systèmes PE-co-Anh/PA, des morphologies sphériques sont obtenues avec 20% de PA et des morphologies co-continues à partir de 30% de PA²⁰⁶.

4.10. Structuration des mélanges après extraction

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence des chaînes de PBMA non greffé restante après extrusion sur la morphologie du matériau final. Pour cela nous procédons à l'extraction des chaînes de PBMA avec un solvant sélectif sur des mélanges réactifs.

4.10.1. Choix des squelettes et extraction des PBMA non greffé

Pour cette étude, nous avons choisi deux squelettes ayant des structurations typiques en mélange avec 30wt% de PA : le monobloc M^{10%} qui s'organise en lamelles après extrusion et le tribloc T^{12/75/12} qui s'organise en sphère.

L'extraction des chaînes de PBMA est réalisée dans le chloroforme qui est un solvant sélectif du squelette, comme décrit en annexe IV. Les résultats numériques des extractions

sont données Figure 6, annexe IV. Le mélange avec le $M^{10\%}$ est constitué de 36% de squelette non greffé et le mélange avec le $T^{12/75/12}$ en contient 30%.

Pour comparer les morphologies des mélanges avec et sans les PBMA résiduels, nous effectuons un recuit de 24h à 235°C des matériaux avant et après extraction.

4.10.2. Monobloc $M_{58k}^{10\%}$

Les clichés TEM, à deux grossissements, du mélange avec le copolymère $M^{10\%}$ sont présentés à la Figure 144.

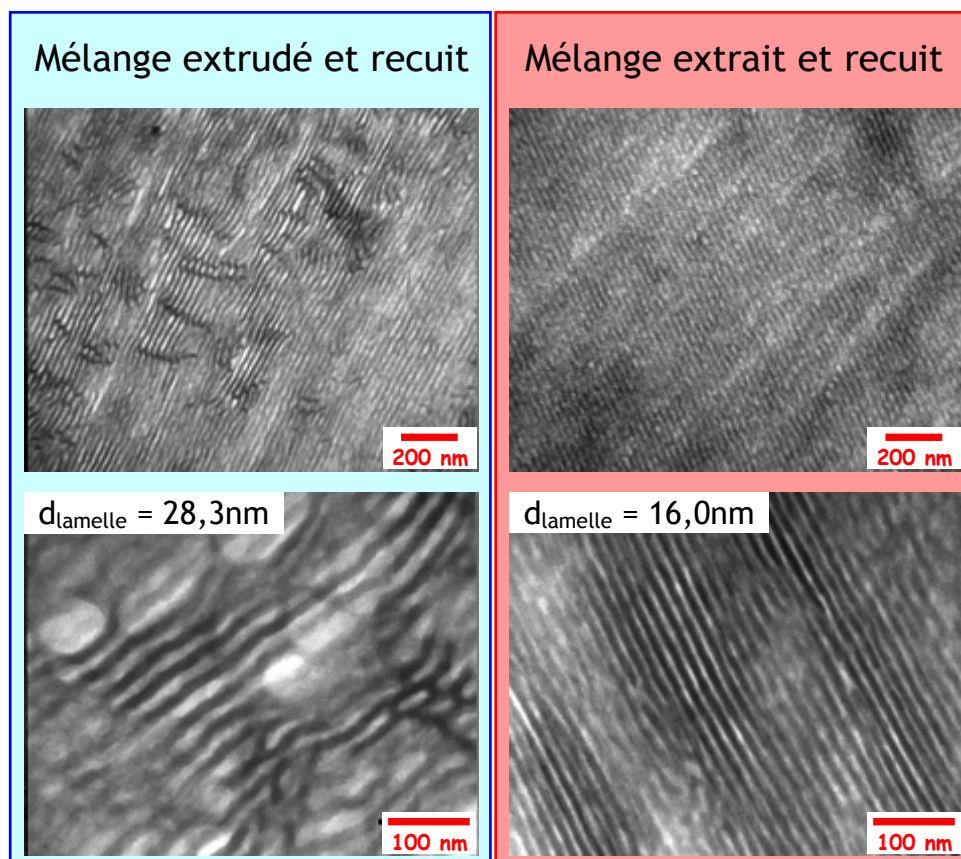


Figure 144 : Images TEM des mélange $M^{10\%}$ + PA2,5k avant et après extraction des chaînes de PBMA non greffées.

Avant extraction (Figure 144 à gauche), le mélange s'organise en lamelles sur des grands domaines, faisant apparaître beaucoup de dislocations. Au contraire, après extraction des PBMA résiduels, les lamelles ne présentent plus de dislocation et sont organisées sur des plus grandes distances. D'après les agrandissements des morphologies (Figure 144 image du bas), le pas des lamelles passe de 28nm à 16nm après l'extraction. En effet, le solvant sélectif ayant enlevé 36% de PBMA au mélange, il est naturel que le pas des lamelles s'en trouve réduit après réarrangement. Ce phénomène de diminution de la période des lamelles et l'augmentation de l'organisation à grande distance, après extraction des squelettes résiduels, est aussi observé sur des systèmes similaires : PMMA/PA avec 30% de PA²¹².

Nous en déduisons qu'après le mélangeage, les PBMA non greffés sont localisés dans les parties PBMA de la phase lamellaire de PBMA greffé et qu'ils gonflent ces domaines.

4.10.3. Tribloc $T_{71k}^{12/75/12,10\%}$

Les morphologies avant et après extraction des mélanges avec le $T^{12/75/12}$ observées au TEM sont présentées à la Figure 145 à deux grossissements différents.

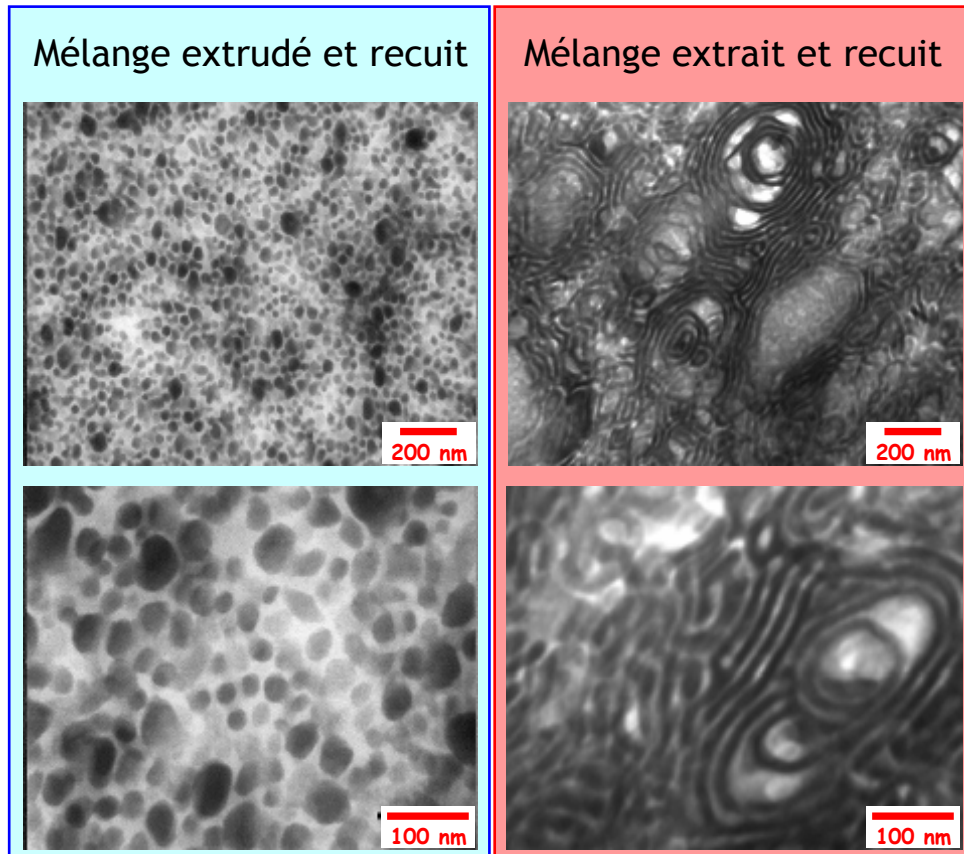


Figure 145 : Images TEM des mélange $T^{12/75/12,10\%}$ + PA2,5k avant et après extraction des chaînes de PBMA non greffées.

Pour ce mélange, l'extraction modifie fortement la morphologie du matériau, passant d'une structure sphérique à une structure lamellaire courbée.

D'après le dosage des PA libres, les squelettes de $T^{12/75/12}$ ont en moyenne 7,3 greffons avant l'extraction et 11,5 après extraction. Ce qui montre que l'extraction ne permet pas d'ôter uniquement les PBMA non greffés, mais qu'elle entraîne aussi beaucoup de PBMA faiblement greffés (avec un ou deux greffons). Or ces triblocs faiblement greffés peuvent être greffés de manière asymétrique, c'est-à-dire avec des greffons PA sur un seul des deux blocs réactifs. Ils se comportent ainsi comme un dibloc greffé et imposent à l'interface une courbure importante vers le PA et donc une organisation sphérique.

Sans ces chaînes faiblement greffés, les triblocs fortement (et symétriquement) greffés s'organisent en lamelles courbées (Figure 145 après extraction). On retrouve une structure

très proche de celle du $T^{25/50/25}$ (Figure 125) avec des blocs réactifs plus longs et qui doivent permettre un greffage plus uniforme sur la chaîne.

Il serait intéressant de connaître la répartition des greffons sur le squelette, en particulier pour les chaînes extraites et faiblement greffées. Une méthode, pour connaître si les greffons sont greffés sur les deux blocs réactifs ou sur un seul, serait d'utiliser un amorceur difonctionnel clivable et d'analyser les demi-triblocs ainsi formés.

4.10.4. Conclusion

Après le processus de mélangeage, les structures de mélanges réactifs incorporent environ 30% de squelettes peu ou pas greffés. Les chaînes non greffées modifient peu les morphologies mais agissent sur les distances caractéristiques en gonflant les domaines de PBMA. Au contraire, les chaînes faiblement greffées modifient la morphologie du mélange car la répartition des greffons n'est probablement pas uniforme. En effet, pour les squelettes tribloc, le greffage peut se faire sur un seul des deux blocs réactifs formant alors des structures avec un long bloc de PBMA qui impose la morphologie du système. Au contraire, pour les squelettes monoblocs, le greffage est uniforme même avec peu de greffons, ainsi, la morphologie change peu en fonction de la densité de greffage.

4.11. Cristallisation du PA dans les mélanges

Dans tous les mélanges, quel que soit leur morphologie et la taille des domaines dispersés, le PA est cristallin. Dans ce paragraphe, nous examinons l'influence de la morphologie sur la cristallisation et sur le taux de cristallinité du PA dans les mélanges finis.

4.11.1. Procédures et DSC

Les mélanges sont étudiés par analyse enthalpique différentielle (DSC) de -80 à 250°C avec deux cycles chauffage/refroidissement comme décrit dans l'annexe I (vitesse 10°/min).

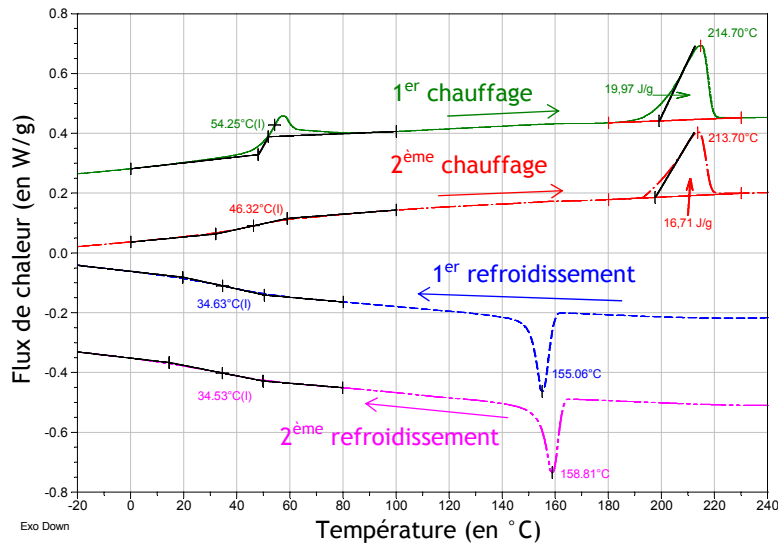


Figure 146 : Analyse enthalpique différentielle du mélange $M^{10\%}+PA_{2,5k}$ extrudé : 2 cycles chauffage/refroidissement, exotherme vers le bas.

Durant le chauffage (courbe verte et rouge Figure 146), deux phénomènes apparaissent : la T_g du PBMA vers 45°C , et la fusion du PA avec un maximum autour de 215°C . La T_g du PA n'est pas discernable car elle est peu marquée (faible fraction de PA) et trop proche de celle du squelette. Dans certains mélanges, un pic de cristallisation apparaît juste après la T_g du PBMA, celui-ci correspond à la cristallisation du PA piégé à l'état amorphe en sortie d'extrudeuse (voir discussion paragraphe 4.7.2).

Au refroidissement (courbe bleu et rose Figure 146), on observe la cristallisation du PA à une température dépendant fortement de la morphologie du matériau. La T_g du squelette est décalée vers les basses températures ($\sim 35^\circ\text{C}$).

4.11.2. Fusion du PA et cristallinité

Lors du chauffage de nos mélanges, le phénomène intéressant est la fusion du PA qui nous permet d'estimer le taux de cristallinité du PA dans les matériaux. La Figure 147 montre les thermogrammes de plusieurs mélanges. La cristallinité est obtenue en comparant l'intégration du pic de fusion entre 180 et 230°C avec la valeur de référence²⁰⁰ pour un polyamide 6 entièrement cristallisé qui est de 250J/g .

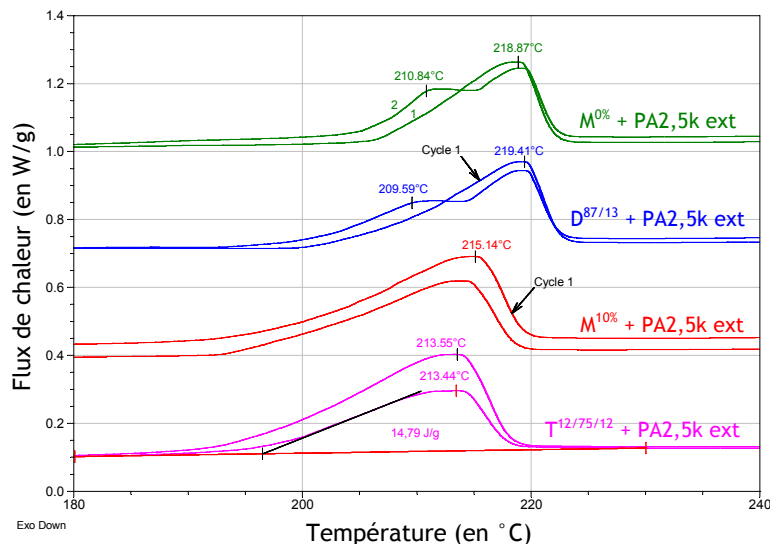


Figure 147 : Analyse enthalpique différentielle durant 2 cycles de chauffage de quelques mélanges extrudés. Exotherme vers le bas.

Squelette	M ^{0%}	M ^{2,5%}	M ^{5%}	M ^{10%}	D ^{50/50,10%}	D ^{60/40,10%}	D ^{87/13,10%}	T ^{12/75/12,10%}	T ^{35/30/35,5%}	T ^{25/50/25,10%}	PA2,5k
Cycle 1	22%	39%	24%	27%	30%	24%	21%	35%	35%	32%	32%
Cycle 2	23%	37%	21%	23%	26%	21%	21%	21%	32%	27%	26%

Tableau 27 : Taux de cristallinité des PA en mélange avec différents squelettes. Mesures faites par DSC.

La cristallinité du PA dans nos mélanges varie de 21 à 35% comme résumé au Tableau 27. Il est cependant très difficile de trouver un lien entre le taux de cristallinité du PA et la quantité de PA greffé ou la morphologie du mélange. Ces taux sont tout a fait comparable à d'autres étude en particulier sur des mélanges réactifs PMMA/PA nanostructurés (cristallinité du PA entre 21 et 30%)²⁰³.

Certains thermogrammes font apparaître un double pic de fusion du PA lors du second chauffage. Ce sont majoritairement les mélanges présentant des domaines de PA de taille supérieur à 200nm.

4.11.3. Cristallisation du PA

La cristallisation du PA dans nos mélanges est principalement une cristallisation hétérogène, donc fortement influencée par la taille des domaines²⁰¹. En effet, le nombre d'impuretés est plus élevé dans les gros domaines de PA, alors la cristallisation y est facilitée et donc la température à laquelle elle se produit est plus élevée.

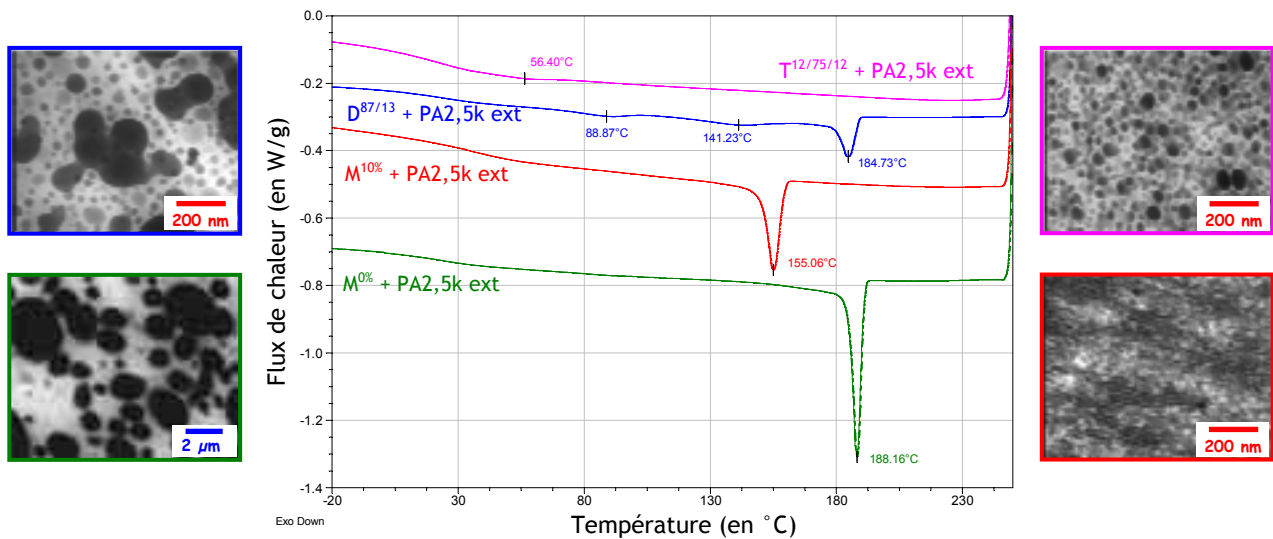


Figure 148 : Analyse enthalpique différentielle au refroidissement des mélanges extrudés et image TEM des morphologies des mélanges correspondants. Exotherme vers le bas.

Sur les thermogrammes Figure 148, quatre comportements différents se manifestent suivant les diverses morphologies des domaines de PA.

Tout d'abord, dans le mélange non réactif ($M^{0\%}$) où le PA est macroséparé et non greffé, il se comporte alors comme du PA seul et le thermogramme présente un seul pic de cristallisation à une température (188°C) proche de celle du PA seul.

Deuxièmement, le mélange avec le squelette monobloc $M^{10\%}$ possède un seul pic de cristallisation car le PA est organisé en lamelles interconnectées et donc tout le PA cristallise en même temps. Cependant, la cristallisation a lieu à plus basse température (155°C) que pour le PA seul, car la quasi-totalité du PA est greffé, ce qui réduit la liberté des chaînes et freine la cristallisation.

Le PA dans le mélange à base du $D^{87/13}$ forme des domaines avec deux tailles caractéristiques : des gros domaines ($>200\text{nm}$) interconnectés et des petites sphères isolées ($<50\text{nm}$). Le PA ne cristallise pas au même moment dans ces deux structures et on observe un phénomène de cristallisation fractionnée. Dans les gros domaines, le PA n'est pas greffé et se comporte comme dans le mélange macroséparé qui cristallise vers 185°C . Au contraire, dans les petits domaines, il y a beaucoup de PA greffé et peu d'impureté ce qui retarde la cristallisation. On observe ainsi deux pics à 89 et 141°C , qui peuvent provenir de la cristallisation hétérogène sur des impuretés de nature différente ou de cristallisation homogène pour le pic à plus basse température.

Finalement, dans le mélange avec le $T^{12/75/12}$, la majorité du PA est greffée et confinée dans des petits domaines (sphères de 40nm). La cristallisation est très retardée et on observe pas de pic de cristallisation en appliquant notre procédure thermique.

4.11.4. Conclusion

La DSC nous a permis de tirer quelques conclusions intéressantes sur la cristallisation du PA dans nos mélanges, en particulier, nous avons réussi à relier les différences observées

lors de la cristallisation avec les morphologies des mélanges étudiées précédemment. Il n'existe cependant pas de lien simple entre les taux de cristallinité des PA dans ces mélanges et leurs morphologies.

4.12. Greffage du PA15k

Après avoir obtenu un greffage efficace, des morphologies variées et des propriétés intéressantes avec le polyamide de masse 2,5 kg/mol, nous avons testé le greffage des chaînes de PA de masse plus élevée : 15 kg/mol.

4.12.1. Spécificité du PA15k

Comme décrit au chapitre 2, nous disposons d'un polyamide de masse molaire moyenne de 15 kg/mol (PA15k).

L'avantage d'avoir une masse molaire plus élevée par rapport au précédent PA est la possibilité de former des enchevêtrements dans les domaines de PA, car la masse entre enchevêtrement du PA6 est de 2470g/mol²⁰². Les enchevêtrements dans les domaines de PA confèrent en particulier des meilleures propriétés mécaniques en traction et en fluage. De plus, la température de fusion de ce PA est légèrement plus élevée que le précédent ($T_{fus}=220^{\circ}C$), améliorant ainsi la tenue en température de nos matériaux.

Cependant, le fait d'avoir un PA de masse molaire plus élevé réduit la quantité de terminaisons amines disponibles pour une quantité donnée de PA, ce qui diminue sa réactivité.

4.12.2. Essais de greffage sur le M^{10%}

Le squelette monobloc $M_{58k}^{10\% ; ip=1,13}$ qui donnait les meilleurs résultats avec le PA2,5k a été utilisé pour mettre au point les conditions de greffage du PA de masse molaire plus élevée. Pour ces essais la quantité de PA et la vitesse de rotation des vis ont été conservées (30wt% de PA et 200tr/min). La température d'extrusion a été augmentée car la température de fusion du PA15k est plus élevée. Nous avons ainsi fait des essais à 230, 240 et 250°C pour des temps de mélange allant jusqu'à 45min, mais tous les mélanges obtenus sont opaques et jaunissent pour les temps de séjour longs. Les mélanges présentés ici sont extrudés 15 minutes à 240°C.

Il est très délicat, pour ces mélanges, de doser par RMN ¹⁹F la quantité de PA15k greffé car la quantité de terminaison amine de ce PA est faible (45méq/kg). Nous observerons donc uniquement la distribution de tailles des domaines par TEM et les propriétés mécaniques par DMA pour qualifier la qualité du mélangeage.

Les observations au TEM et au microscope optique en lumière polarisée (Figure 149) montrent des mélanges macroséparés et un greffage du PA15k inefficace pour stabiliser des petits domaines.

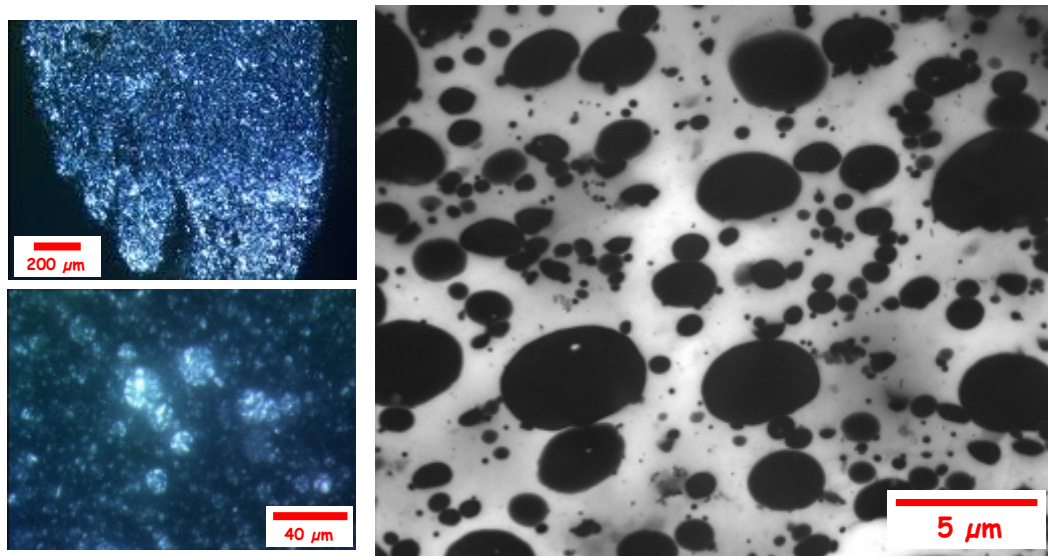


Figure 149 : Observation du mélange $M^{10\%}+PA15k$ extrudé : à gauche par microscopie optique en lumière polarisée, et à droite par TEM (Marquage au PTA, le PA apparaît en noir).

L'analyse du module élastique de ce mélange en fonction de la température (Figure 150, courbe rouge) ne montre aucune amélioration par rapport au squelette seul (courbe verte) : le matériau flue vers $100^{\circ}C$. Ces mauvaises propriétés mécaniques reflètent l'absence de greffage et d'adhésion entre les domaines de PA15k et la matrice méthacrylique.

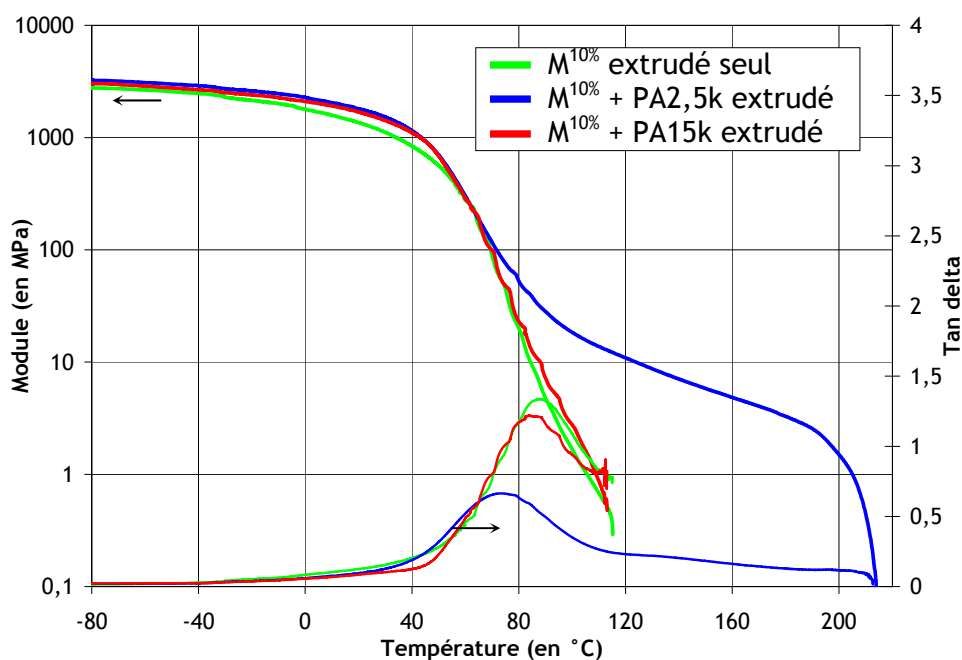


Figure 150 : Analyse mécanique dynamique du squelette $M^{10\%}$ seul et en mélange avec du PA2,5k et 15k.

Cependant, nous avons vu précédemment que la réactivité du squelette entre acide et anhydride jouait un rôle important sur l'efficacité de greffage. C'est pourquoi, nous avons effectué un prétraitement au squelette pour transformer les fonctions acides en anhydrides. L'utilisation de ce squelette anhydridé avec le PA15k ne permet ni d'obtenir un greffage plus important, ni d'améliorer les propriétés mécaniques.

4.12.3. Greffage sur les autres squelettes

Les morphologies des mélanges du PA15k avec d'autres architectures de squelette de PBMA (diblocs et triblocs) en sortie d'extrudeuse sont présentées à la Figure 151.

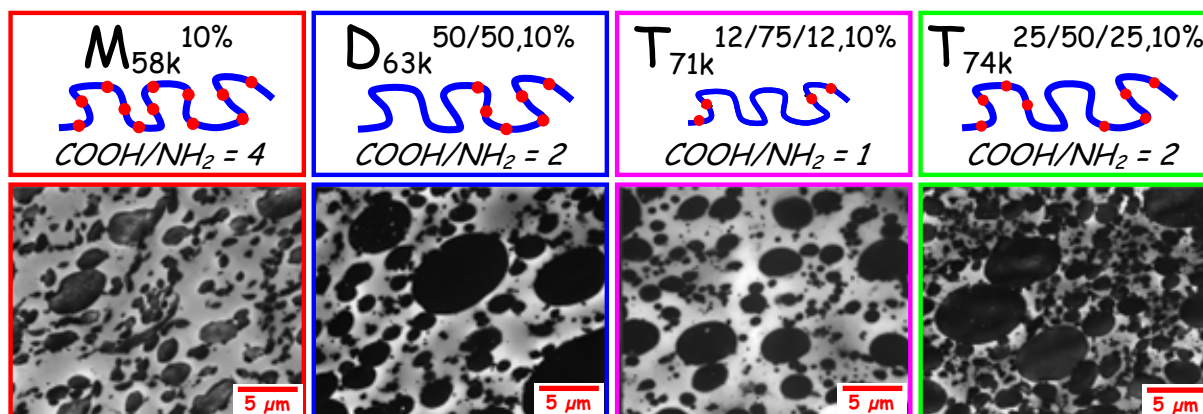


Figure 151 : Images TEM des mélanges de copolymères de PBMA et de PA15k extrudés. Marquage PTA.

Dans tous les mélanges, le PA15k est macroséparé et forme des domaines dont la taille varie de 100nm à 5μm de diamètre. Il est difficile de trouver un lien entre la taille des domaines et l'architecture des squelettes, car dans tous les cas le mélangeage et le greffage du PA15k sont trop peu efficaces pour faire apparaître des différences. Les propriétés mécaniques de ces mélanges (non présentées ici) sont identiques à celles du mélange avec le M10% présentés Figure 150.

4.12.4. Effet de la viscosité sur le mélangeage

Pour expliquer le faible greffage du PA15k, nous avons mesuré la viscosité de nos polymères par rhéologie. L'évolution de la viscosité en fonction de la température pour les deux PA et trois copolymères de PBMA est présentée à la Figure 152.

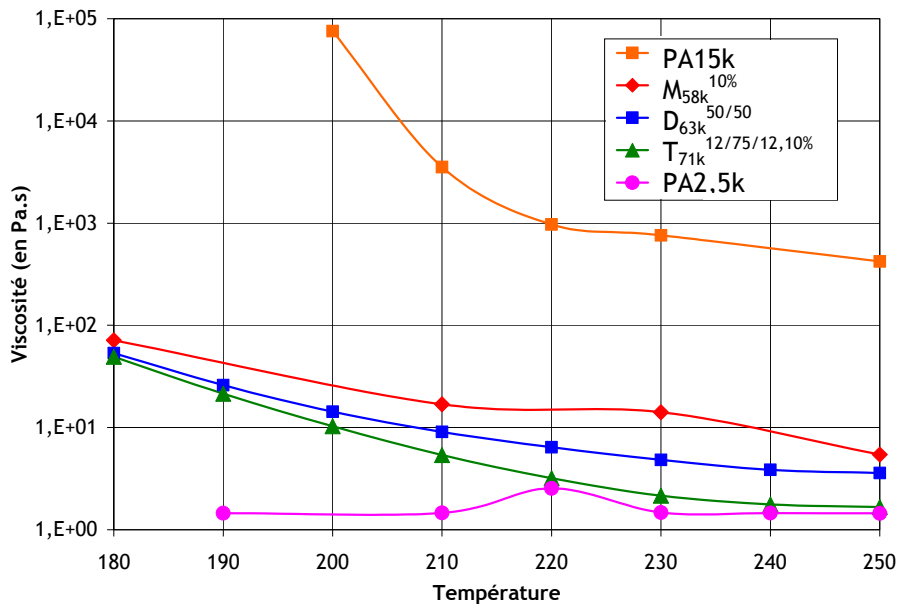


Figure 152 : Évolution de la viscosité des polymères en fonction de la température. Viscosité complexe mesurée à 10Hz et 3% de déformation.

A partir de ces données on peut calculer les rapports de viscosité (p , Équation 25) des différents mélanges comme définis au chapitre 1.

$$\text{Équation 25} \quad p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

Puis grâce à l'équation de Taylor et Serpe (Équation 23), on peut estimer la taille des domaines de PA dans ces mélanges (Tableau 28).

$$\text{Équation 26} \quad d = \frac{\sigma}{\left[1 - 4(\phi_d \phi_m)^{0,8}\right] \gamma \eta_b} f(p)$$

Mélanges	Copolymère (matrice)	M _{58k} ^{10%;lp=1,14}		D _{63k} ^{50/50,10%}		T _{71k} ^{12/75/12,10%}	
	PA	PA15k	PA2,5k	PA15k	PA2,5k	PA15k	PA2,5k
Rapport de viscosité ($p = \eta_d/\eta_m$)		77,6	0,16	117,9	0,40	252,7	0,79
Taille des domaines estimé en μm (Taylor & Serpe)		138	9	1201	7	297	8

Tableau 28 : Calculs des rapports de viscosité des mélanges effectués en extrudeuse et estimation de la taille des domaines de PA à partir de la formule de Taylor & Serpe. Les rapports de viscosités sont calculés à 250°C pour les mélanges à base de PA15k et à 220°C pour les mélanges avec le PA2,5k.

Dans la gamme de température d'extrusion utilisée pour réaliser nos mélanges (220-250°C), la viscosité du PA15k est 2 ordres de grandeur supérieure à celle des squelettes de PBMA. Les rapports de viscosité sont donc élevés (>100), ce qui explique le mauvais mélangeage et l'obtention de domaine de grande taille. Il ne se forme ainsi pas suffisamment d'interface pour que la réaction de greffage ait lieu.

Au contraire, la viscosité du PA2,5k est proche de celles des copolymères de PBMA, les rapport de viscosité sont donc proche de 1, ce qui explique le bon mélangeage. La taille des

domaines estimés par le calcul est beaucoup plus petite qu'avec le PA15k, mais celle ci ne tient pas compte de la diminution de la tension interfaciale induite par le greffage. Le bon mélangeage permet de créer et de renouveler les interfaces PBMA/PA facilitant ainsi le greffage.

4.12.5. Conclusion

La différence de viscosité n'est pas la seule raison expliquant le faible greffage du PA15k. En effet, de nombreuses études (greffons PMMA²⁰⁷, greffons PA²⁰⁸...) montre que l'efficacité de greffage diminue quand la longueur des greffons augmente comme illustré à la Figure 153. En effet, les grands greffons possèdent moins de terminaisons réactives, ce qui réduit (dans notre cas d'un facteur 6) la probabilité de réaction avec les espèces réactives du squelette.

De plus, les grands greffons de PA une fois greffé restent enchevêtrés aux domaines de PA, ils sont donc difficiles à déplacer pour renouveler l'interface et permettre un greffage ultérieur²⁰⁸.

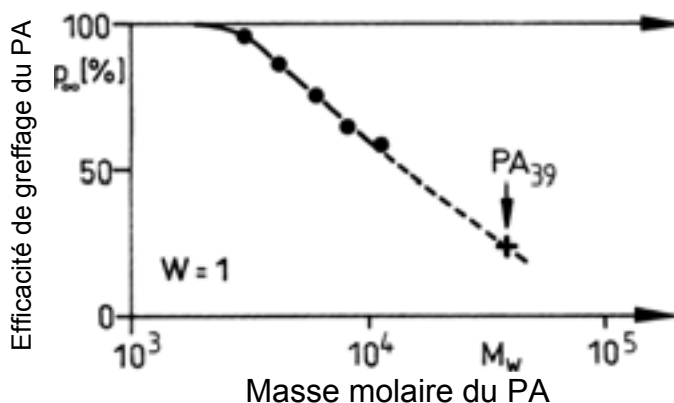


Figure 153 : Variations de l'efficacité de greffage du PA en fonction de sa longueur de chaîne pour un système réactif SMA/PA²⁰⁸.

4.13. Greffage de deux types de PA (2,5k et 15k)

Le greffage du PA15k ne fonctionnant pas sur nos systèmes, nous avons choisi d'utiliser un mélange de deux PA (2,5k et 15k) pour concilier le greffage efficace du PA2,5k et les bonnes propriétés du PA15k.

4.13.1. Idée du double greffage et conditions expérimentales

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les viscosités du PA15k et de la matrice sont trop différentes pour permettre un mélangeage efficace. Nous souhaitons donc effectuer un premier greffage de PA2,5k pour augmenter la viscosité de la phase majoritaire et favoriser ainsi le greffage du PA15k.

D'autre part, la première étape doit permettre de former du copolymère greffé PA2,5k pour améliorer l'affinité entre le PA15k et le PBMA et pour jouer le rôle de tensioactif et permettre de stabiliser des petits domaines de PA15k.

L'utilisation de greffons PA plus longs (PA15k) doit nous permettre d'augmenter le rayon de courbure du PBMA greffé, par exemple pour passer de morphologies sphériques à lamellaires.

Nous avons choisi deux squelettes pour ce greffage : le monobloc $M^{10\%}$ qui donne une structure lamellaire avec le PA2,5k et le tribloc $T^{12/75/12}$ qui s'organise en sphères après greffage du PA2,5k.

Le greffage des deux PA est effectué en 2 étapes :

☀ Une première extrusion avec 17wt% de PA2,5k (même conditions que pour les précédent mélange avec 30wt% de PA2,5k)

☀ Une seconde extrusion du premier mélange avec 15wt% de PA15k (15min, 250°C, 200tr/min, sous N_2)

Le mélange final contient donc 70wt% de PBMA, 15wt% de PA2,5k et 15wt% de PA15k.

4.13.2. Première étape : greffage du PA2,5k

Les morphologies des mélanges sont observées par TEM (Figure 154) avant et après recuit.

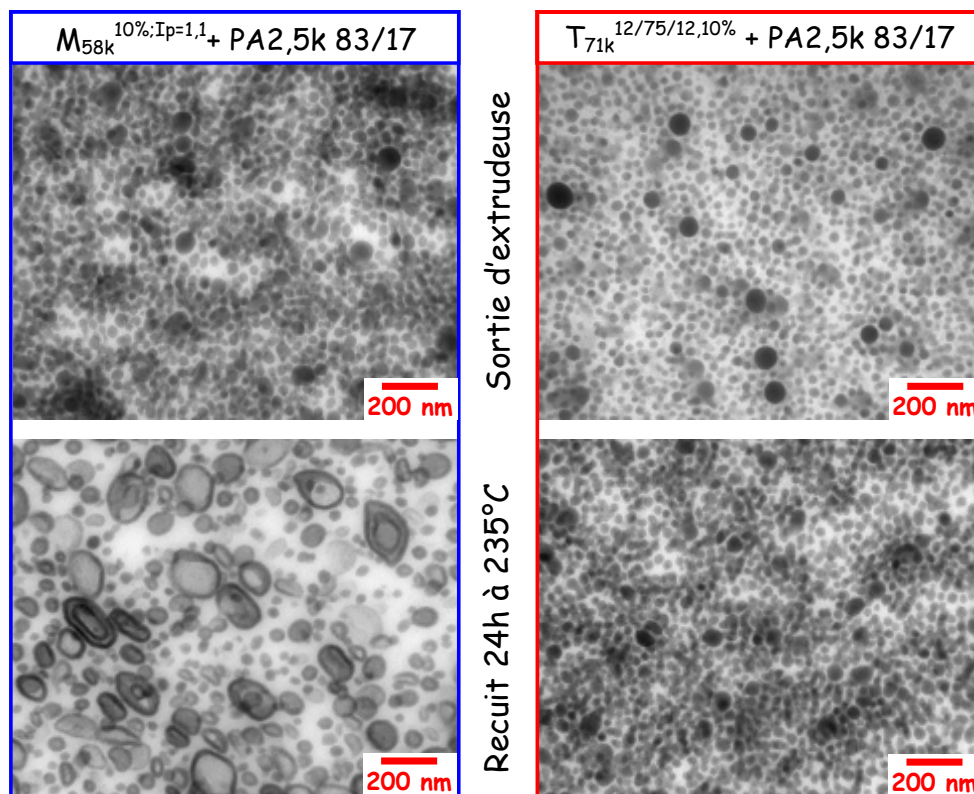


Figure 154 : Images TEM des mélanges de copolymère de PBMA et de PA2,5k (83/17) extrudés. Marquage PTA, le PA apparaît en noir.

En sortie d'extrudeuse, les mélanges avec les squelettes monobloc et tribloc s'organisent en sphères de PA de 30nm de diamètre (plus quelques sphères de 80nm).

Par contre après recuit, le mélange à base du $M^{10\%}$ se réarrange en vésicules de 30 à 200nm de diamètre alors que le mélange avec le $T^{12/75/12}$ conserve sa structure sphérique (30nm de diamètre). Étant donné la finesse des structures (<50nm) le greffage du PA2,5k doit être quasi-total pour les deux squelettes.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été étudiées par DMA et montrent un module élastique très proche de celui de la matrice (PBMA) seule. Ces résultats sont similaires à ceux des mélanges à base de $M^{2,5\%}$ (paragraphe 4.9.2). Il n'y a pas assez de PA dans ces mélanges et les domaines de PA formés sont trop distants pour pouvoir être pontés par des chaînes de copolymères greffés. Par conséquent, les propriétés mécaniques ne sont pas améliorées.

4.13.3. Deuxième étape : greffage du PA15k

Les mélanges obtenus pour les deux systèmes sont opaques en sortie d'extrudeuse, ce qui suppose la présence de domaines de PA macroséparés. Les observations TEM des morphologies des mélanges sont présentées par squelette aux Figure 155 et Figure 156.

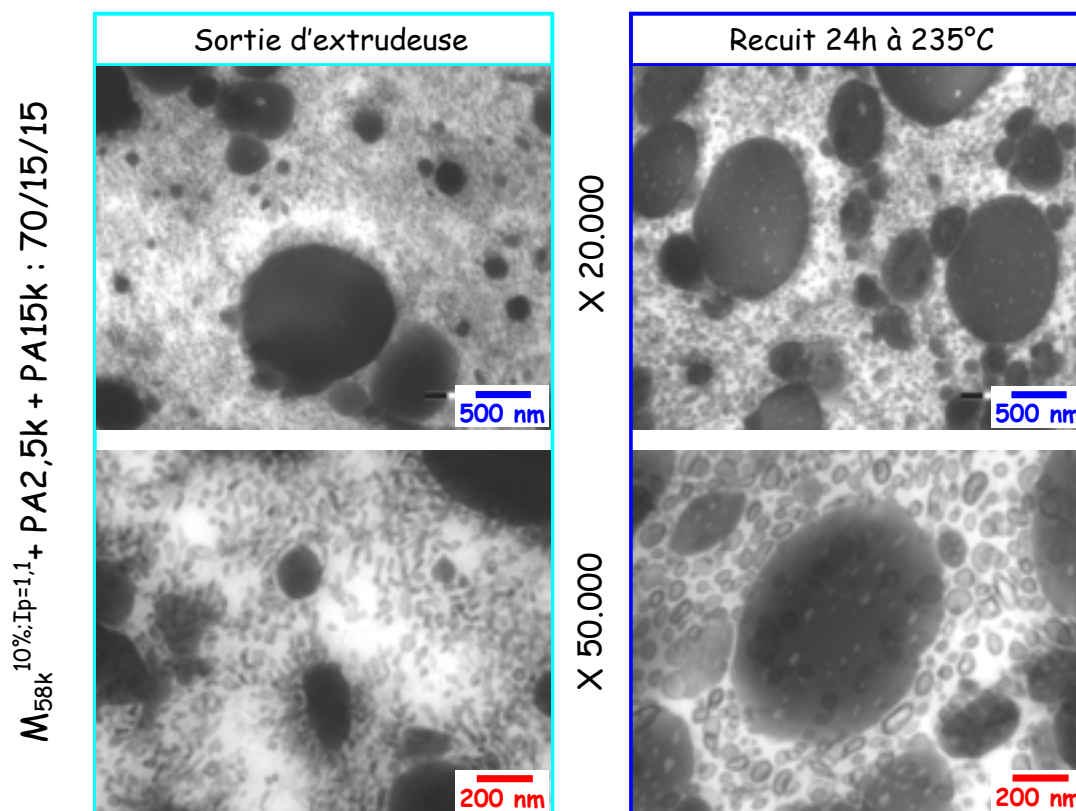


Figure 155 : Images TEM a deux grossissements différents du copolymère $M^{10\%}$ en mélange avec du PA2,5k et du PA15k (70/15/15) avant et après recuit. Marquage PTA.

Le mélange à base du $M^{10\%}$ et des deux PA forme deux types de domaines de PA :

- des petits domaines sphériques allongés de PA d'environ 30nm qui évoluent en vésicules après recuit

- des gros domaines de PA de taille micrométrique qui semblent incorporer un peu de PBMA après recuit (taches blanches)

Les petits domaines de PA correspondent, a priori, au PA2,5k greffé lors de la première extrusion et les gros domaines semblent être le PA15k ajouté à la seconde extrusion et non greffé. Le passage par un premier mélange avec le PA2,5k n'a pas permis de greffer le PA15k et de l'incorporer dans des structures nanométriques. Le premier copolymère greffé semble bien s'adsorber à l'interface des gros domaines formés par le PA15k mais ceci n'améliore pas suffisamment la dispersion du PA15k.

Après recuit, les vésicules de PA2,5k s'adsorbent sur des gros domaines de PA15k et se déforment sur la surface. Les gros domaines ne sont plus uniformes, mais possèdent des taches blanches qui peuvent être des vésicules de copolymères greffé PA2,5k qui ont été incorporées dans les domaines de PA15k.

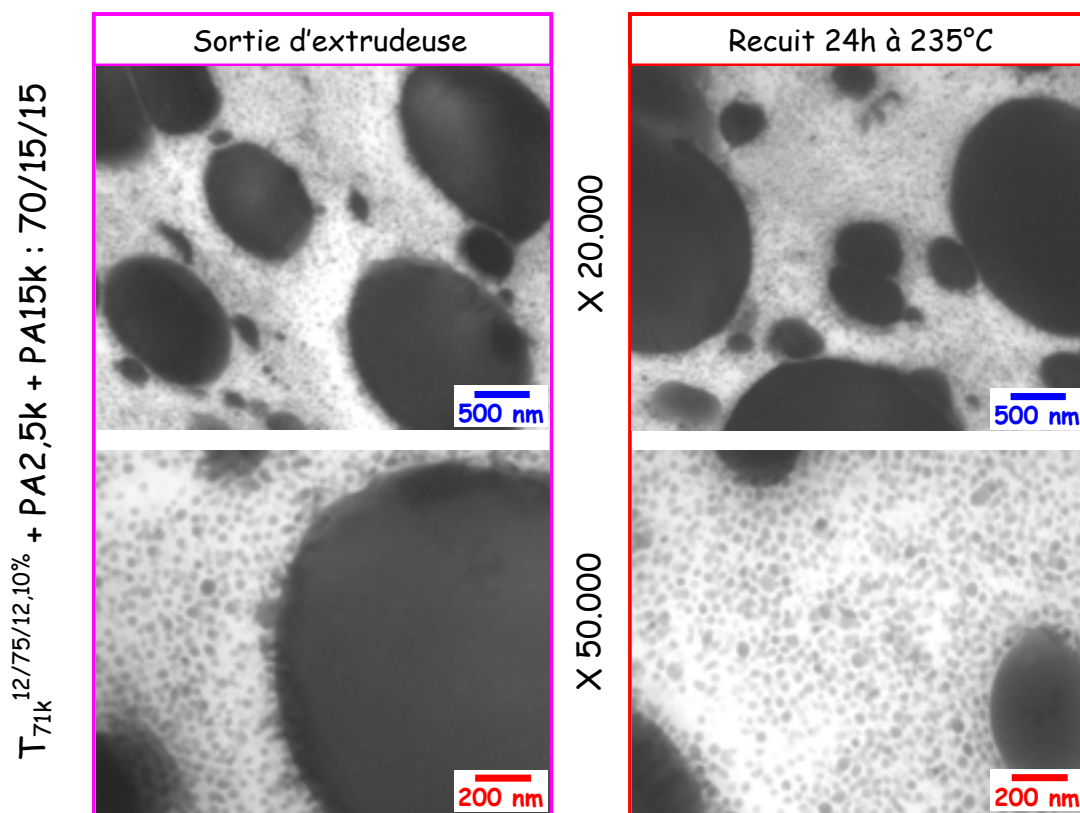


Figure 156 : Image TEM à deux grossissements différents des mélanges de copolymère tribloc $T_{71k}^{12/75/12,10\%}$ avec du PA2,5k et du PA15k (70/15/15) avant et après recuit. Marquage PTA, le PA apparaît en noir.

On retrouve un phénomène similaire pour le mélange avec le squelette $T^{12/75/12}$: la matrice est composée du premier mélange avec le PA2,5k sous forme de sphères et le PA15k forme des macrodomaines. La morphologie du mélange n'évolue pas au cours du recuit. Les petits domaines de PA2,5k sont adsorbés à la surface des gros domaines de PA15k.

Dans les deux cas, les propriétés mécaniques ont été étudiées, mais ne sont pas présentées, car aucune amélioration n'est observée par rapport au PBMA seul. On retrouve

les propriétés des mélanges composés uniquement de PA15k analysées au paragraphe précédent.

4.13.4. Comparaison avec les mélanges sans PA2,5k

Comparons l'utilisation de la pré-extrusion avec le PA2,5k par rapport au mélange avec uniquement du PA15k. Les morphologies des mélanges avec et sans PA2,5k sont présentés à la Figure 157.

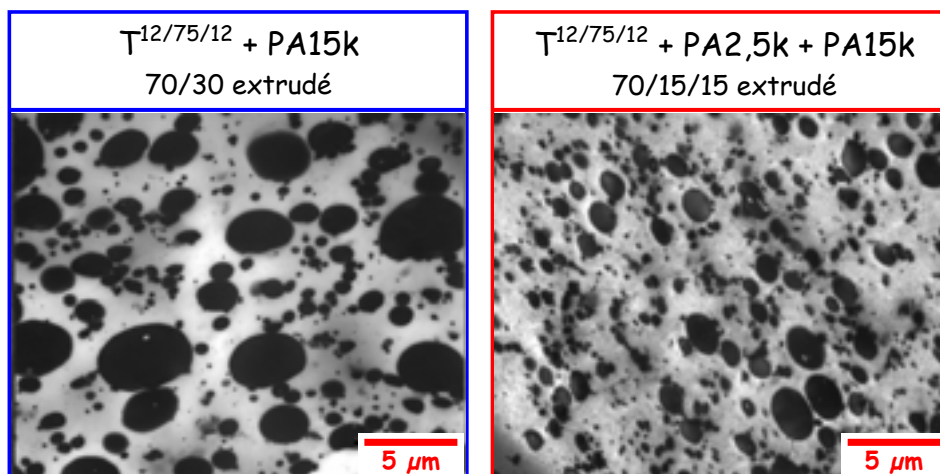


Figure 157 : Images TEM des mélanges de copolymère tribloc $T_{71k}^{12/75/12,10\%}$ et de PA15k, avec et sans PA2,5k. Marquage PTA, le PA apparaît en noir.

La dispersion du PA15k apparaît plus fine dans le mélange avec le PA2,5k. La présence de copolymère greffé PA peut jouer le rôle de comptabilisant pour réduire la tension interfaciale et faciliter la stabilisation du PA15k en plus petits domaines.

La quantité totale de PA dans les deux mélanges est identiques (30%) mais dans le second mélange (à gauche Figure 157), la moitié du PA est de faible masse molaire. Or ce PA forme des petites sphères dispersées dans la matrice. Pour le second mélange (en rouge) au grandissement présenté Figure 157, on ne peut distinguer les domaines de PA2,5k confondus avec le gris de la matrice, les gros domaines de PA15k que l'on observe représentent 50wt% du PA total du mélange.

4.13.5. Conclusion

L'utilisation d'un pré mélange avec du PA2,5k n'a pas permis d'obtenir des mélanges nanostructurés avec du PA15k. Cependant, une meilleure dispersion est obtenue avec cette méthode mais ce n'est pas suffisant pour améliorer les propriétés mécaniques de notre matériau.

4.14. Discussion et conclusion : greffage du PA sur les différents squelettes de PBMA

Nous avons réussi à greffer de manière efficace des courtes chaînes de PA sur des squelettes aux distributions de sites réactives variées. L'efficacité de greffage du PA sur nos systèmes varie de 50 à 95%, avec environ 67% de copolymère greffé formé pour le mélange avec le M^{10%}. Ce greffage important est plus élevé que des systèmes similaires de la littérature : par exemple, 73% de PA greffé pour des systèmes PMMA/PA²⁰³, ou 50% de PDADMAC (polydiallyldimethylammonium chloride) greffés avec des peroxydes en extrudeuse sur un squelette de PAM (polyacrylamide)²⁰⁴. De plus, des taux de greffage plus élevés sont obtenus en utilisant des anhydrides plus réactifs que les fonctions acides (augmentation de 53 à 76%). Ce phénomène est aussi observé sur d'autres systèmes réactifs utilisant des anhydrides où les taux de greffage sont élevés²⁰⁵ : 57% de PA6 greffés dans un mélange PE-co-Anh/PA6²⁰⁶, 95% de PMMA greffé sur des polyoléfines (PP et PE) avec fonction anhydrides maléiques²⁰⁷, ou encore presque 100% de greffage de PA12 sur du SMA avec beaucoup d'anhydrides (15%), des chaînes de PA courtes (<2kg/mol) et des conditions optimisées²⁰⁸. Enfin, nous nous approchons des taux de greffage voisins de 100% obtenus par grafting from (PA6 polymérisé sur un (PP-g-NCO)²⁰⁹) ou par grafting through.

Comme pour nos systèmes, souvent les meilleurs taux de greffage sont obtenus pour les copolymères avec le plus d'espèces réactives^{203, 208}, cependant pour la compatibilisation, des taux de fonctions réactives intermédiaires permettent des meilleurs résultats²¹⁰ car cela forme des copolymères trop greffés qui préfèrent faire des micelles dans la matrice que de rester à l'interface²¹¹.

Nous avons réussi à contrôler la morphologie des mélanges extrudés en jouant sur la distribution des sites de greffage. L'utilisation de squelettes avec différentes distributions de sites réactifs : monobloc, dibloc et triblocs, nous a permis d'obtenir des structures variées après recuit allant de sphères à lamelles en passant par des vésicules. Nous avons ainsi une méthodologie pour obtenir une morphologie donnée en jouant uniquement sur la distribution de site réactif du squelette.

En sortie d'extrudeuse, les morphologies sont fortement influencées par le cisaillement appliqué durant le mélangeage et sont le plus souvent sphériques comme déjà observé sur des mélanges PMMA/PA²¹². A l'image de nombreux systèmes réactifs : PE-co-Anh/PA²⁰⁶, PP/PA-terminé double liaison²¹³, PMMA/PA²¹², nous avons réussi à obtenir des structures bicontinues après recuit, offrant une tenue mécanique aux matériaux jusqu'à la fusion du PA.

Le module élastique à haute température de nos mélanges peut être amélioré en augmentant la quantité de PA dans les matériaux (paragraphe 4.9). Finalement, ces bonnes propriétés sont dues au fait que le PA conserve sa cristallinité dans chacun des mélanges, quelque soit la morphologie et le taux de greffage.

Chapitre 5. Greffage de PA6 sur des copolymères MAM-ABu-MAM

Dans ce chapitre, nous nous servons du savoir-faire acquis grâce aux copolymères modèles développés aux chapitres 3 et 4 pour appliquer le greffage du polyamide sur des copolymères triblocs acryliques d'importance industrielle. Ces copolymères appelés MAM-ABu-MAM sont des élastomères thermoplastiques synthétisés par Arkema avec un bloc central élastomère de PABu et des blocs latéraux durs de PMMA. Ces copolymères se structurent en micro domaines durs et mous qui leur procurent des propriétés de résistance, de rigidité et d'élasticité spécifiques.

Notre but, ici, est d'incorporer du PA sélectivement dans un des microdomaines, par exemple en greffant spécifiquement le PA sur les blocs durs pour augmenter leur résistance thermique et leur tenue aux solvants, tout en conservant l'élasticité du copolymère de départ apporté par les domaines mous. Pour se faire, des espèces réactives (acide acrylique ou méthacrylique) sont disposées soit dans les blocs latéraux (durs), soit dans le bloc central (mou), soit sur toute la chaîne. Ces distributions de MA imitent celles des copolymères triblocs de PBMA synthétisés au chapitre 3. Toutefois, la présence d'un bloc central incompatible va modifier fortement les étapes de mélangeage et de greffage.

Dans cette étude, nous utiliserons deux gammes de copolymères : la première riche en PMMA (de grade dur) où le greffage du PA doit permettre d'améliorer le module élastique, la tenue en température et la résistance aux solvants du copolymère ; et la seconde riche en PABu (de grade élastomère) où la forte proportion de bloc mou associée au greffage du PA doit conduire à l'obtention d'élastomères transparents ayant une tenue en température et une résistance aux solvants élevées. Nous finirons ce chapitre par l'application des résultats acquis à un copolymère de type PS-PABu-PS dans le but de créer un élastomère hautes performances.

5.1. Généralités sur les MAM-ABu-MAM

5.1.1. Synthèse²¹⁴

La synthèse de ces copolymères par polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxyde en solution a été développée par Arkema au Groupement de Recherche de Lacq (GRL). Le nitroxyde N-tert-butyl-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-N-oxyl²¹⁵ (Figure 158), noté DEPN est utilisé pour contrôler la polymérisation.

On en déduit que pour des masses molaires supérieures à environ 20000g/mol, les copolymères MAM-ABu-MAM sont ordonnés à température ambiante ($\chi_{\text{PMMA/PABu}}N > 10$)

☼ Polymolécularité : l'utilisation de méthode de PRC plus facile à mettre en œuvre pour la synthèse des CpB MAM-ABu-MAM permet d'obtenir une polymolécularité proche de 2 contre 1 pour une polymérisation anionique. En effet, le contrôle de la polymérisation par des nitroxydes est efficace pour le bloc central de PABu, mais pas pour les blocs latéraux de PMMA.

Un copolymère MAM-ABu-MAM monomoléculaire obtenu par polymérisation anionique a des propriétés différentes de celle d'un tribloc fait par PRC²¹⁶. La présence de chaîne avec des blocs PMMA courts nuit aux propriétés mécaniques : module élastique et élongation à la rupture. Ces courtes chaînes modifient aussi la mésophase à l'équilibre pour une composition donnée. Au contraire, la présence de grandes chaînes augmente la viscosité du copolymère fondu et la température de transition ordre/désordre.

5.1.3. Structuration des MAM-ABu-MAM

La structuration²¹⁴ du tribloc est légèrement différente de celle d'un dibloc PMMA-PABu monomoléculaire équivalent, mais on retrouve les mêmes mésophases ordonnées comme illustrées à la Figure 159.

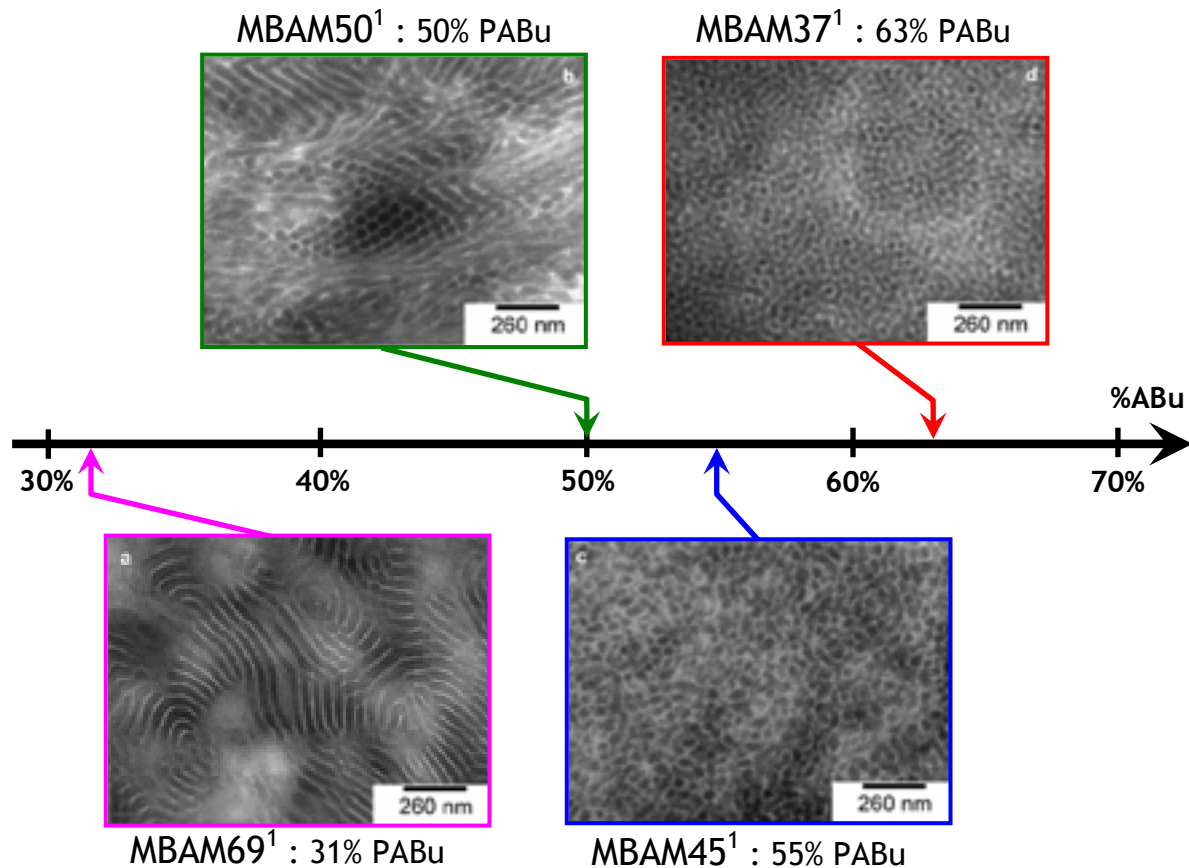


Figure 159 : Morphologies des mésophases des copolymères MAM-ABu-MAM en fonction de la teneur en ABu dans les triblocs.

En fonction de la composition en PABu, il est possible d'obtenir des morphologies similaires à celles des copolymères diblocs étudiés au paragraphe précédent. Pour des compositions en PABu croissantes, la morphologie va des lamelles ((a) environ 30% de PABu) à des cylindres (b) puis des micelles sphériques (c) et des micelles de PMMA (d) pour plus de 60% de PABu.

5.1.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de ces copolymères sont présentées à la Figure 160 pour un CpTb symétrique. Les Tg des blocs PMMA vers 125°C et des blocs PABu vers -35°C sont les deux seuls événements thermiques qui se produisent dans le matériau.

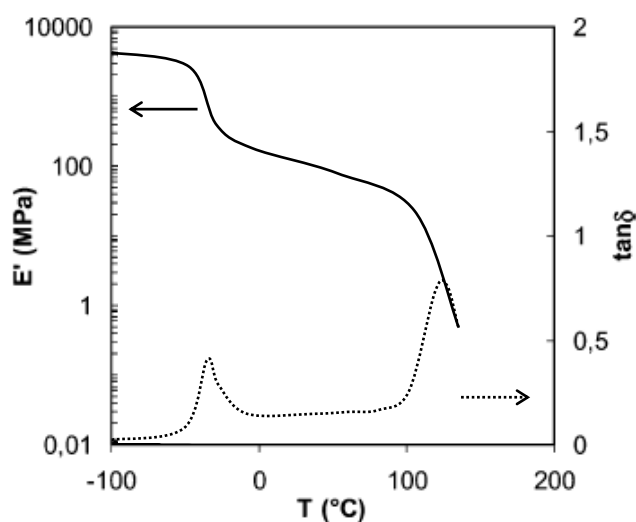


Figure 160 : Évolution du module et de la $\tan\delta$ en fonction de la température pour les copolymères MBAM50. Module E' en trait plein et $\tan\delta$ en courbe pointillée).

A basse température le matériau est vitreux avec un module élevé de plusieurs milliers de MPa. Ensuite, entre les deux T_g (ie $-35^{\circ}\text{C} < T < 125^{\circ}\text{C}$) le matériau est considéré comme un élastomère thermoplastique avec un plateau caoutchoutique vers 100MPa. Finalement au delà de la T_g du PMMA, les microdomaines du matériau sont fondus, mais restent structurés, et le matériau flue.

5.2. Squelettes MAM-ABu-MAM riches en PMMA (Grades durs)

A la suite des résultats prometteurs obtenus lors du travail de thèse de Mathilde Freluche²¹⁷ sur des mélanges réactifs de triblocs MAM-ABu-MAM et de PA6 réalisés sur le tribloc noté M35A0M8, nous avons voulu valider la robustesse de la méthode en confirmant ses résultats et en l'élargissant à d'autres triblocs de structures et propriétés différentes. Notre but est donc tout d'abord de reproduire le protocole de mélangeage établi par Mathilde Freluche sur le copolymère M35A0M8 puis de le reproduire sur trois autres copolymères. Pour éclaircir l'étude, nous limiterons la comparaison à un seul des trois triblocs, le M39A0M7, et à deux PA de masse molaire respective 2,5kg/mol et 15kg/mol. Les propriétés mécaniques des mélanges seront testées pour valider ou adapter le protocole utilisé.

5.2.1. Étude des copolymères seuls

5.2.1.1. Composition des copolymères

Pour cette étude, nous disposons de cinq copolymères triblocs MAM-ABu-MAM synthétisés par Arkema comme décrit au chapitre 2. Nous ne détaillons ici que trois copolymères : deux

copolymères réactifs qui ont des fonctions acides méthacryliques (MA) sur les blocs PMMA et des compositions voisines ($35\% < \%PABu < 39\%$) ; et un dernier qui a été synthétisé sans fonctions réactives et avec une composition légèrement différente ($\%PABu=43\%$). Ces copolymères ont été analysés par RMN, GPC et infrarouge pour déterminer leurs masses molaires et leurs compositions (Tableau 29).

Nom	Masse molaire totale			Bloc central ABu			Réactivité des blocs PMMA	
	Mn	Mw	Ip	Mn	Ip	ABu (wt%)	%MA (IR)	%anh (IR)
M35A0M8	87400	209100	2,4	16300	3	35%	7,20%	0,90%
M39A0M7	85200	188800	2,2	22500	1,4	39%	6,30%	1,10%
M43A0M0	71200	149500	2,1	23800	1,5	43%	0%	0%

Tableau 29 : Caractéristiques des copolymères MAM-ABu-MAM riches en PMMA.

Les trois copolymères ont des masses molaires globales très proches autour de 80000g/mol comme le montre le chromatogramme de GPC (Figure 161). La principale différence entre les deux copolymères réactifs M35A0M8 et M39A0M7 est leur bloc central puisque lors de leurs synthèses, des alkoxyamines différentes ont été utilisées permettant un meilleur contrôle de la polymérisation de l'ABu du M39A0M7 (la polymolécularité est de 1,4 pour le bloc de PABu du M39A0M7 contre 3 pour celui du M35A0M8).

La composition du copolymère non réactif M43A0M0 est différente avec globalement plus d'ABu pour une masse molaire (Mn) du bloc central identique. Cela vient du fait qu'à la fin de la synthèse du bloc central, les monomères d'ABu restants n'ont pas été retirés du milieu réactionnel par évaporation. Ils ont ainsi été incorporés aux blocs de PMMA pour former un gradient de composition ABu/MMA entre le bloc central et les latéraux. Le pourcentage total d'ABu mesuré est donc supérieur à la proportion du bloc central. Ce copolymère nous sert de référence non réactive.

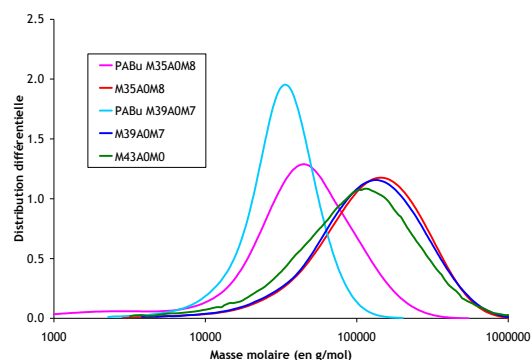


Figure 161 : Superposition des distributions de masses molaires des copolymères MAM-ABu-MAM.

5.2.1.2. Morphologies des copolymères

Les copolymères triblocs utilisés sont composés de blocs incompatibles qui s'auto-organisent en microdomaines. Or cette structuration joue un rôle important lors du mélangeage avec le PA. Nous allons donc étudier les morphologies de ces copolymères par TEM (Figure 162). Pour observer les morphologies à l'équilibre thermodynamique, les triblocs ont été solubilisés dans du toluène puis évaporés lentement (15 jours) et recuits 48h à 180°C.

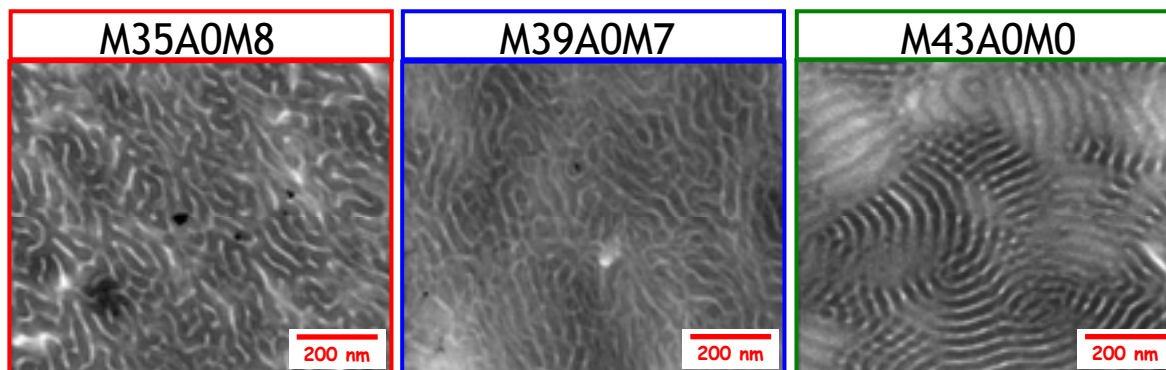


Figure 162 : Morphologie des copolymères MAM-ABu-MAM riche en PMMA observés au TEM. Marquage PTA : PMMA en noir et PABu en blanc.

Sur les clichés TEM (Figure 162), les deux premiers copolymères présentent des structures très voisines avec des lamelles tortueuses de PMMA. Le dernier copolymère constitué de plus de PABu forme des lamelles organisées sur des distances plus grandes, supérieures au micromètre. Les morphologies de ces copolymères peuvent être comparées avec celles de la littérature²¹⁸ (Figure 163).

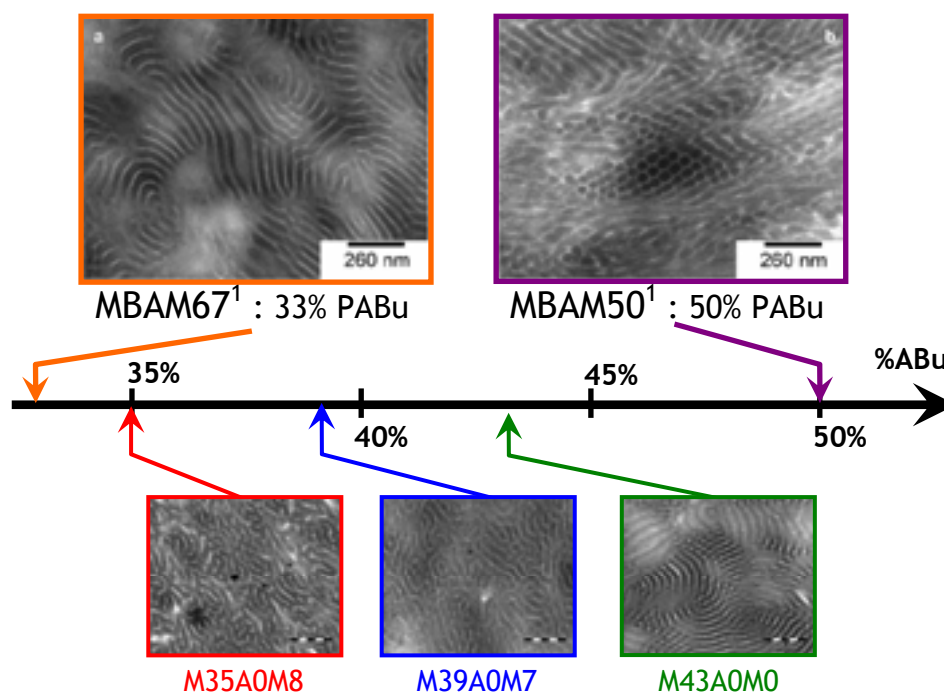


Figure 163 : Morphologies des copolymères MAM-ABu-MAM de la littérature²¹⁸ observées au TEM. Marquage PTA.

D'après Ruzette et al.²¹⁸, le domaine lamellaire des copolymères MAM-ABu-MAM polymoléculaire se situe autour de 33% en PABu et le domaine cylindrique autour de 50%. Nos trois copolymères ont des compositions intermédiaires à ces deux domaines comme le montre le diagramme Figure 163. Les structures de lamelles tortueuses observées correspondent bien à des morphologies intermédiaires entre des lamelles et des cylindres. Cependant, la structure du copolymère M43A0M0 devrait être quasi cylindrique, or on observe des lamelles. En effet, la quantité de PABu mesurée par RMN (43%) comprend le

bloc de pur PABu ainsi que l'ABu contenu dans les blocs PMMA. Par contre, si la composition est calculée en comptant uniquement la proportion du bloc PABu pur ($Mn_{(PABu)}/Mn_{(totale)}$), on obtient un bloc de PABu de 33% du copolymère ce qui correspond au domaine lamellaire de la littérature. Les monomères d'ABu dispersés dans les blocs PMMA doivent avoir peu d'influence sur le degré de ségrégation des blocs PMMA et PABu.

5.2.1.3. Propriétés mécaniques des triblocs seuls

Les propriétés mécaniques aux faibles déformations des trois copolymères triblocs ont été mesurées par DMA (Figure 164) sur des échantillons extrudés (6min, 250°C, 200tr/min, sous N₂) et pressés.

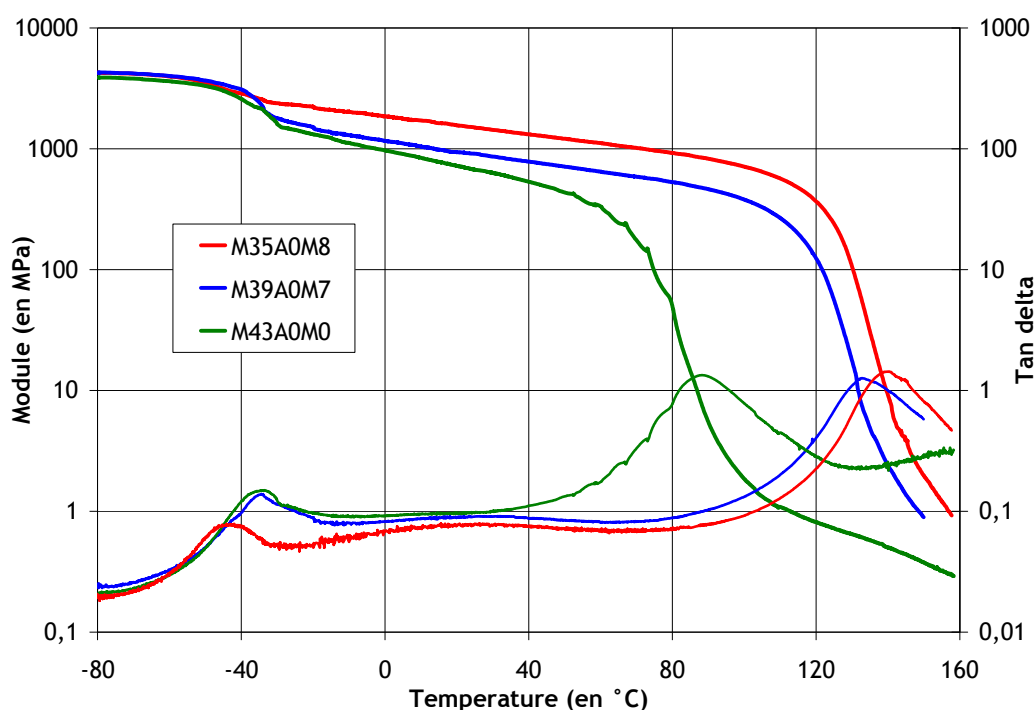


Figure 164 : Propriétés mécaniques (DMA) des MAM-ABu-MAM riche en PMMA.

Les deux copolymères M35A0M8 et M39A0M7 ont des modules proches sur toute la gamme de température étudiée. Cependant, la Tg du PABu (-40°C) est beaucoup moins marquée pour le M35A0M8 et le module de ce copolymère demeure plus élevé jusqu'à 120°C. En effet, dans ces deux copolymères, une faible quantité de monomères d'ABu restant de la synthèse du bloc central est copolymérisée dans les blocs durs de PMMA. Cette quantité n'est pas parfaitement connue mais abaisse le module à l'ambiante de ces copolymères et décale la Tg du bloc PMMA vers les basses températures. Le copolymère M39A0M7 possède donc probablement plus d'ABu résiduel dans ses blocs PMMA que le M35A0M8 car son module à 20°C est plus faible et sa Tg_(PMMA) est décalée de 7°C. Par ailleurs, cette tendance est aussi observée pour le M43A0M0 qui possède beaucoup de monomères d'ABu dans ses blocs PMMA.

5.2.2. Conditions de mélangeage

5.2.2.1. Conditions expérimentales

Dans le but de valider la méthode de greffage mise au point par M. Freluche, nous avons conservé les mêmes conditions de mélangeage en vérifiant l'homogénéité de composition des extrudats.

Les mélanges contiennent 30wt% de PA et sont extrudés 6 minutes à 250°C et 200 tr/min sous un courant d'azote. La température élevée nous permet comme illustré au précédent suivant de former beaucoup d'anhydrides et d'avoir une cinétique de réaction rapide. Cependant, le PABu présent sur les squelettes triblocs est fragile et peut réticuler à cette température, c'est pourquoi la durée d'extrusion est limitée à 6 minutes. Un simple test de solubilité des extrudats permet de vérifier l'absence de réticulation. D'autres part, des études antérieures ont montré qu'en dessous d'une vitesse de rotation des vis de 200tr/min, la composition en PA du matériau n'est pas homogène sur toute la longueur de l'extrudat. Dans les conditions choisies, nous avons vérifié par RMN en différents points du jonc que la composition en PA est constante et égale à 30wt%.

5.2.2.2. Formation des anhydrides

Les compositions des copolymères M35A0M8 et M39A0M7 présentées au Tableau 29 montrent la présence à la fin de la synthèse de fonctions anhydrides sur les blocs PMMA. En effet, pour éliminer les traces de solvant et de monomères, et pour être récupéré sous forme de granulés, le copolymère est extrudé en fin de synthèse. Lors de ce traitement thermique, des acides se cyclisent avec un acide ou un ester voisin pour former des anhydrides comme décrit au chapitre précédent. Pour comprendre la cinétique de cyclisation sur ces copolymères, nous avons déterminé les compositions en anhydride et acide par IR (Figure 165) après différents traitements thermiques. Ces traitements thermiques sont soit un recuit statique de 24h à 195°C sous vide, soit une extrusion à 250°C de durée variable (extrudeuse DACA, 200tr/min sous N₂), soit les deux.

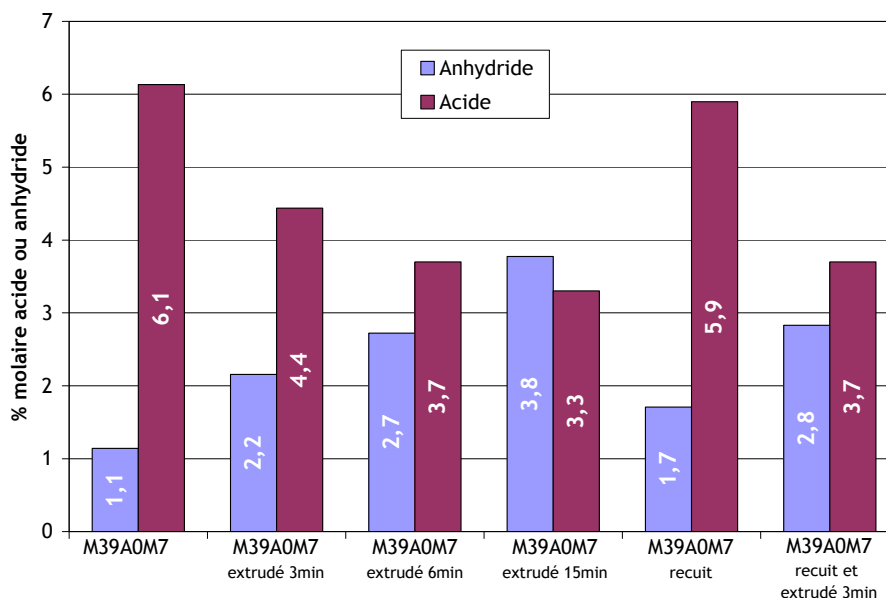


Figure 165 : Formation des anhydrides sur le copolymère M39A0M7 au cours des différents traitements thermiques.

D'après les concentrations en anhydrides mesurées et reportées à la Figure 165, le traitement le plus efficace pour cycliser est l'extrusion. En effet, le traitement thermique de 24h forme moins d'anhydride que trois minutes d'extrusion. La quantité d'anhydride formé est proportionnelle au temps d'extrusion et après 15min, plus de la moitié des acides ont été cyclisée. Dans les conditions de mélangeage qui seront utilisés avec le PA (6min à 250°C), 1,7% d'anhydrides supplémentaires sont formés pour favoriser le greffage. Cependant, le traitement thermique doit être effectué juste avant l'extrusion car durant le stockage à l'air les anhydrides de ces copolymères s'hydrolysent facilement.

5.2.3. Propriétés des mélanges

Ces copolymères sont mélangés en extrudeuse avec du PA2,5k et du PA15k pour tester l'efficacité du greffage sur ces squelettes. Les conditions expérimentales ont été fixées au paragraphe précédent, et les copolymères sont utilisés sans prétraitement pour former des anhydrides car ceux-ci se forment naturellement durant l'extrusion.

5.2.3.1. Premières observations

L'évolution de la charge et du couple de l'extrudeuse est suivie au cours du mélangeage et nous renseigne sur la qualité du mélange et du greffage. La Figure 166 présente la charge normalisée pour les extrusion des squelettes réactifs M35A0M8 et M39A0M7 seuls et en mélange avec le PA2,5k et 15k.

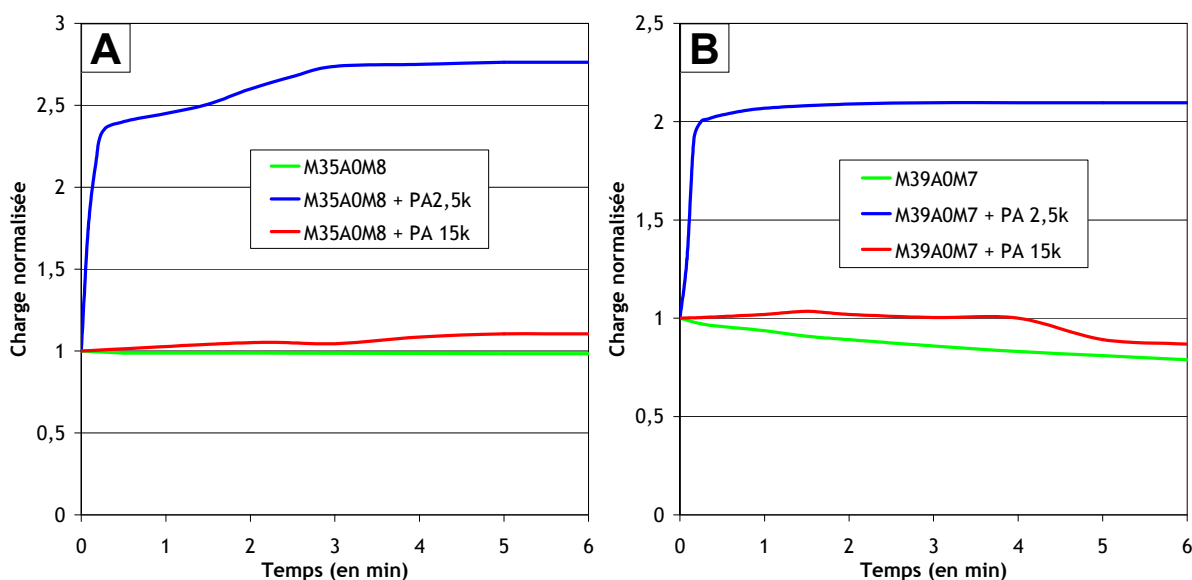


Figure 166 : Évolution de la charge normalisée de l'extrudeuse pour les M35A0M8 et M39A0M7 seuls et en mélange avec du PA.

Durant l'extrusion des copolymères seuls, La charge diminue traduisant une réorganisation des matériaux à cette température qui diminue leur viscosité. D'autre part, les mélanges réactifs avec le PA2,5k montrent une très forte augmentation de la charge reflétant une augmentation de viscosité due au greffage. La cinétique de greffage est très rapide car le plateau final de charge est obtenu dès une minute. Au contraire, pour les mélanges avec le PA15k, l'évolution de la charge est très limitée mais reste toujours supérieure à celle des copolymères seuls ce qui s'explique par un greffage moins important.

Une fois le mélange fini, la transparence de l'extruda (Tableau 30) nous renseigne sur la taille des domaines de PA et donc sur l'efficacité de greffage.

	M35A0M8 ext seul	M35A0M8+PA2,5k	M35A0M8+PA15k
M35A0M8			
M39A0M7			
M43A0M0			

Tableau 30 : Aspect visuel des copolymères seuls et en mélange avec du PA2,5k et 15k.

Les trois copolymères extrudés sans PA sont tous transparents avec une légère coloration jaune pour le M35A0M8 due à la température d'extrusion élevée. Les mélanges réactifs

avec le PA 2,5k et 15k sont aussi transparents, ce qui traduit l'absence de domaines de PA de taille supérieure à environ 100 nm. Au contraire, les mélanges non réactifs de PA avec le squelette M43A0M0 sont tous opaques à cause d'une macroséparation de phase du PA dans ces matériaux.

5.2.3.2. Structuration des mélanges

La structuration des mélanges en sortie d'extrudeuse est étudiée par TEM (Figure 167).

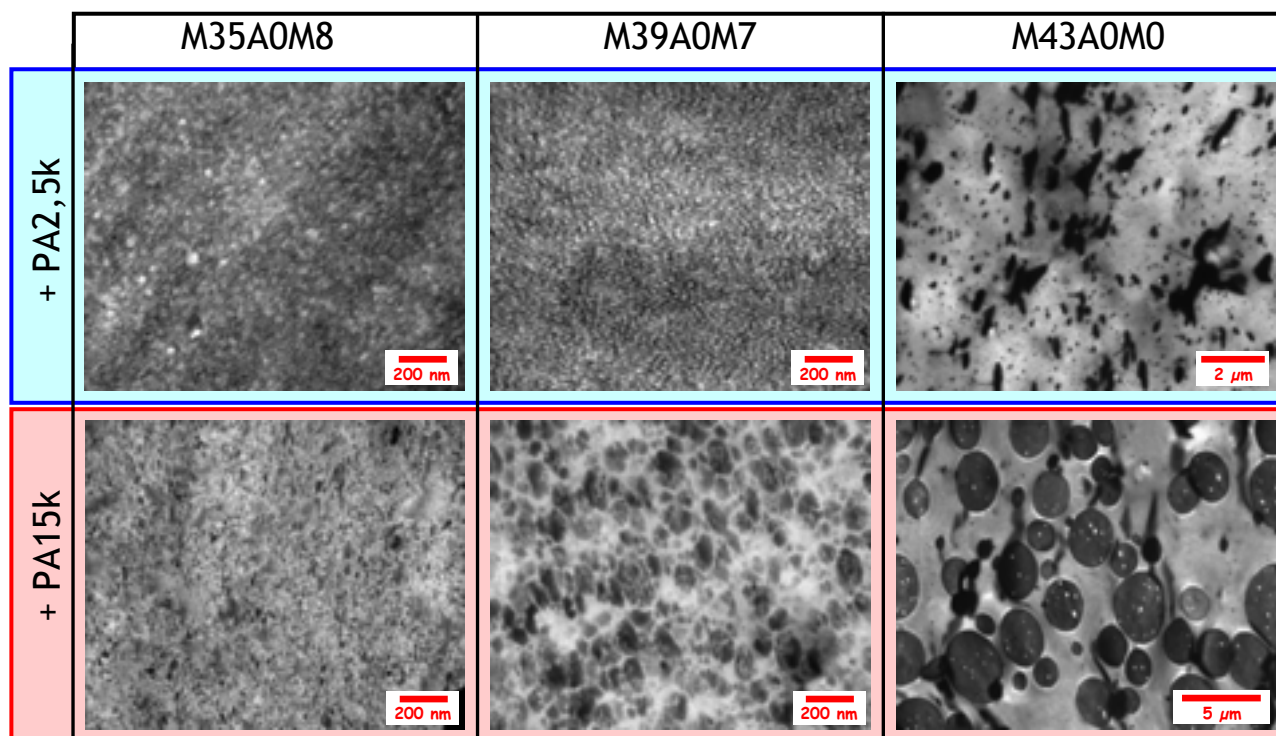


Figure 167 : Structuration des mélanges de MAM-ABu-MAM et PA2,5k ou PA15k observés au TEM. Marquage PTA.

Avec le PA2,5k, les deux copolymères réactifs donnent des morphologies avec des domaines de PA inférieurs à 20nm. Au contraire, le PA dans le mélange non réactif avec le M43A0M0 forme des domaines supérieurs à 300nm, ce qui montre l'absence de copolymère greffé permettant la stabilisation de plus petits domaines.

Les deux mélanges réactifs avec le PA15k présentent des morphologies différentes. Avec le tribloc M35A0M8, le PA forme des domaines de diamètre entre 15 et 30nm dispersés dans une phase de tribloc majoritairement PMMA (grise). Au contraire, le mélange avec le tribloc M39A0M7 forme des domaines de PA plus gros entre 50 et 100nm. Ces domaines sont structurés et dispersés dans une matrice de copolymère. Cette structure est moins fine et la distance entre les domaines de PA passe de la dizaine de nanomètre pour le mélange avec le squelette M35A0M8 à la centaine de nanomètre celui avec le M39A0M7.

Finalement, le mélange non réactif avec le PA15k présente une macroséparation de phase avec des domaines de PA supérieurs au micromètre présentant des inclusions de copolymère d'une centaine de nanomètre.

5.2.3.3. Propriétés mécaniques de mélanges réactifs avec du PA

Les propriétés mécaniques des deux mélanges réactifs sont étudiées en suivant l'évolution du module élastique et de la $\tan(\delta)$ en fonction de la température (Figure 168). Les propriétés mécaniques des mélanges non réactifs (avec le M43A0M0) ne sont pas présentées ici car elles sont très proches de celles de la matrice. L'introduction de macrodomaines de PA dans une matrice sans comptabilisant ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau.

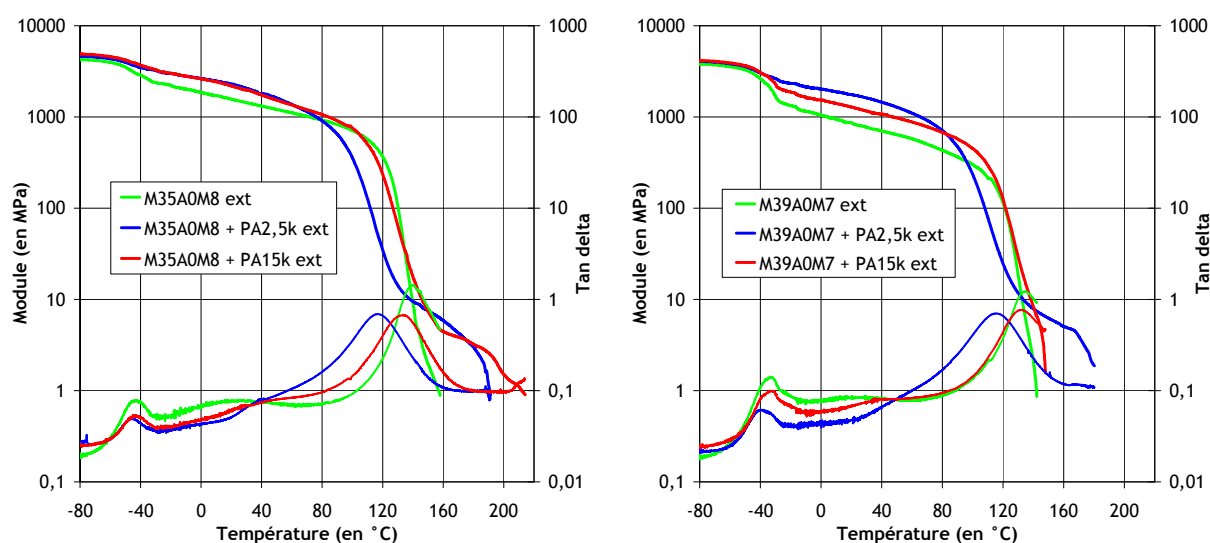


Figure 168 : Comparaison des propriétés mécaniques des M35A0M8 (à gauche) et M39A0M7 (à droite) seuls et en mélange avec les PA2,5k et PA15k.

Dans les deux cas, le mélange avec le PA2,5k possède un module plus élevé à l'ambiante que le copolymère seul, mais la T_g du PMMA est décalée vers les basses températures d'environ 20°C. Aux hautes températures, ces deux mélanges possèdent une tenue mécanique jusqu'à environ 180°C. Ces propriétés mécaniques similaires pour les deux squelettes confirment les observations TEM qui montraient des structures très proches des deux mélanges.

En revanche, les mélanges avec le PA15k possèdent des propriétés différentes en fonction du squelette. En effet, avec le squelette M35A0M8, le module du mélange avec le PA15k est toujours au dessus de celui du squelette seul et le mélange a une tenue mécanique jusqu'à 220°C. alors que pour le mélange PA15k avec le tribloc M38A0M7, le module à l'ambiante est en dessous de celui du mélange avec le PA2,5k, et il flue vers 140°C quasiment comme le squelette seul.

Cette différence de comportement s'explique par des morphologies différentes entre les deux mélanges. Le mélange avec le M35A0M8 forme des petits domaines de PA qui peuvent être pontés par les chaînes du squelette pour structurer le matériau jusqu'à la fusion du PA. Au contraire le mélange avec le M39A0M7 forme des domaines de PA plus gros qui

ne sont pas pontés par les chaînes du squelette, le matériau possède donc les propriétés de la matrice à haute température comme observé Figure 168.

5.2.3.4. *Resistance aux solvants*

La résistance aux solvants usuels des alliages synthétisés est testée en immergeant un jonc du matériau pendant 24h dans du chloroforme, un bon solvant des squelettes MAM-ABu-MAM. Les résultats sont présentés à la Figure 169

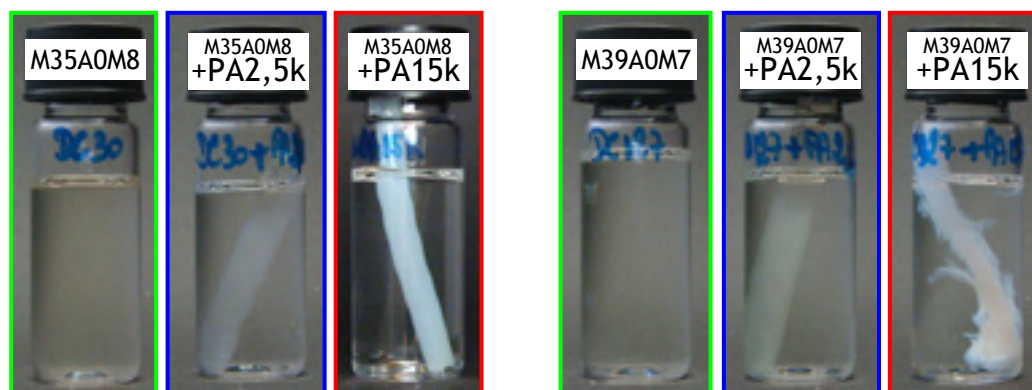


Figure 169 : Aspect des joncs des alliages à base de MAM-ABu-MAM immergés 24h dans du CHCl_3 .

Les copolymères réactifs M35A0M8 et M39A0M7 extrudés seuls sont solubles dans le CHCl_3 , ce qui montre qu'il n'y a pas eu de réticulation du bloc PABu durant l'extrusion. Les joncs des mélanges avec le PA2,5k, quel que soit le squelette, conservent leur forme avec un léger gonflement et blanchissement. Les mélanges avec le PA15k ont des comportements différents en fonction du squelette. Le squelette M35A0M8 qui donne une morphologie nanostructurée résiste au solvant en conservant sa forme mais il gonfle et blanchit. Au contraire, le jonc du mélange avec le M39A0M7 blanchit, gonfle et éclate pour former des écailles. Les gros domaines de PA observés au TEM sont trop distants pour être pontés par les chaînes du squelette et ne peuvent pas assurer l'intégrité du matériau contre le chloroforme.

5.2.4. Conclusion

Cette étude nous a montré que le greffage par extrusion réactive de PA de grande masse est fortement dépendant du squelette. En effet, deux copolymères MAM-ABu-MAM M35A0M8 et M39A0M7 qui ont des caractéristiques très proches donnent après extrusion des matériaux aux structurations et aux propriétés différentes. Comme nous l'avons observé au chapitre précédent sur les copolymères de PBMA, le PA de grande masse est moins réactif et nécessite une structure de squelette spécifique pour obtenir un greffage quantitatif. De ce fait, la gamme de composition des squelettes MAM-ABu-MAM permettant d'obtenir

des alliages nanostructurés avec du PA15k ayant des bonnes propriétés est très limitée et 35% de PABu semble en être la limite supérieure. Des essais avec des copolymères possédant moins de PABu permettrait de définir la gamme de squelette pour lequel le greffage du PA15k est efficace.

Avec le PA de faible masse, un greffage efficace est obtenu pour tous les copolymères réactifs utilisés. En effet, la plus grande réactivité de ce PA permet un greffage efficace sur une gamme de structures plus large que pour le PA15k. Cependant les alliages obtenus avec du PA2,5k ont des propriétés généralement moins bonnes que celles des alliages avec le PA15k.

Dans tous les cas l'utilisation de copolymères sans MA fournis des mélanges avec une macroséparation de phase du PA. Confirmant que les esters méthyliques du PMMA et les ester butylique du PABu sont inerte vis-à-vis du greffage du PA même à haute température. Les acides méthacryliques introduits sur les chaines sont donc nécessaires au greffage en permettant la formation intermédiaire d'anhydrides.

5.3. Copolymères MAM-ABu-MAM riche en PABu

Dans ce paragraphe, nous voulons greffer du PA sur des copolymères MAM-ABu-MAM riches en PABu. Ces copolymères ont des propriétés d'élastomères et notre but est d'améliorer leur tenue en température (>120°C) et leur résistance aux solvants tout en conservant l'élasticité et la transparence du tribloc de départ.

Ces copolymères triblocs sont donc mélangés avec différents polyamides (petite et grande masse molaire) en extrudeuse pour réaliser le greffage. Ensuite, les propriétés mécaniques des matériaux obtenus sont analysées aux faibles déformations par DMA et aux grandes déformations (test de traction). Leurs nanostructures sont observées par microscopie électronique à transmission (TEM) et ils sont plongés dans bon solvant du copolymère (le chloroforme) pour tester leur résistance chimique.

5.3.1. Étude des copolymères seuls

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'étude de la chimie, de la structuration et des propriétés mécaniques des copolymères seuls est très importante pour comprendre le greffage du PA sur ces squelettes.

5.3.1.1. Présentation des copolymères

Le Tableau 31 présente les caractéristiques des quatre copolymères utilisés lors de cette étude.

Nom	Masse molaire totale			Bloc central ABu			Réactivité	
	Mn	Mw	Ip	Mn	Ip	ABu (wt%)	%MA (bloc PMMA)	%AA (bloc ABu)
M62A0M4	215100	380600	1,77	110000	1,4	54%	4%	0%
M57A2M4	193309	346755	1,80	110000	1,4	60%	4%	2%
M70A0M5	153800	308000	2	80000	1,4	72%	5%	0%
M70A0M10	161000	394000	2,45	80000	1,4	76%	10%	0%

Tableau 31 : caractéristiques des copolymères MAM-ABu-MAM riches en PABu.

Ces copolymères ont été synthétisés par Arkema par polymérisation radicalaire contrôlée, et sont composés d'un bloc central de PABu de masse visée $M_v=110$ kg/mol ou 80 kg/mol et de blocs latéraux de PMMA avec différents taux d'acide méthacrylique. Le copolymère M57A2M4 possède en plus 2% d'acide acrylique sur le bloc central de PABu. Plusieurs granulés de chaque copolymère ont été analysés par RMN, GPC et Chromatographie d'adsorption liquide à gradient (GLAC) (Figure 170), et leurs caractéristiques sont similaires prouvant que les lots utilisés sont homogènes.

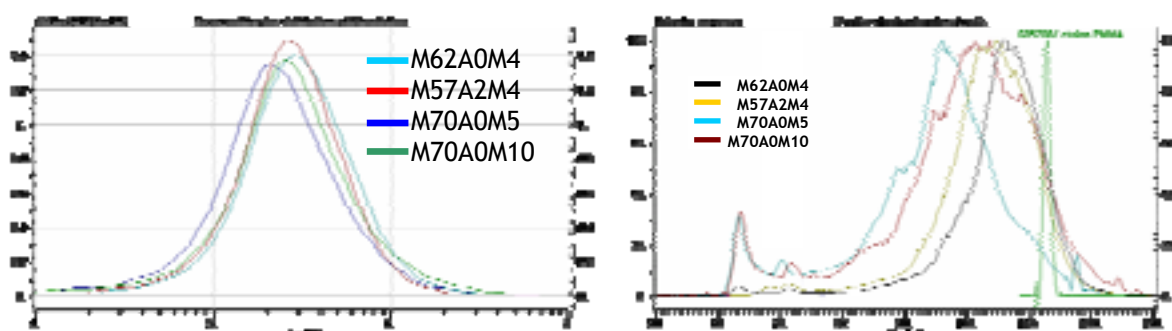


Figure 170 : Distribution de masse molaire des copolymères par GPC et distribution de composition par LAC.

L'analyse GPC (Figure 170) de ces quatre copolymères montre qu'ils se répartissent en 2 groupes en fonction de leur composition en PABu. Les deux copolymères avec plus de 70% de PABu ont des polymolécularités plus élevées et des masses molaires plus faibles. La chromatographie GLAC²¹⁹ utilise un gradient de solvant pour faire varier la polarité de l'éluant au cours de la chromatographie. Cela permet de séparer les constituants d'un mélange de polymère par leur polarité. Dans notre cas, cette technique permet de séparer les homopolymères de PABu des copolymères tribloc MAM-ABu-MAM. L'analyse GLAC de ces copolymères montre la présence de blocs de PABu résiduel dans les deux copolymères M70A0M5 et M70A0M10.

5.3.1.2. Propriétés mécaniques des copolymères : DMA

Les propriétés mécaniques de ces quatre copolymères sont analysées par DMA et présentées à la Figure 171.

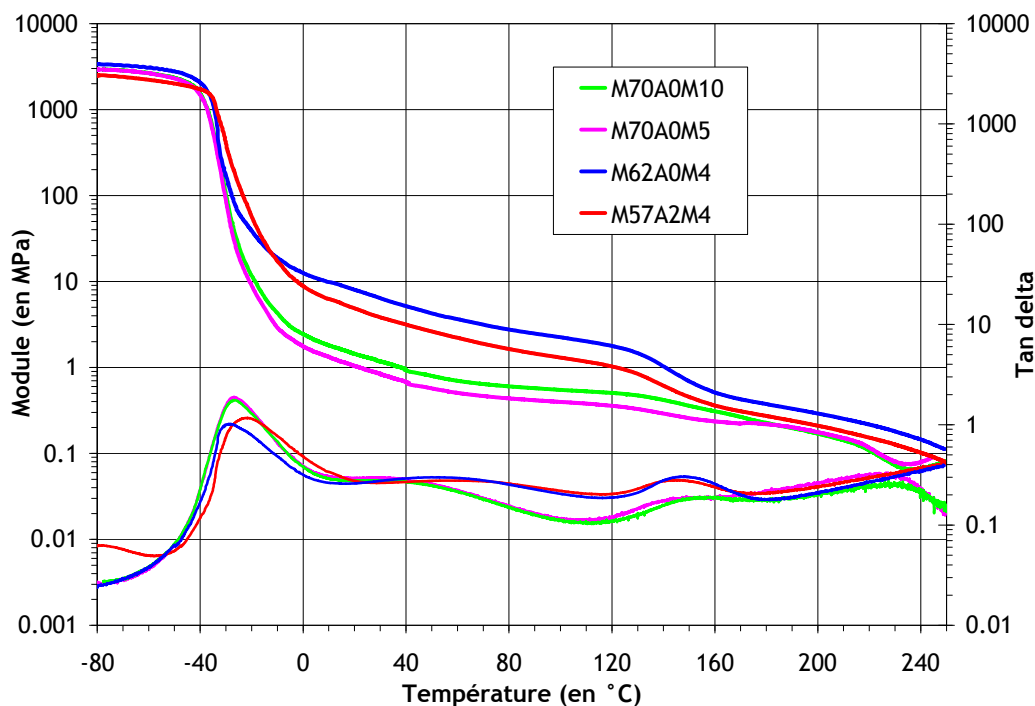


Figure 171 : Comparaison des propriétés mécaniques des MAM-ABu-MAM riche en ABu.

Les deux copolymères avec plus de 70% d'ABu sont mous et collants à l'ambiante et possèdent un module inférieur à 1MPa jusqu'à la Tg du PMMA à 130°C. Les deux autres copolymères avec moins d'ABu (~60%) ont un module au plateau autour de 10MPa. Donc le module à l'ambiante peut être directement relié au taux de PABu constituant les triblocs. Au delà de la Tg des blocs durs, les quatre copolymères conservent une tenue mécanique avec un module très faible, cela provient de la structuration des blocs incompatibles dans le matériau.

5.3.1.3. Structuration des copolymères : TEM

La nanostructure de ces copolymères est étudiée par TEM (Figure 172). Les copolymères sont recuits 48h à 180°C pour atteindre la morphologie d'équilibre.

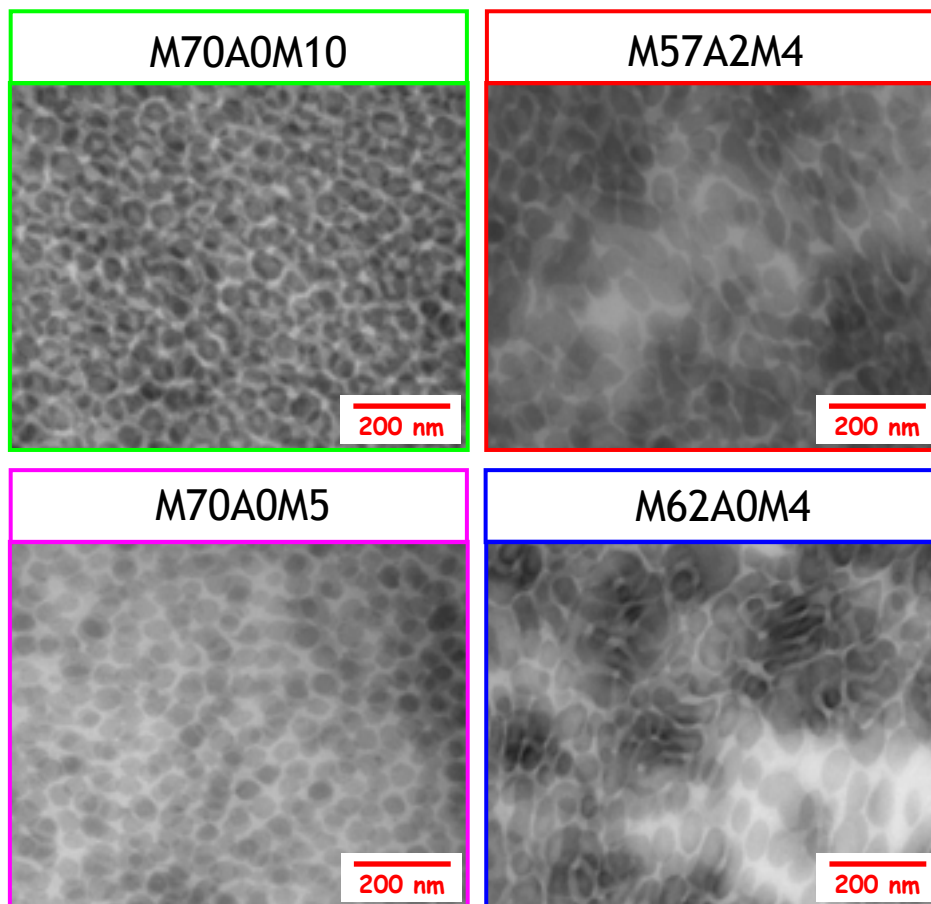


Figure 172 : Image TEM des morphologies des copolymères MAM-ABu-MAM riches en ABu. Marquage PTA.

De même que pour les propriétés mécaniques, ces quatre copolymères s'arrangent en deux groupes. Les copolymères riches en PABu (70%) forment des sphères de PMMA de 30nm de diamètre dans une matrice de PABu. Les autres copolymères avec environ 60% de PABu s'arrangent en domaines sphériques allongés de 150nm de long pour un diamètre de 30nm.

5.3.2. Greffage en extrudeuse : conditions et premières observations

5.3.2.1. Mélanges et conditions d'extrusion

Pour chaque copolymère, trois mélanges sont effectués pour étudier le greffage de différents PA (2,5 kg/mol et 15 kg/mol) sur différentes espèces réactives (acide et/ou anhydrides). Les copolymères seuls sont aussi extrudés pour obtenir une référence ayant subi les mêmes mises en œuvre. Quatre produits par copolymère sont donc analysés :

- ☼ Copolymère seul
- ☼ Copolymère + PA2,5k : 70/30 g/g
- ☼ Copolymère + PA15k : 70/30 g/g
- ☼ Copolymère anhydridé + PA15k : 70/30 g/g

Le copolymère appelé « anhydride » a subi un prétraitement thermique pour former des anhydrides glutariques par cyclisation des acides avec leur voisin (acide ou ester) : 48h à 180°C sous vide (10^{-2} mbar).

Les conditions d'extrusion utilisées sont les mêmes que pour les autres copolymères MAM-ABu-MAM : 15 minutes à 250°C et 200tr/min, sous N_2 .

5.3.2.2. Formation des anhydrides

Dans cette étude, différentes espèces réactives sont placées sur les blocs de la chaîne : soit des acides méthacryliques dans les blocs de PMMA soit des acides acryliques dans les blocs de PABu. Or le greffage en extrudeuse ne se fait pas directement sur les fonctions acides, mais sur les anhydrides formés en début de réaction par la cyclisation d'un acide avec un ester ou un acide voisin. C'est pourquoi nous faisons subir un traitement thermique à certains copolymères pour former ces anhydrides avant l'extrusion et ainsi faciliter le greffage lors du mélangeage. Regardons donc la différence de cinétique de formation des anhydrides en fonction de la nature de l'ester ou de l'acide voisin.

Tout d'abord, il existe une différence stérique entre les méthacrylates et les acrylates qui influence sur la cinétique de formation des anhydrides²²⁰. En effet, le groupe méthacrylate est plus encombrant que l'acrylate, ce qui rend la rotation de la liaison C-C connectant le C=O au squelette plus libre. Ainsi l'hydrolyse des acrylates et donc la formation d'anhydrides est plus facile que pour les méthacrylates²²¹.

D'autre part, la nature du groupe partant joue un rôle important car la cinétique de l'hydrolyse basique des esters diminue avec la longueur du nucléofuge²²² : $K_{(CH_3OH)} > K_{(C_2H_5OH)} > K_{(C_4H_9OH)}$. Mais ces différences de cinétique restent faible par rapport à la nature du squelette (acrylique ou méthacrylique). En effet, nous avons remarqué expérimentalement que la formation d'anhydrides sous vide est facilitée par un long groupe partant. Le traitement thermique sous vide d'une durée donnée d'un PMMA et d'un PBMA possédant la même quantité d'acide amène à la formation de plus d'anhydrides dans le cas de l'ester butylique.

L'ensemble des observations nous permettent de conclure que la formation d'anhydrides est plus facile sur les blocs PABu avec des fonctions acides que sur les blocs de PMMA. La cinétique de greffage devrait donc varier dans le même sens.

5.3.2.3. Rapports entre sites réactifs

Les mélanges réactifs étant effectués avec 30wt% de PA, on calcule les rapports molaires des sites réactifs du squelette et des greffons pour connaître la stœchiométrie de la réaction de greffage. Pour cela on fait le rapport de la quantité d'acides réactifs (acides

méthacryliques et acryliques) sur les triblocs et de la quantité d'amines terminales du PA introduits.

Polymères		M62A0M4	M57A2M4	M70A0M5	M70A0M10
Rapport COOH/NH2 mélange 70/30 g/g	PA2,5k	3,0	4,0	0,9	1,7
	PA15k	18,1	24,0	5,7	9,9

Tableau 32 : Rapports entre espèces réactives pour les mélanges avec 30wt% de PA.

Dans tous les mélanges avec le PA15k, il y a un large excès de fonctions réactives acides sur les squelettes. Par contre, avec le PA2,5k qui possède plus d'amines par gramme, les rapports se rapprochent de l'unité, et le mélange avec le squelette M70A0M5 fait apparaître un excès de terminaison PA réactives. Dans ce dernier mélange, toutes les chaînes de PA2,5k ne pourront pas réagir.

5.3.2.4. Premières observations

En sortie d'extrudeuse, la transparence de l'extruda nous renseigne qualitativement sur la taille des domaines de PA et ainsi sur l'efficacité du mélangeage et du greffage.

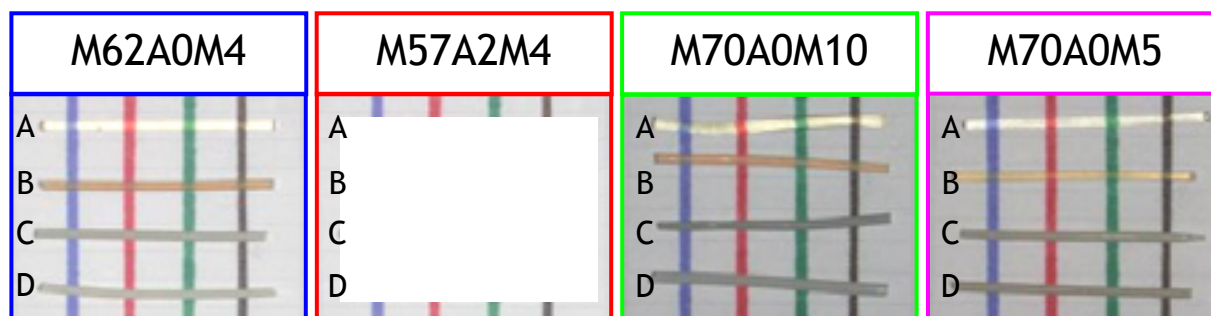


Figure 173 : Aspect visuel des joncs en sortie d'extrudeuse. De haut en bas : le MAM-ABu-MAM seul (A), en mélange avec du PA2,5k (B), avec du PA15k (C) et avec du PA15k après prétraitement thermique (D).

Tous les copolymères extrudés seuls sont transparents et non colorés, ce qui exclut une dégradation du matériau dans les conditions utilisés. Les mélanges avec le PA2,5k sont légèrement teintés mais transparents, ce qui suppose des domaines de PA inférieur à 100nm. Par contre, tous les mélanges avec le PA15k, avec et sans anhydrides, sont opaques ce qui traduit une macroséparation de phase et donc un faible greffage.

5.3.3. Structuration des mélanges

La structuration des trois mélanges réactifs de chaque copolymère est observée par TEM. L'analyse des mélanges est découpée en trois parties : d'abord les mélanges avec le PA2,5k,

puis ceux avec le PA15k et finalement les mélanges des copolymères anhydridés avec le PA15k.

5.3.3.1. Copolymères en mélange avec le PA2,5k

Les quatre mélanges avec le PA2,5k (Figure 174) présentent des morphologies très fines avec une structuration du PA à une échelle inférieure à 100nm confirmant la transparence des matériaux observée au paragraphe précédent.

Cependant, il existe des différences entre les mélanges en fonction de la quantité de PABu composant les squelettes. Les mélanges effectués à partir des MAM-ABu-MAM possédant environ 70% de PABu forment des sphères de PA (comme entouré en bleu sur le cliché M70A0M5) qui sont légèrement déformées pour les mélanges avec le M70A0M10. De plus, ces sphères de PA ont tendances à s'agréger en domaines de diamètre supérieur à 200nm (entouré en rouge).

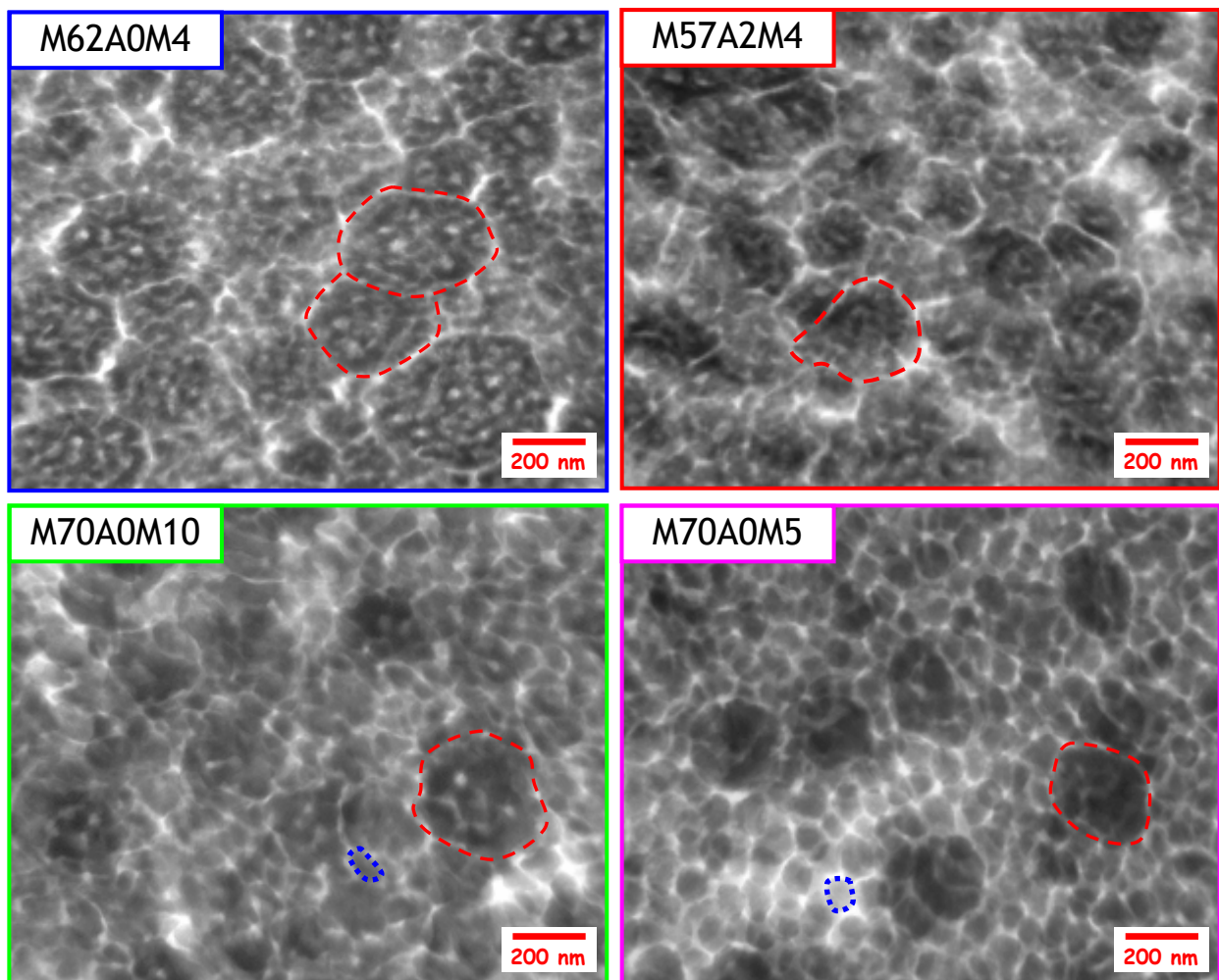


Figure 174 : Images TEM des mélanges de MAM-ABu-MAM riches en ABu avec du PA2,5k.

Les mélanges avec les squelettes les moins riches en PABu (M62A0M4 et M57A2M4) forment uniquement des gros domaines d'environ 300nm (entourés en rouge) structurés à

l'échelle de la dizaine de nanomètre. Ces domaines qui ressemblent à des framboises sont entourés d'une couronne de PABu traduisant la non continuité du PA dans les matériaux.

5.3.3.2. Copolymères en mélange avec le PA15k

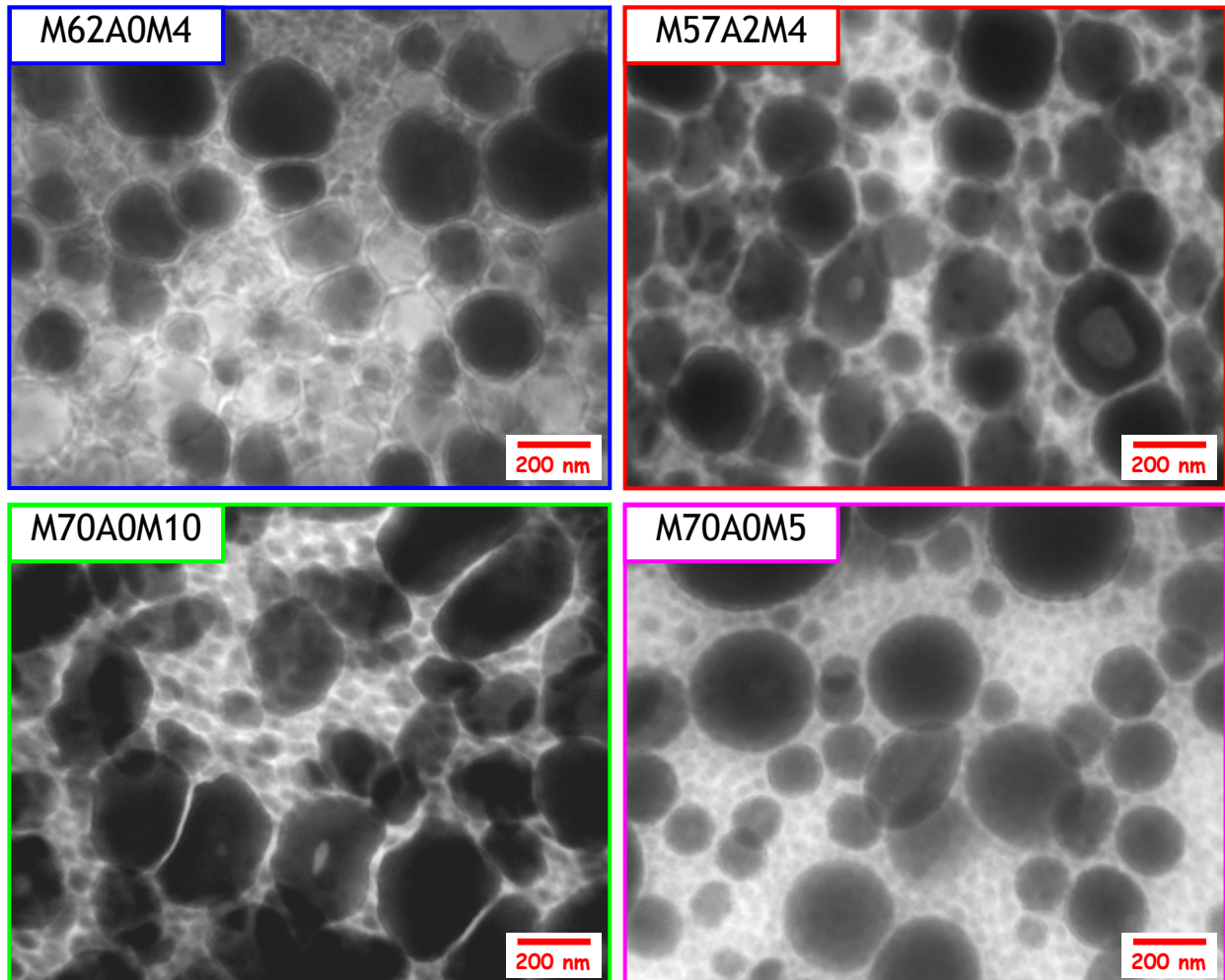


Figure 175 : Images TEM des mélanges de MAM-ABu-MAM riches en ABu avec du PA15k.

Les quatre mélanges avec le PA15k présentent des structures voisines avec des domaines de PA entre 150 et 400nm de diamètre qui expliquent l'opacité des matériaux. Les matrices de copolymères triblocs semblent conserver une structuration proche de celle qu'elles ont sans PA : sphères ou sphères allongée de PMMA. La taille importante des domaines de PA pour un mélange réactif reflète un faible taux de greffage. Les matériaux sont constitués d'une faible quantité de copolymère greffé qui ne permet pas de les structurer mais uniquement de stabiliser les particules de PA.

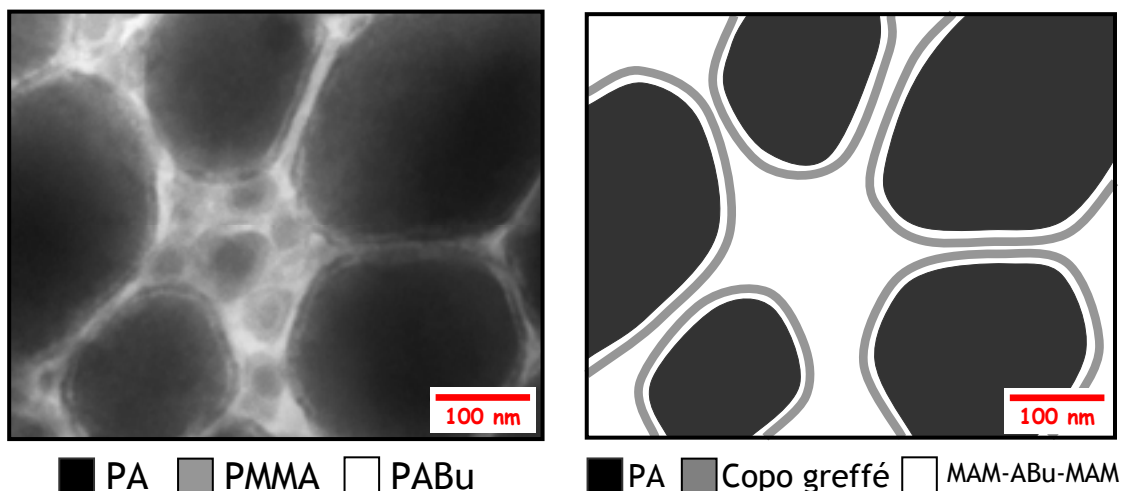


Figure 176 : Image TEM et schéma des interfaces des domaines de PA dans le mélange M57A2M4+PA15k.

Le copolymère greffé PA est visible à l'interface des domaines de PA sous forme d'une couronne noire qui sépare les domaines de PA de la matrice comme illustré Figure 176. Le copolymère greffé formé se place à l'interface et permet de stabiliser la dispersion de PA. La couronne de PA a une épaisseur d'environ 8nm pour une taille moyenne des domaines de 190nm, ce qui représente 20% du volume total des domaines de PA. Si on suppose que tout le PA greffé est contenu dans les couronnes, environ 20% du PA15k introduit initialement a réagi pour se greffer sur les copolymères. Il reste donc 80% du PA introduit qui forme ces macrodomaines. L'efficacité de la réaction de greffage est donc trop faible pour obtenir suffisamment de copolymère greffé pour structurer le matériau.

5.3.3.3. Copolymères anhydridés en mélange avec le PA15k

Pour augmenter l'efficacité de greffage du PA15k, un prétraitement a été effectué sur les copolymères pour les rendre plus réactif vis-à-vis des amines des PA.

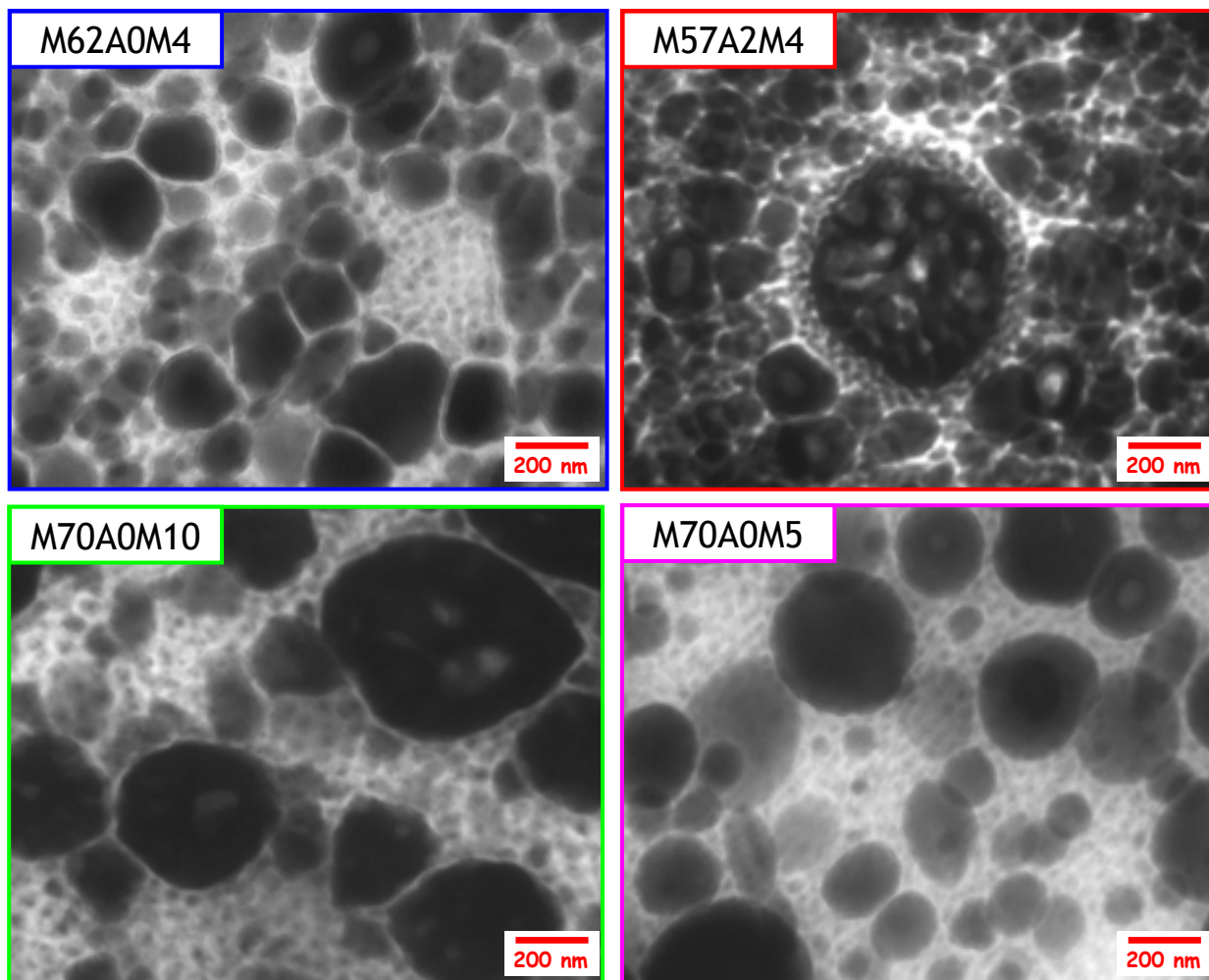


Figure 177 : Images TEM des mélanges avec du PA15k de MAM-ABu-MAM riches en ABu après prétraitement thermique.

Le prétraitement thermique modifie la morphologie des mélanges à base des tribloc M62A0M4, M70A0M5 et M70A0M10 : on retrouve des gros domaines de PA entourés d'une couronne de copolymères greffés et dispersés dans une matrice de MAM-ABu-MAM non modifié de morphologie sphérique. Cependant la taille moyenne des domaines de PA s'est réduite avec notamment la présence de beaucoup de domaines d'un diamètre inférieur à 100nm qui sont absents des mélanges sans anhydrides. Le prétraitement thermique a permis de former plus de copolymères greffés augmentant ainsi la quantité d'interface stabilisée, ce qui diminue la taille de la dispersion.

Au contraire, le mélange à partir du tribloc M57A2M4 présente une structure différente avec beaucoup de petits domaines d'environ 50nm de diamètre et des inclusions de copolymère dans les plus gros domaines de PA. On n'observe plus de copolymère libre structuré, le PA est dispersé dans tout le matériau. Le taux de greffage du PA est plus élevé que dans les autres mélanges et permet de former des domaines de PA inférieur à 100nm. Les inclusions de tribloc dans les gros domaines de PA nécessitent une inversion de la courbure du copolymère apportée par des copolymères faiblement greffés. Cette structure est une évolution entre les gros domaines observés avec le tribloc non anhydridé et les petits domaines de PA de ce matériau.

5.3.4. Propriétés mécaniques aux faibles déformations : Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Les propriétés aux faibles déformations des mélanges sont détaillées par squelette. Cela nous permet de voir l'influence des différents PA et du prétraitement par rapport aux propriétés des copolymères seuls.

5.3.4.1. M62A0M4

Les propriétés des mélanges à base du squelette M62A0M4 sont présentées à la Figure 178.

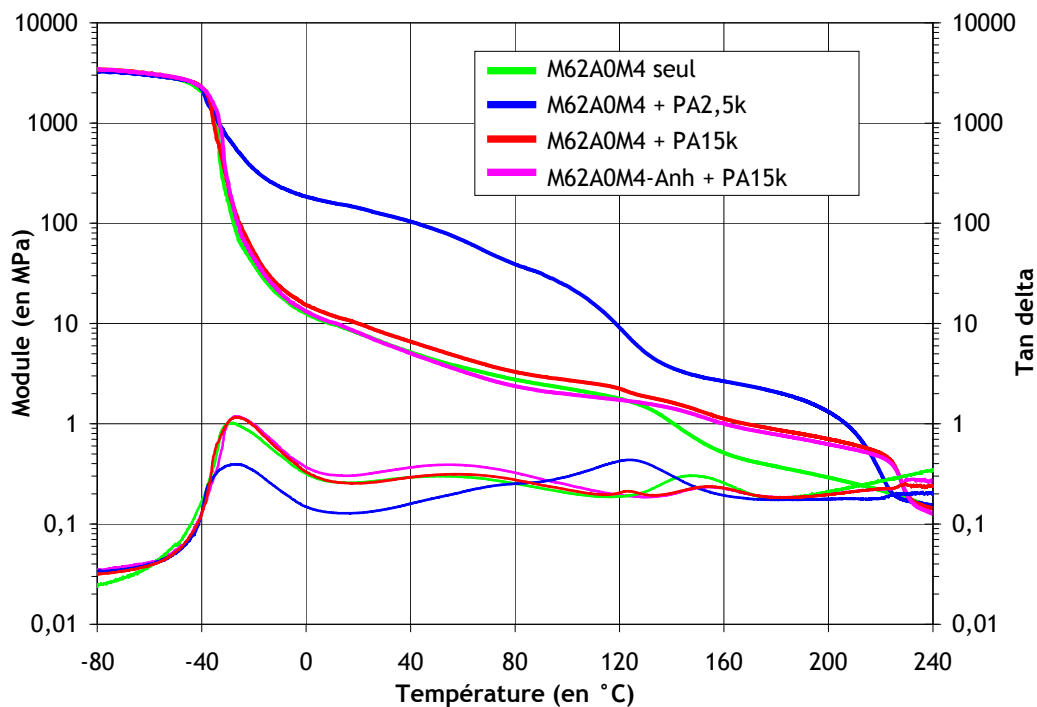


Figure 178 : Propriétés mécaniques du copolymère M62A0M4 seul et en mélange avec du PA.

La structuration très fine du mélange avec le PA2,5k permet une forte amélioration du module entre -40 et 220°C. Au contraire, les mélanges macroséparés avec le PA15k présentent une amélioration uniquement au dessus de la Tg du PMMA et jusqu'à 230°C. La fin du plateau caoutchoutique aux hautes températures correspond à la fusion du PA : 220°C pour le PA2,5k et 230°C pour le PA15k. L'ajout de polyamide confère donc une meilleure tenue thermique au delà de 130°C et même dès -30°C pour le PA2,5k.

5.3.4.2. M57A2M4

Les propriétés des mélanges à base du squelette M70A0M5 sont présentées à la Figure 179.

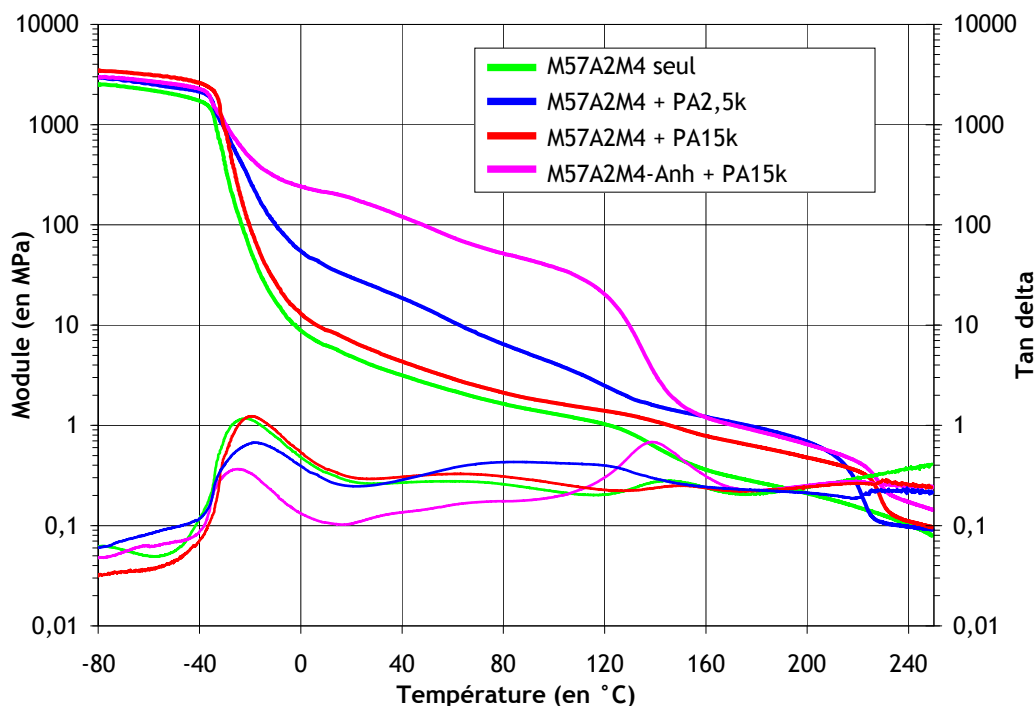


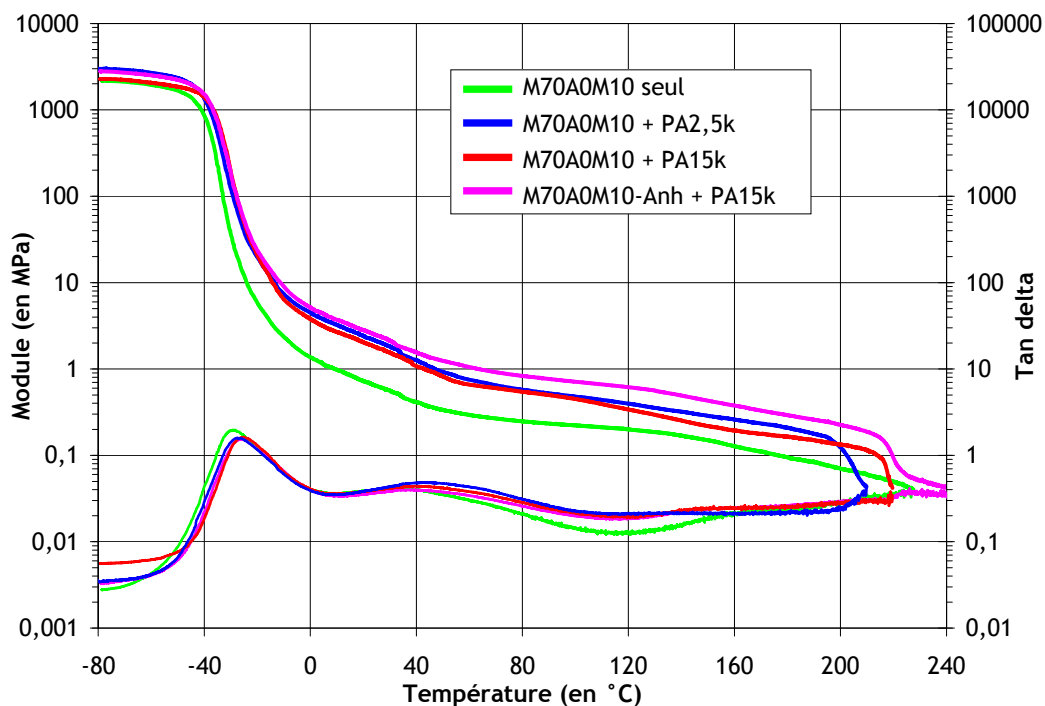
Figure 179 : Propriétés mécaniques du copolymère M57A2M4 seul et en mélange avec du PA.

Contrairement aux mélanges avec les trois autres copolymères, le matériau obtenu avec le PA15k et le squelette anhydride présente un module élevé supérieur au mélange avec le PA2,5k. En effet, le prétraitement thermique du squelette M57A2M4 permet un bon greffage du PA15k avec une structuration très fine de celui-ci. Les propriétés mécaniques s'en trouvent donc fortement améliorées. Par contre le mélange avec le PA15k sans prétraitement possède des propriétés mécaniques similaires à celle du copolymère seul jusqu'à 120°C. Au delà de la Tg du PMMA, tous les mélange avec le PA ont des modules autour de 1MPa jusqu'à 220 ou 230°C en fonction de la longueur des chaines de PA utilisé.

5.3.4.3. M70A0M10

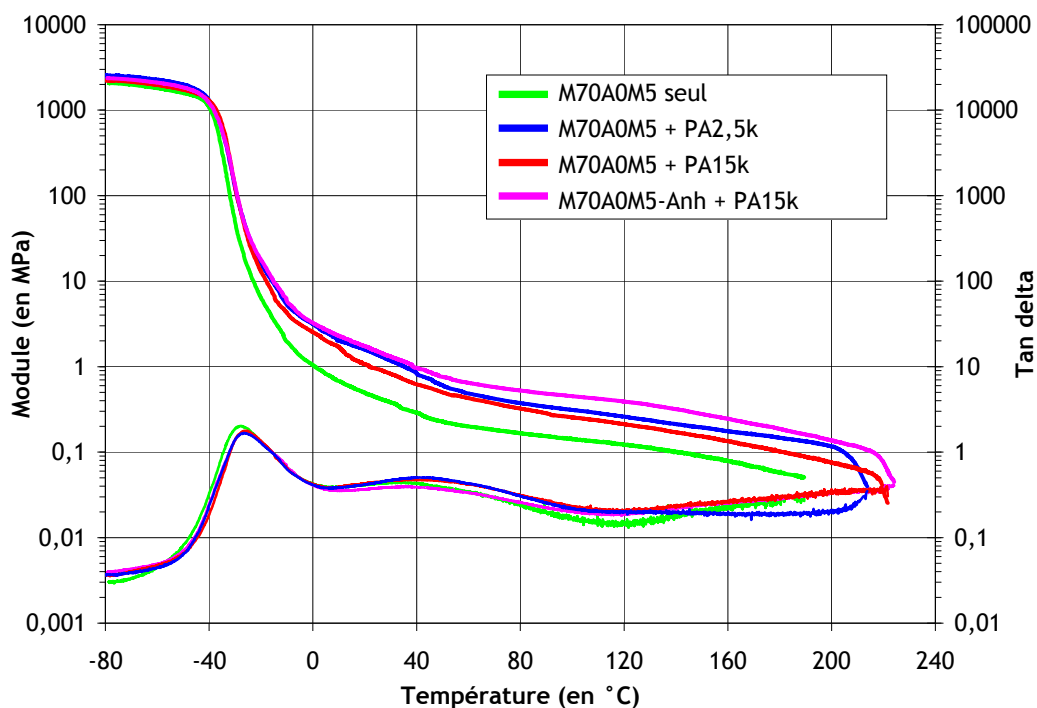
Les propriétés des mélanges à base du squelette M70A0M10 sont présentées à la Figure 180.

Tous les mélanges ont des modules similaires jusqu'à la Tg du PABu et au-delà, les modules des mélanges avec le PA sont assez similaires et toujours supérieur à celui du copolymère seul. Les mélanges avec du polyamide ont une tenue mécanique jusqu'à la fusion du PA utilisé : 210°C pour le PA2,5k et 220°C pour le PA15k. A température ambiante, les mélanges avec du PA ont un module de quelques MPa alors que celui du copolymère seul est inférieur à 1MPa, ainsi ce dernier est collant alors que les mélanges ne le sont pas.



5.3.4.4. M70A0M5

Les propriétés des mélanges à base du squelette M70A0M5 sont présentées à la Figure 181.



Le copolymère seul composé de 72% d'ABu flue vers 180°C et les mélanges avec du PA ont une tenue mécanique jusqu'à la fusion du PA (210°C pour le PA2,5k et 220°C pour le PA15k). L'ajout de PA apporte une amélioration des propriétés mécaniques : entre -40 et 200°C, leur module élastique est deux à trois fois supérieur à celui du copolymère seul. Les mélanges restent cependant très mous et collants avec un module inférieur à 1MPa au delà de 40°C.

5.3.4.5. Conclusion

Les mélanges avec le PA2,5k qui donnent les structurations observées au TEM les plus fines, ont tous des modules élastiques et des tenues en température améliorées. Au contraire, tous les mélanges avec le PA15k qui se structurent en domaines d'environ 200nm ne provoquent pas d'augmentation significative du module jusqu'à la Tg du PMMA. Toutefois, le PA15k permet d'améliorer la tenue des matériaux en température grâce à l'ajout de domaines durs qui peuvent structurer le matériau jusqu'à leur fusion à 220°C.

Le prétraitement thermique pour former des anhydrides permet de diminuer la taille des domaines de PA15k et d'améliorer légèrement les propriétés mécaniques par rapport aux mélanges sans anhydrides.

Le copolymère M57A2M4 est particulier puisqu'il possède des AA sur son bloc PABu, ainsi sa réactivité est fortement améliorée et beaucoup de chaînes de PA15k peuvent se greffer sur ce bloc mou durant l'extrusion. La structuration observée est beaucoup plus fine et le module élastique est fortement augmenté entre -40 et 130°C. Dans cette gamme de température, le bloc de PABu est amorphe et est responsable du faible module élastique du matériau. En greffant du PA sur ce bloc, on apporte un polymère dur dans les phases molles, ce qui les endure et augmente fortement le module. Une fois la Tg du PMMA passée, les domaines de PABu et de PMMA sont mous et la localisation du PA cristallin pour structurer le matériau n'importe plus. Le mélange M57A2M4-Anh+PA15k retrouve les propriétés du mélange du copolymère M62A0M4-Anh avec le PA15k.

5.3.5. Propriétés mécaniques aux grandes déformations : traction

Pour connaître le comportement de ces matériaux aux grandes déformations, des tests de traction sont effectués à 4mm/min sur des petites éprouvettes obtenues par pressage (3min à 230°C) de dimension : 10x3x0,4 mm³ pour la partie centrale.

5.3.5.1. M62A0M4

Les courbes contrainte-déformation et les données numériques issues des tests de traction effectués sur les 4 matériaux à base du M62A0M4 (copolymère seul, mélange avec le

PA2,5k, mélange avec le PA15k et copolymère anhydridé mélangé avec le PA15k) sont regroupées respectivement à la Figure 182 et dans le Tableau 33.

M62A0M4	Extrudé seul	+ PA2,5k ext	+ PA15k ext	Anh + PA15k ext
Module aux faibles déformations (en Mpa)	1,1	8,4	1,7	1,4
Contrainte à la rupture (en Mpa)	3,8	4,6	3,6	3,1
Elongation à la rupture (en %)	230	50	150	135

Tableau 33 : Valeurs numériques des caractéristiques des mélanges aux grandes déformations.

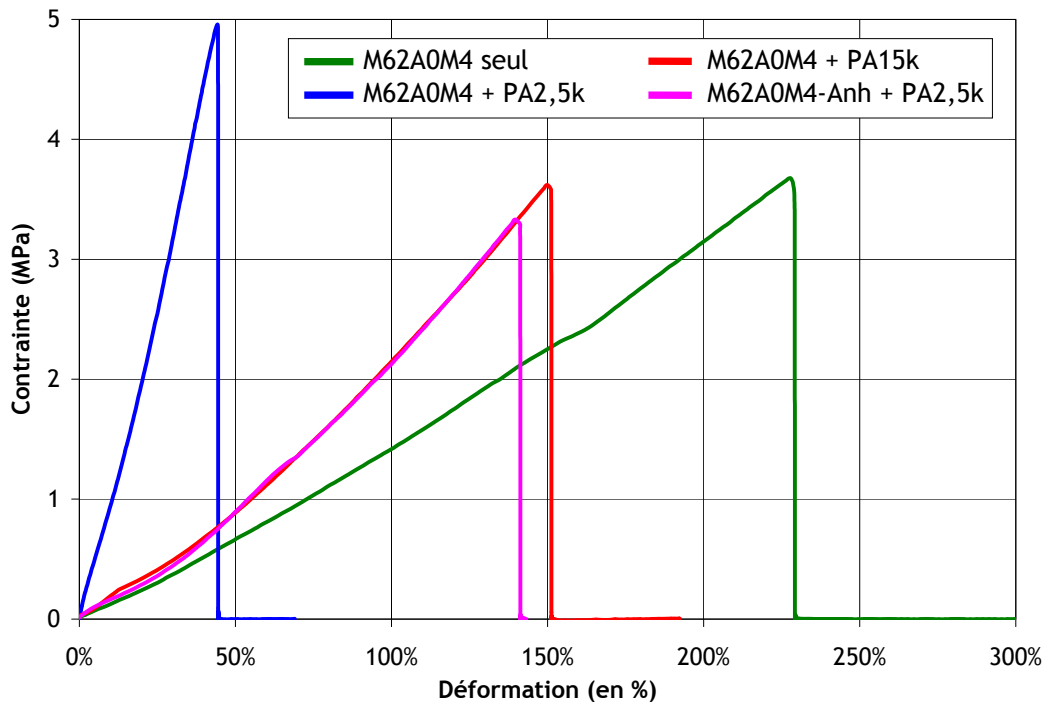


Figure 182 : Courbes contrainte-déformation pour les 4 matériaux à base du M62A0M4.

L'élasticité des matériaux diminue modérément pour les mélanges avec le PA15k, mais fortement pour le mélange avec le PA2,5k. D'après les observations TEM, le PA est très finement dispersé dans le mélange avec le PA2,5k, ses propriétés aux grandes déformations se rapprochent donc de celles du PA. Or le PA2,5k utilisé pour les mélanges a une élasticité très faible. L'ajout d'une phase dure non élastique dans le matériau réduit donc son élasticité, tout en augmentant fortement sa rigidité (module élastique augmenté d'un facteur 10). Les deux mélanges avec le PA15k, anhydridé ou non, ont des propriétés très similaires qui correspondent aux structures quasi identiques observées au TEM. L'ajout de gros domaines durs de PA dans un matériau élastique augmente son module mais réduit son allongement à la rupture. Les contraintes à la rupture varient peu entre les différents matériaux.

5.3.5.2. M57A2M4

Les courbes contrainte-déformation et les données numériques issues des tests de traction effectués sur les 4 matériaux à base du M57A2M4 sont regroupées respectivement à la Figure 183 et dans le Tableau 34.

M57110A2M4	Extrudé seul	+ PA2,5k ext	+ PA15k ext	Anh + PA15k ext
Module aux faibles déformations (en Mpa)	0,9	2,2	1,2	31,3
Contrainte à la rupture (en Mpa)	4,6	3,7	4,8	7,5
Elongation à la rupture (en %)	410%	110%	250%	100%

Tableau 34 : Valeurs numériques des caractéristiques des mélanges aux grandes déformations.

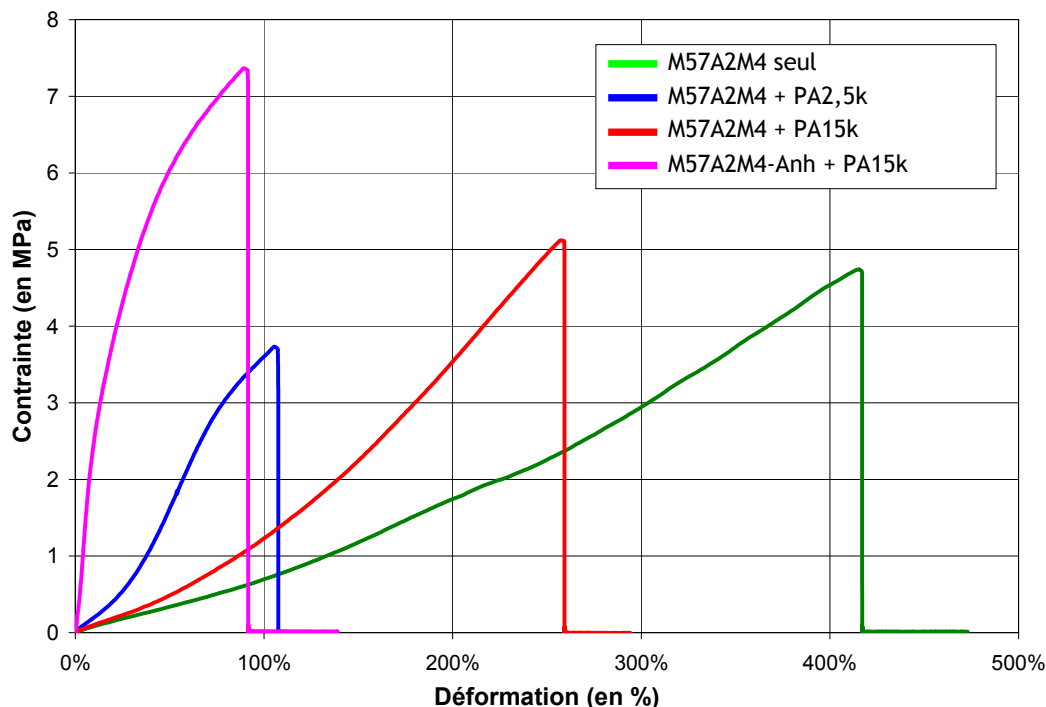


Figure 183 : Courbes contrainte-déformation pour les 4 matériaux à base du M57A2M4.

Aux faibles déformations, l'ordre des modules élastiques est cohérent avec celui observé en DMA à 30°C. De plus le module est élevé, moins la déformation à la rupture est grande. En effet, les mélanges qui ont le module élastique le plus élevé sont ceux pour lequel le greffage du PA a été le plus efficace. Sur ce copolymère une partie du greffage se fait sur le bloc mou de PABu ce qui diminue l'élasticité de ce bloc. L'élongation à la rupture des copolymères greffés s'en trouve donc fortement réduite. Cependant, la contrainte à la rupture ne suit pas cette tendance. Pour une même qualité de dispersion et de greffage de PA : entre le mélange anhydridé avec le PA15k et le mélange avec le PA2,5k, la présence d'enchevêtrements entre les greffons les plus longs permet d'augmenter fortement la contrainte à la rupture du matériau.

5.3.5.3. M70A0M10

Les courbes contrainte-déformation et les données numériques issues des test de traction effectués sur les 4 matériaux à base du M70A0M10 sont regroupées respectivement à la Figure 184 et dans le Tableau 35.

M70A0M10	Extrudé seul	+ PA2,5k ext	+ PA15k ext	Anh + PA15k ext
Module aux faibles déformations (en Mpa)	0,1	0,7	0,3	0,7
Contrainte à la rupture (en Mpa)	0,9	1,0	1,1	1,5
Elongation à la rupture (en %)	410	155	190	170

Tableau 35 : Valeurs numériques des caractéristiques des mélanges aux grandes déformations.

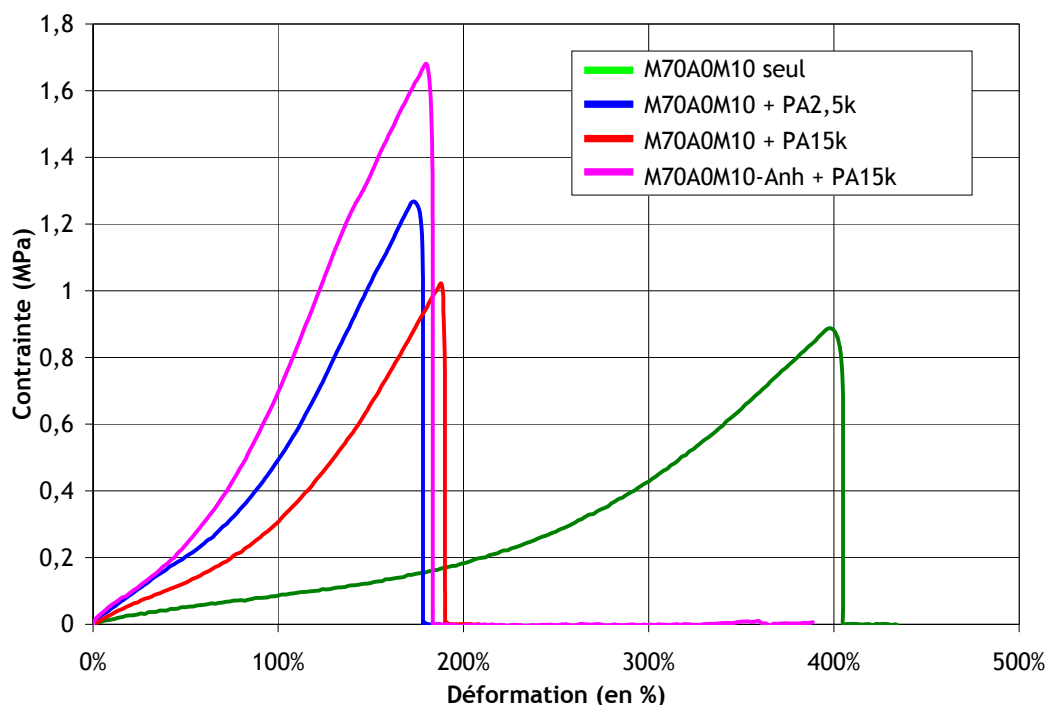


Figure 184 : Courbes contrainte-déformation pour les 4 matériaux à base du M70A0M10.

L'élongation à la rupture élevée (environ 410%) du le copolymère seul diminue de moitié pour tous les mélange avec le PA. Par contre les contraintes à la rupture sont améliorées de 50% pour les mélanges : passant de 0,9MPa pour le copolymère seul à 1,5MPa pour le mélange anhydridé. Les mélanges avec du PA ont des propriétés très voisines qui correspondent aux observations de DMA à température ambiante.

5.3.5.4. M70A0M5

Les courbes contraintes déformations et les données numériques issues des tests de traction effectués sur les 4 matériaux à base du M70A0M5 sont regroupées dans le Tableau 36 et à la Figure 185.

M70A0M5	Extrudé seul	+ PA2,5k ext	+ PA15k ext	Anh + PA15k ext
Module aux faibles déformations (en Mpa)	0,11	0,22	0,18	0,42
Contrainte à la rupture (en Mpa)	0,5	1,0	1,1	1,6
Elongation à la rupture (en %)	440	240	260	235

Tableau 36 : Valeurs numériques des caractéristiques des mélanges aux grandes déformations.

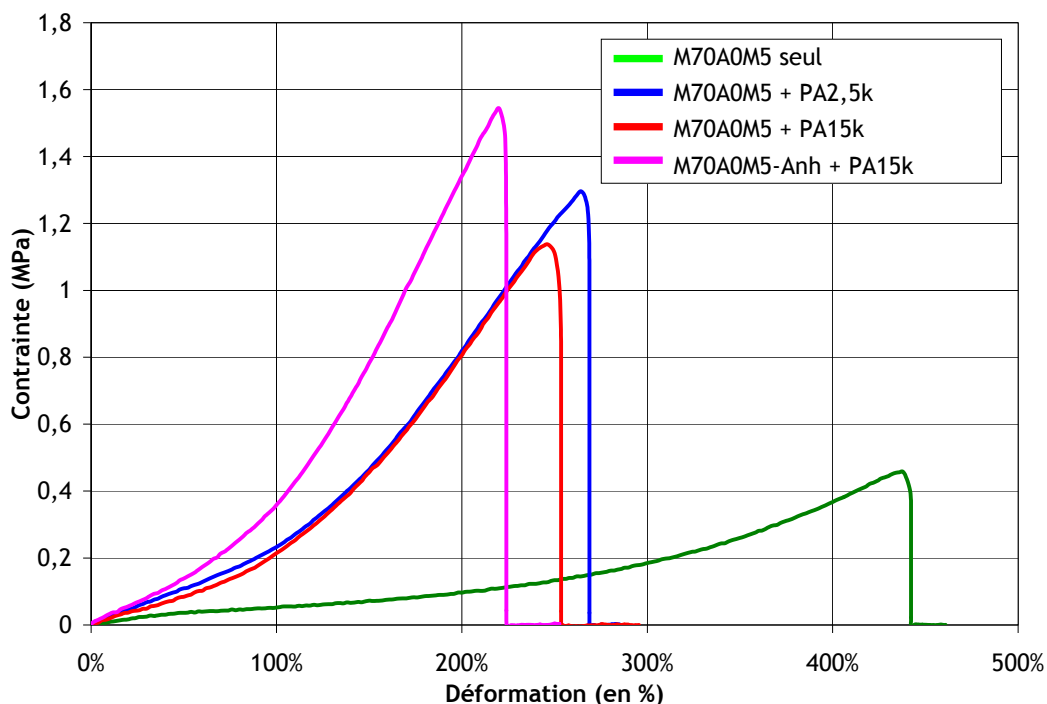


Figure 185 : Courbes contrainte-déformation pour les 4 matériaux à base du M70A0M5.

Comme pour les mélanges avec le précédent squelette, l'allongement à la rupture est réduit de moitié pour les mélanges, mais dans ce cas, la contrainte à la rupture augmente d'un facteur 2 à 3. Le module élastique et la contrainte à la rupture étant les plus élevés pour le mélange anhydride avec le PA15k. Les propriétés des mélanges avec le PA sont très proches comme pour les propriétés mécaniques mesurées aux faibles déformations en DMA.

5.3.5.5. Conclusion

Tout d'abord, le PA étant un polymère très rigide avec une élongation à la rupture très faible (~10%), l'ajout de celui-ci dans un matériau réduit fortement l'élasticité mais améliore la rigidité. Nous observons ce phénomène pour chacun des mélanges puisque le PA dispersé finement ou non diminue d'environ 50% l'élongation à la rupture mais augmente le module élastique (voir résultat de DMA) et la contrainte à la rupture. Dans le cas où le PA forme des gros domaines dans le matériau cela revient à charger un élastomère avec des particules dures compatibilisées.

Aux grandes déformations, l'effet de la longueur des greffons PA influence fortement les propriétés. En effet, même avec des dispersions de domaines plus grosses, l'amélioration de la contrainte à la rupture est beaucoup plus importante pour le PA15k que pour le PA2,5k. La masse entre enchevêtrement du PA6 étant d'environ 2500g/mol, les greffons de PA2,5k ne sont pas enchevêtrés, il va donc être très facile de les extraire de leur microdomaine. Ils participent donc peu à la tenue mécanique du matériau aux grandes déformations.

Le mélange M57A2M0 anhydridé présente un comportement particulier car comme observé en DMA, son module élastique est élevé à température ambiante. Toutefois comme la majorité du greffage des chaînes de PA15k s'est fait sur les blocs mous de PABu, ceux-ci ne peuvent plus participer à l'élasticité du matériau et l'élongation à la rupture du matériau chute d'un facteur 4.

5.3.6. Résistance aux solvants

Pour tester l'effet du PA sur la résistance au solvant de nos mélanges synthétisés, nous immergeons nos matériaux dans un bon solvant du copolymère de départ et on observe son comportement. Le chloroforme est un solvant des MAM-ABu-MAM et le PA y est insoluble comme dans la majorité des solvants organiques usuels. L'aspect des joncs immergés 24h dans du chloroforme est présenté à la Figure 186.

Les tubes de gauche permettent de vérifier que les quatre copolymères après extrusion n'ont pas subi de réticulation et sont donc encore solubles dans le chloroforme. Pour tous les copolymères, les mélanges avec le PA2,5k qui donnaient des morphologies très fines ne se solubilisent pas dans le solvant : le jonc gonfle et éclate mais ne se décompose pas. Cela prouve que les domaines de PA sont interconnectés dans les 4 mélanges, mais l'absence d'enchevêtrement dans les domaines de PA ne permet pas une bonne résistance au gonflement.

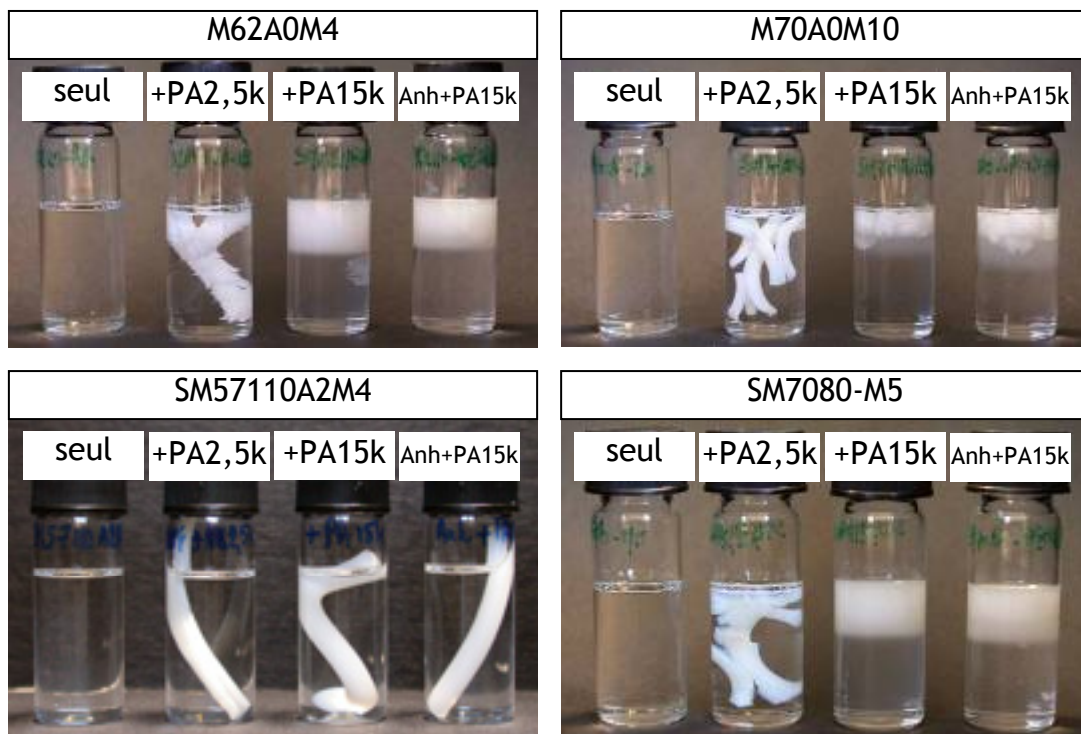


Figure 186 : Tests de résistance aux solvants des copolymères et des mélanges à base de MAM-ABu-MAM riche en ABu. Immersion 24h dans CHCl_3 .

Finalement, les mélanges avec le PA15k, anhydridé ou non, présentent deux comportements différents en fonction des squelettes : les mélanges avec le M57A2M4 sont résistants aux solvants alors que ceux avec les trois autres squelettes se décomposent. En effet, pour les mélanges avec les squelettes M62A0M4, M70A0M10 et M70A0M5, le chloroforme solubilise la matrice et les gros domaines de PA15k insolubles forment une suspension grâce à la couronne de copolymère greffé qui les entoure. Par contre, l'utilisation d'un squelette avec des fonctions réactives sur les blocs durs et mous de la chaîne permet de ponter facilement les domaines de PA même les plus gros. Ainsi le mélange avec le PA15k qui formé des domaines de PA allant jusqu'à 200nm est insoluble dans le chloroforme montrant que les domaines de PA sont reliés entre eux par le squelette.

5.3.7. Conclusion

Nous avons donc étudié quatre copolymères réactifs riches en acrylate de butyle : trois avec des espèces réactives uniquement sur les blocs latéraux PMMA et un avec des espèces réactives supplémentaires sur le bloc central de PABu. Nous avons greffé, par extrusion réactive, des polyamides de différentes masses molaires sur ces squelettes.

Dans tous les cas, le greffage est efficace avec le PA de faible masse (2,5kg/mol) donnant des mélanges transparents, nanostructurés et dont le module élastique est fortement amélioré, cependant leur allongement à la rupture est réduit par rapport au copolymère seul. Pour les mélanges avec le PA de grande masse, les mélanges se décomposent en deux familles : ceux dont le squelette ne possède pas d'acide sur le bloc de PABu et le M57A2M4 avec un bloc PABu réactif. Les copolymères de la première famille ne permettent pas un greffage efficace du PA15k, ce qui donne des matériaux avec une dispersion de gros domaines de PA compatibilisés par du copolymère greffé. On obtient ainsi les propriétés d'un élastomère thermoplastique renforcé par des domaines durs, c'est-à-dire, un module amélioré aux hautes températures, mais une élasticité diminuée et pas de résistance aux solvants.

Par contre, avec le copolymère M57A2M4 de la seconde famille, le greffage du PA15k est beaucoup plus efficace surtout lorsque l'on fait subir un prétraitement thermique pour former des anhydrides. Ainsi ces matériaux ont une morphologie du PA très fine et un module élastique fortement amélioré. Les domaines de PA peuvent être pontés ce qui permet au matériau de résister aux solvants. Cependant, l'allongement à la rupture est fortement réduit par le PA et le matériau est opaque à cause des plus gros domaines de PA. La présence de fonctions réactives sur le bloc de PABu central permet un meilleur greffage du PA par deux phénomènes. D'une part, la formation d'anhydride nécessaire au greffage est plus

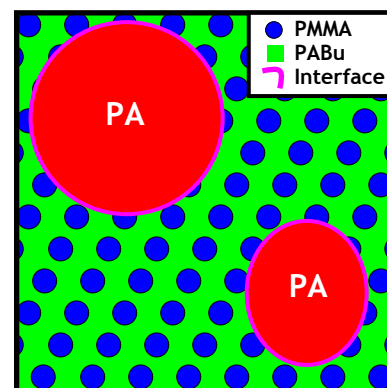


Figure 187 : Schéma de la structuration des blocs des copolymères lors du mélangeage avec le PA

facile sur les acrylates de butyle que sur les méthacrylates de méthyle, ce copolymère est donc plus réactif. Deuxièmement, les quatre copolymères se structurent en sphères de PMMA dispersées dans une matrice de PABu (Figure 187), et donc lors du mélangeage, les blocs des MAM-ABu-MAM à l'interface avec le PA sont majoritairement les blocs de PABu. De plus, les paramètres d'interaction $\chi_{PMMA/PA}$ et $\chi_{PABu/PA}$ à 250°C ne sont pas très éloignés : 1,41 et 2,15 ce qui favorise la création d'interface PMMA/PA au détriment des PABu/PA. Ainsi, la présence de fonctions réactives dans les domaines de PABu facilite la réaction à l'interface avec le PA.

Trois phénomènes jouent contre l'efficacité de greffage sur les MAM-ABu-MAM de la première famille : la réactivité du PA15k qui est réduite par rapport au 2,5k, la répartition des espèces réactives sur seulement 40% de la chaîne du squelette et finalement les parties réactives PMMA ne sont pas naturellement à l'interface avec le PA (domaines bleu sur la Figure 187).

5.4. Utilisation d'un copolymère PS-PABu-PS

Nous avons appliqué les résultats obtenus sur les copolymères MAM-ABu-MAM de grade élastomère greffés avec du PA, à un nouveau squelette S-ABu-S. La structure tribloc avec des blocs durs de PS au lieu du PMMA associée à un grand bloc central de PABu nous permet une plus grande élasticité du matériau. De plus les espèces réactives utilisées sont des acides acryliques placés sur le bloc de PABu pour faciliter le greffage.

5.4.1. Présentation du copolymère S60A2S0

Comme les copolymères MAM-ABu-MAM, ce copolymère PS-ABu-PS est synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée comme décrit au chapitre 2. Il est composé d'un bloc central de PABu de masse visée $M=110$ kg/mol avec 2wt% de groupes acides acryliques et représentant 60mol% de la chaîne totale. Les blocs latéraux sont constitués de PS pur. Le copolymère a une masse totale de $M_n=154$ kg/mol pour une polymolécularité de 2,9. Différents granulés ont été analysés par RMN et GPC, leurs caractéristiques sont similaires, le lot est donc homogène.

La morphologie à l'équilibre de ce copolymère est observée par TEM (Figure 188) après marquage à RuO_4 des blocs de PS.

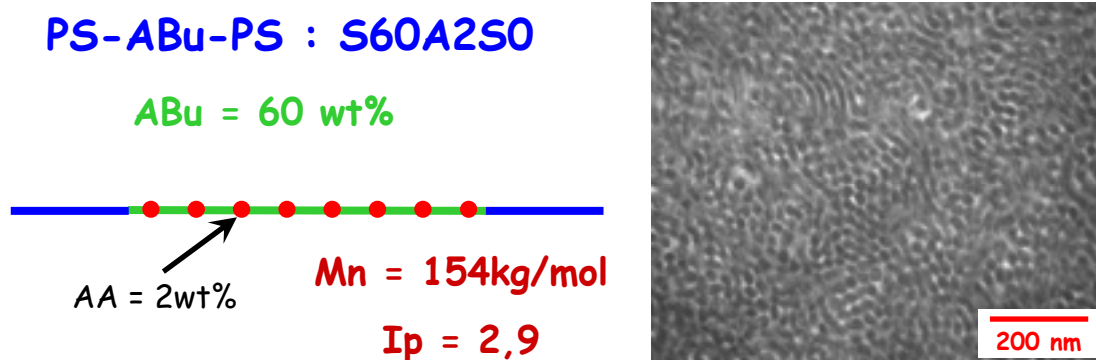


Figure 188 : Schéma du copolymère PS-ABu-PS S60A2M0 et morphologie de ce copolymère observée au TEM.

Le copolymère se structure en cylindres de PS (en noir Figure 188) dispersés dans une matrice de PABu.

Les paramètres de solubilité $\chi_{PS/PA}$ et $\chi_{PABu/PA}$ sont très proches (2,12 et 2,15 à 250°C), le PA n'a donc pas d'affinité particulière pour l'un ou l'autre des blocs du copolymère. Les blocs de PABu étant majoritaire et constituant la matrice du copolymère, ils seront donc majoritairement situés à l'interface avec le PA pour permettre le greffage.

5.4.2. Extrusion et première observations

Pour ce copolymère, trois mélanges sont effectués (comme pour les MAM-ABu-MAM élastomères) pour étudier le greffage du PA2,5k et du PA15k sur les acides et sur les anhydrides. Le copolymère est aussi extrudé seul pour obtenir une référence ayant subi la même mise en œuvre que les mélanges. Quatre produits sont donc extrudés :

- ☼ S60A2S0 seul
- ☼ S60A2S0 + PA2,5k : 70/30 g/g
- ☼ S60A2S0 + PA15k : 70/30 g/g
- ☼ S60A2S0 anhydridé + PA15k : 70/30 g/g

Le copolymère appelé « anhydridé » a subi le même traitement que pour les copolymères MAM-ABu-MAM (15 minutes à 250°C et 200tr/min, sous N₂).

En sortie d'extrudeuse, l'aspect des joncs (Figure 189) nous renseigne sur la qualité du mélangeage. Le copolymère extrudé seul est très transparent, alors que les mélanges avec le PA le sont légèrement moins. Le mélange avec le PA de faible masse est le moins transparent.

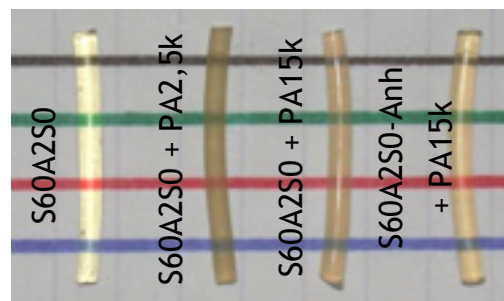


Figure 189 : Aspect visuel en sortie d'extrudeuse des joncs du S60A2S0 extrudé seul et en mélange avec du PA

5.4.3. Structuration des mélanges

Les morphologies des mélanges du copolymères S60A2S0 avec du PA2,5k et 15k sont observées au TEM (Figure 190). Deux marquages différents ont été utilisés pour ces mélanges : le PTA qui marque exclusivement le PA, le tribloc apparaît alors en blanc, et le RuO₄ en phase vapeur qui marque uniquement le PS, le PA et les blocs de PABu du tribloc apparaissent en blanc. Ces deux marquages complémentaires nous permettent d'observer la distribution des domaines de PA, ou la structuration du copolymère S60A2S0 autour de ces domaines.

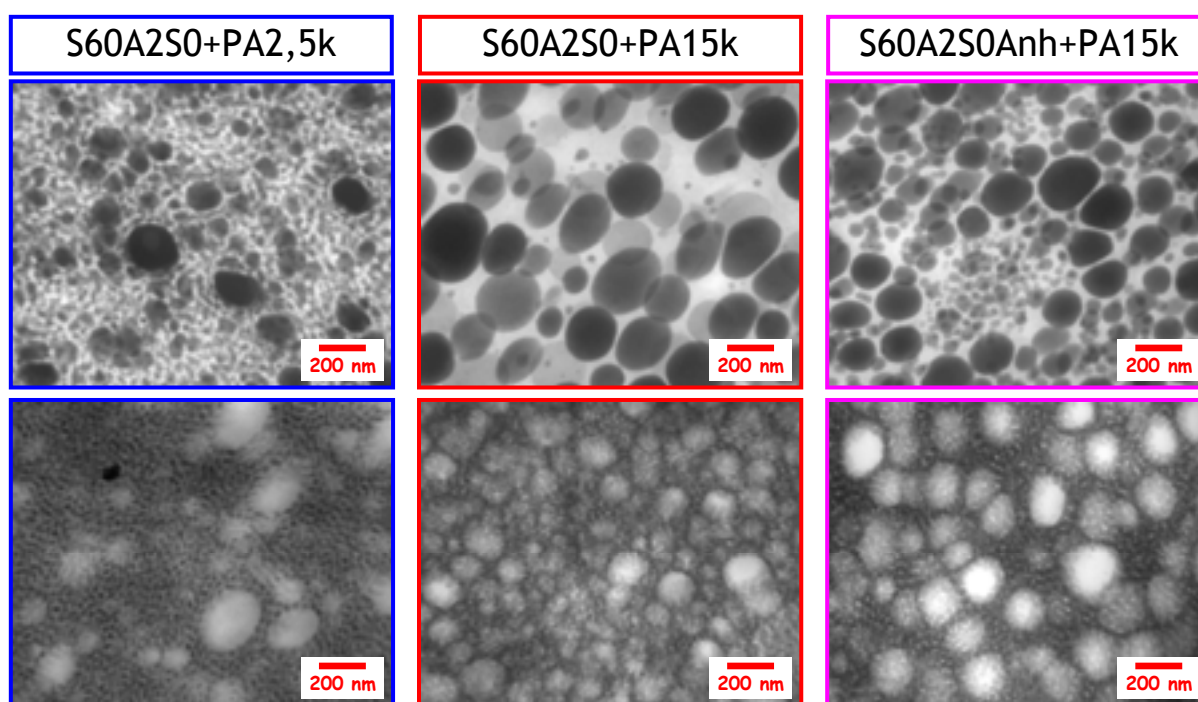


Figure 190 : Image TEM du S-ABu-S en mélange avec du PA2,5k et 15k sans et avec prétraitement thermique. Les images en haut sont marquées au PTA et celles du bas au RuO₄ en phase vapeur.

La morphologie du mélange avec le PA2,5k est très fine, composée de deux tailles caractéristiques de domaines : des grosses sphères d'environ 100 à 200nm de PA qui ne semblent pas être greffé ; et des petits domaines de PA greffé, sphériques ou allongés d'une trentaine de nm. Pour ce mélange, le rapport des sites réactifs est de 0,5, il reste donc du PA libre qui ne peut pas réagir et qui est exclu pour former ces gros domaines.

Par contre, le mélange avec le PA15k sans anhydrides forme majoritairement des gros domaines de PA sphériques d'environ 200 nm de diamètre plus ou moins marqués. Et une matrice blanche de copolymère avec quelques petites sphères de PA de 40nm. Le mélange avec anhydrides se structure de la même manière mais il existe avec beaucoup plus de petits domaines de PA d'environ 40nm. Malgré la taille des gros domaines de PA (200nm), les deux derniers mélanges sont transparents.

En comparant les indices de réfraction des polymères et des copolymères (Tableau 37), on remarque que ceux du S-ABu-S et du PA utilisés sont très proches, ce qui pourrait expliquer le fait que les mélanges constitués de domaines de PA de 200nm soient transparents. Au contraire, pour les MAM-ABu-MAM, les indices de réfraction du squelette et du PA sont trop différents et donc les domaines de PA de 200nm vont diffuser la lumière et donner un matériau blanc opaque.

Indices de réfraction								
Polymère	PABu	PS	PMMA	SS60110 S-ABu-S 60wt% ABu	SM62110-A2 MAM-ABu-MAM 54wt% ABu	SM7080-M5 MAM-ABu-MAM 72wt% ABu	SM7080-M5 MAM-ABu-MAM 76wt% ABu	PA6
Indices de réfraction	1,465	1,591	1,490	1,52	1,476	1,472	1,471	1,53

Tableau 37 : Indices de réfraction des polymères utilisés.

Les indices de réfraction des copolymères sont ici calculés en considérant une variation linéaire de l'indice entre les deux composants du copolymère. Du fait de la nanostructuration des copolymères, l'indice de réfraction peut être assimilé à la moyenne des constituants.

5.4.4. Propriétés mécaniques aux faibles déformations

Les propriétés des mélanges à base du squelette S60A2S0 sont présentées à la Figure 191.

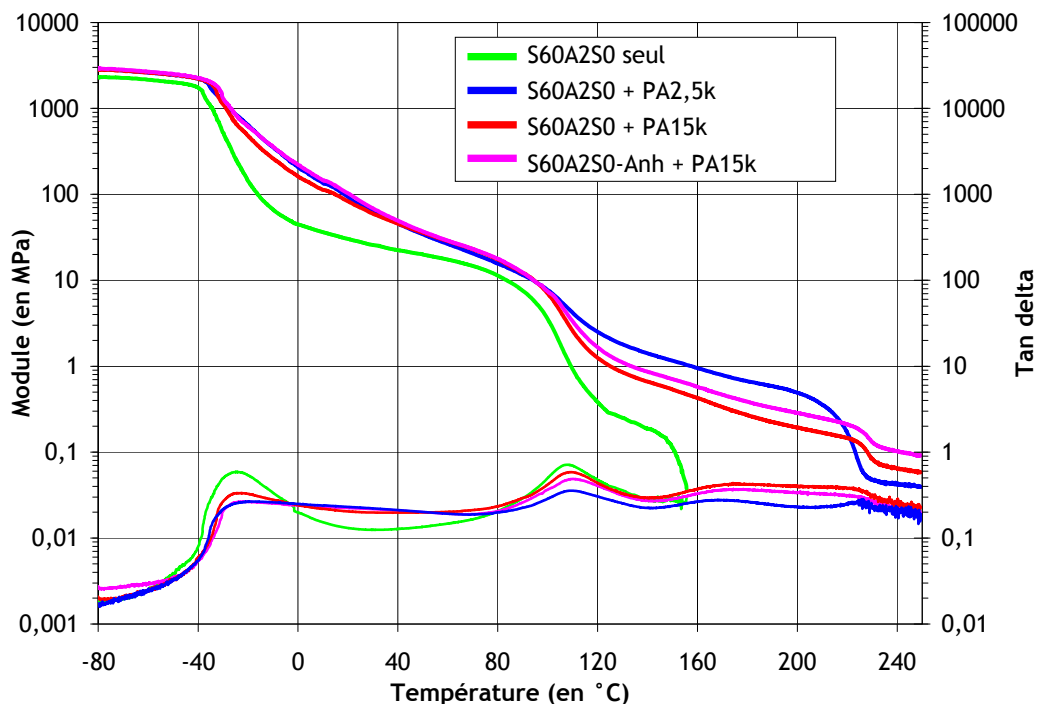


Figure 191 : Propriétés mécaniques du copolymère S60A2S0 seul et en mélange avec du PA.

Tous les mélanges ont des modules très voisins aux basses températures. Entre les Tg des deux blocs (-30°C pour le PABu et 100°C pour le PS), les modules élastiques des mélanges avec le PA sont très proches, autour de 100MPa à 20°C contre 30MPa pour le copolymère

initial. A 100°C le copolymère seul flue, alors que les mélanges conservent une tenue mécanique avec un module élastique autour de 1MPa jusqu'à 230°C pour le mélange avec le PA15k et 220°C pour celui avec le PA2,5k. Le greffage de polyamide améliore fortement les propriétés mécaniques dès -30°C et jusqu'à la fusion du PA utilisé.

5.4.5. Propriétés aux grandes déformations (traction)

Les courbes contrainte-déformation et les données numériques issues des test de traction effectués sur les 4 matériaux à base du S60A2S0 sont regroupées respectivement dans le Tableau 38 et à la Figure 192.

S60A2S0	Extrudé seul	+ PA2,5k ext	+ PA15k ext	Anh + PA15k ext
Module aux faibles déformations (en Mpa)	7,6	14,6	14,4	17,4
Contrainte à la rupture (en Mpa)	5,3	10,9	8,3	10,1
Elongation à la rupture (en %)	1070	390	435	410

Tableau 38 : Valeurs numériques des caractéristiques des mélanges aux grandes déformations.

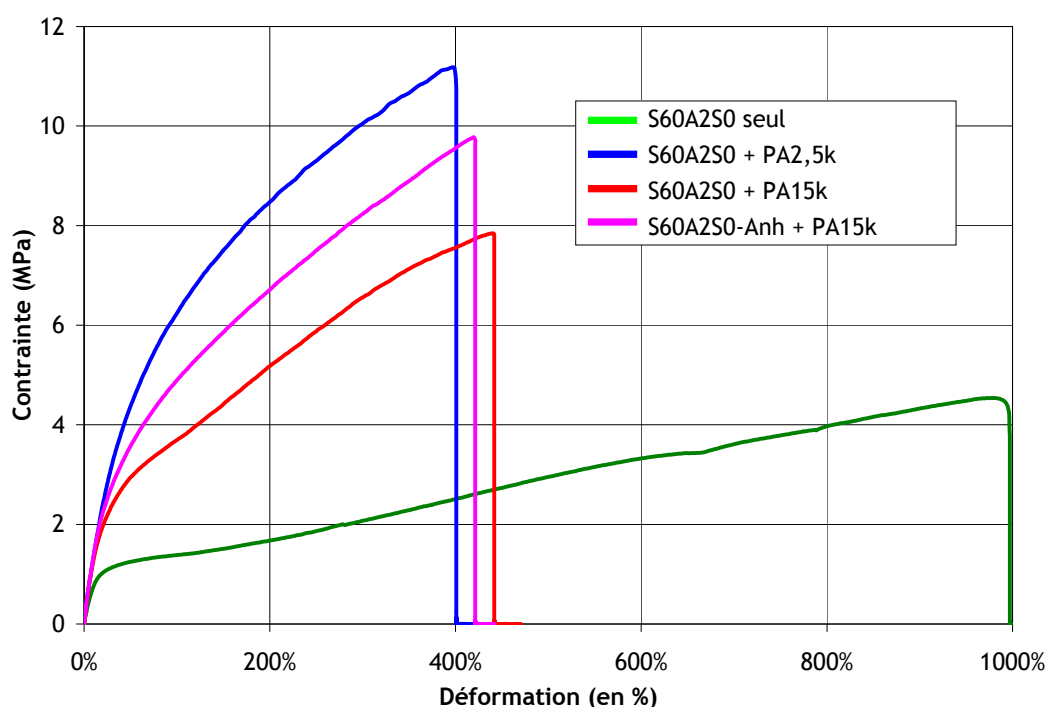


Figure 192 : Courbes contrainte-déformation pour les 4 mélanges à base du S-ABu-S S60A2S0.

L'élongation à la rupture du copolymère seul est très élevée : environ 1000%, et elle chute vers 400% pour les mélanges avec du PA. Les contraintes à la rupture des mélanges sont fortement améliorées de 5 à 10MPa par rapport au copolymère seul. Les modules des mélanges aux faibles déformations sont très proches comme ce qu'on avait observé en DMA à 30°C. Comme pour les copolymères étudiés précédemment, l'ajout de PA abaisse fortement le caractère élastomère des matériaux en réduisant leur élongation maximale, mais augmente leurs modules et contraintes à la rupture.

5.4.6. Résistance aux solvants

Les joncs sont immergés 24h dans du chloroforme (un bon solvant du S60A2S0) pour tester la résistance des mélanges aux solvants organiques usuels (Figure 193).

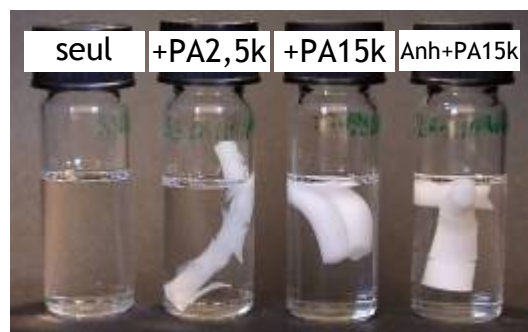


Figure 193 : Aspect des joncs du copolymère S60A2S0 extrudé seul et en mélange avec du PA2,5k et 15k immergés 24h dans le CHCl_3 .

Le copolymère S-ABu-S extrudé seul dans les conditions du mélange se dissout entièrement montrant l'absence de réticulation dans le matériau. Les trois autres matériaux avec du PA gonflent mais conservent leur forme. Toutefois, celui avec le PA de faible masse éclate et forme des écailles. Les

domaines de PA de ces mélanges sont donc pontés par les chaînes de copolymères greffés. La présence du bloc réactif au centre du copolymère permet quand même de relier entre eux des domaines de PA de 200nm de diamètre observés au TEM au paragraphe précédent.

5.4.7. Conclusion S60A2S0

Les mélanges avec le copolymère S60A2S0 sont très prometteurs puisqu'on obtient des matériaux transparents, aux propriétés mécaniques fortement améliorées et résistants aux solvants. En effet, la présence d'acides acryliques sur le bloc PABu permet une cyclisation aisée durant le mélange pour former des anhydrides très réactifs. Ainsi malgré la faible réactivité du PA15k et seulement 2% d'AA sur le squelette, de nombreux greffons s'accrochent à la chaîne pour former une quantité importante de copolymère greffé. Ceux-ci permettent de stabiliser une dispersion de PA suffisamment fine (inférieure à 200nm) pour renforcer le matériau. Grâce à l'adaptation des indices de réfraction du copolymère et du PA, les mélanges sont transparents. Ces domaines de PA assurent la tenue mécanique des matériaux jusqu'à 220°C mais réduisent leur élasticité. Les mélanges conservent une élongation à la rupture autour de 400%, ce qui demeure suffisant pour des élastomères thermoplastiques.

De plus, le prétraitement thermique statique est très efficace et permet de former plus de copolymères greffés et des domaines de PA plus fins (entre 50nm et 200nm). Comme observé pour le copolymère M39A0M7, un traitement thermique en extrudeuse serait sûrement plus efficace et permettrait de faciliter le greffage.

Finalement, les propriétés de ce copolymère qui contient seulement 2% de fonctions réactives sur le bloc mou sont déjà très satisfaisantes, toutefois 5% à 10% serait préférable. En effet, nous avons vu précédemment avec les copolymères M70A0M5 et M70A0M10 que les améliorations les plus importantes sont obtenues lorsqu'il y a le plus d'acide.

5.5. Conclusion greffage sur les triblocs ABA

Comme observé au chapitre précédent, le greffage du PA15k est plus difficile que le greffage du PA2,5k, car les courtes chaînes sont plus mobiles et peuvent diffuser plus facilement à l'interface où a lieu la réaction. De plus, ces chaînes possèdent beaucoup plus de terminaisons réactives pour une quantité donnée de PA introduite. C'est pourquoi, l'ensemble des copolymères étudiés donnent des morphologies très fines et de bonnes propriétés mécaniques en mélange avec le PA2,5k. Les différences entre les squelettes greffés PA2,5k sont donc faibles et ne permettent pas de conclure sur l'efficacité d'un squelette par rapport à un autre. Nous nous concentrerons donc ici sur les mélanges avec le PA15k.

Malgré les contraintes liées au PA15k, un squelette tribloc MAM-ABu-MAM dur (M35A0M8) avec des fonctions réactives sur les blocs PMMA permet de former une grande quantité de copolymère greffé qui peut incorporer les squelettes et greffons résiduels pour former un matériau nanostructuré présentant de très bonnes propriétés mécaniques. Cependant lorsqu'on essaie de reproduire cet alliage en changeant légèrement la composition du squelette, par exemple avec plus de PABu, le greffage diminue fortement. Le matériau obtenu ne possède plus les excellentes propriétés du premier mélange. Des essais avec des copolymères ayant une composition en PABu plus faible seraient intéressants pour connaître l'étendue de la gamme de composition qui permet d'obtenir des mélanges nanostructurés.

Nous avons dans un deuxième temps cherché à appliquer les résultats de greffage de ces copolymères pour obtenir des élastomères thermoplastiques à base de PA. On a ainsi appliqué un protocole de mélangeage similaire à des copolymères MAM-ABu-MAM élastomères. Les copolymères utilisés possèdent une diversité de composition en PABu et des différences de localisation des espèces réactives : sur les blocs durs ou sur les blocs mous. Nous avons remarqué que le greffage du PA15k est limité sur les squelettes possédant des espèces réactives uniquement sur les blocs PMMA. Un prétraitement thermique pour former des anhydrides améliore légèrement l'efficacité de ce greffage. Toutefois, la quantité de copolymère formée n'est pas suffisante pour que celui-ci structure le matériau et fournisse des bonnes propriétés mécaniques. Au contraire, le squelette avec des espèces réactives sur le bloc de PABu permet de greffer beaucoup plus de chaînes de PA15k augmentant ainsi le module élastique du matériau. Le problème est qu'on greffe des chaînes rigides sur le bloc mou, et cela réduit donc fortement l'élasticité de l'alliage obtenu. De plus, l'étude des deux copolymères de même nature, mais avec des concentrations en espèces réactives différentes sur les blocs PMMA nous a permis de confirmer les résultats établis au chapitre 4 : plus il y a d'acide par chaîne et plus le greffage est efficace dans la

limite étudiée de 10% d'acide méthacrylique par bloc. Il serait donc intéressant de continuer les observations sur des systèmes encore plus riches en fonctions réactives.

Les résultats de ces élastomères ont été appliqués à un dernier système tribloc à base de styrène et PABu avec des fonctions réactives sur le bloc central de PABu. Le mélangeage avec le PA15k permet de former une quantité de copolymère greffé suffisante pour obtenir des domaines de PA inférieurs à 200nm. Ainsi ces domaines sont interconnectés et les alliages obtenus ont des bonnes propriétés mécaniques (module et élasticité) et sont résistants aux solvants. Contrairement aux mélanges avec les MAM-ABu-MAM, ces alliages sont transparents par adaptation d'indices entre la matrice et le PA.

Ces derniers alliages sont des très bons candidats pour réaliser un élastomère thermoplastique à hautes performance, c'est-à-dire avec une tenue mécanique jusqu'à 220°C, un module élastique autour de 100MPa à 20°C, une résistance au solvant et aux huiles et des bonnes propriétés optiques de transparence. Des essais d'extrusion à plus grande échelle sont menés pour tester les autres propriétés de cet alliage.

Conclusions

La compréhension d'un problème industriel lors de la conception d'alliages PMMA/PA par extrusion réactive est à l'origine de cette étude. En effet, des matériaux nanostructurés sont obtenus pour des mélanges avec un squelette réactif de PMMA et du PA6 de petite masse molaire, alors que le greffage de PA6 de grande masse molaire est plus difficile et donne des mélanges macroséparés. Cependant l'utilisation d'un squelette tribloc, dérivé du PMMA, avec un bloc central incompatible de PABu permet de former une grande quantité de copolymère par extrusion réactive et d'obtenir un matériau nanostructuré.

Nous avons donc cherché à comprendre ces différences de comportement entre les différents squelettes et les différents greffons. Il y a deux différences principales entre les deux squelettes cités plus haut : la présence d'un bloc central incompatible de PABu sur les triblocs et la répartition des sites réactifs sur les chaînes. Pour comprendre l'effet de ces deux facteurs sur l'obtention de mélanges nanostructurés, nous avons testé le greffage de deux types de PA (2,5kg/mol et 15kg/mol) sur quatre squelettes modèles (Figure 194) : deux avec la même chimie mais des distributions différentes de sites réactifs (A et B) et deux autres identiques mais avec un bloc central chimiquement différent (C et D).

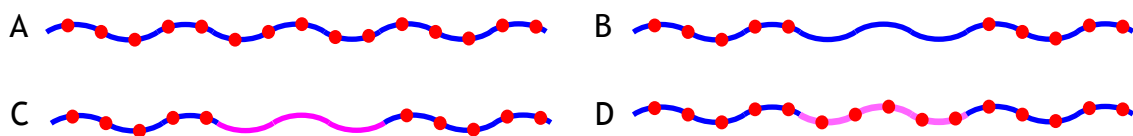


Figure 194 : Structures à tester : A et B avec structure chimique du squelette identique mais répartition différentes des espèces réactives, C et D structure tribloc avec un bloc central incompatible et répartition des espèces réactives sur les blocs latéraux ou sur toute la chaîne.

Nous avons scindé l'étude de ces squelettes en deux parties en fonction de la nature chimique du squelette. Dans une première partie (chapitre 3 et 4) nous avons développé un système modèle sur base d'un copolymère méthacrylique en faisant varier la distribution des sites réactifs. Et dans une seconde partie, nous avons étudiés des copolymères triblocs MAM-ABu-MAM avec différentes compositions et différentes répartitions de fonctions réactives.

1^{er} hypothèse à tester : effet de la distribution de sites réactifs

L'étude de l'influence de la distribution des sites réactifs sur la chaîne a nécessité la synthèse de squelette avec des architectures à bloc. Nous avons donc mis au point une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP avec un système de suivi NIR in situ. La polymérisation contrôlée nous a permis de répartir les espèces réactives par bloc sur la chaîne et d'obtenir des polymères comparables avec des masses molaires et des polymolécularités similaires. La mise au point des paramètres de l'ATRP pour obtenir des

synthèses reproductibles a été accélérée grâce au développement d'un système de suivi in situ. Cette méthode permet de connaître en temps réel l'évolution du milieu de polymérisation, nous offrant la possibilité de synthétiser des copolymères à bloc en une seule étape et en contrôlant parfaitement la longueur des blocs. Nous avons ainsi synthétisés des squelettes de PBMA avec des polymolécularités très faibles ($\sim 1,1$), des répartitions d'acides méthacryliques (MA) de type monobloc, dibloc ou tribloc, et avec des longueurs de blocs réactifs et non réactifs variées (de 1/8 à 1/2) et des concentrations en acides réactifs croissantes (de 0 à 10%).

Une fois ces architectures à bloc obtenues, nous avons effectué le greffage de chacun des PA en extrudeuse avant d'étudier la structuration et les propriétés de ces nouveaux matériaux. Le mélangeage de nos squelettes de PBMA avec le PA2,5k a permis, dans des conditions optimisées, de greffer jusqu'à 90% des chaînes de PA et d'obtenir des morphologies très fines et très variées : lamelles, cylindres, sphères ou vésicules, tout en conservant une cristallinité élevée du PA. L'étude nous a montré que le greffage est beaucoup plus efficace sur les squelettes avec une densité élevée de sites réactifs sur la chaîne (10mol% de MA). Cependant, pour une quantité donnée de fonctions réactives les architectures triblocs, où les fonctions sont concentrées sur les extrémités de la chaîne, permettent un greffage plus efficace et des propriétés mécaniques améliorées (comparaison des squelettes avec 2,5% de MA sur la chaîne : $M^{2,5\%}$ et $T^{12/75/12,10\%}$ ou avec 5% de MA : $M^{5\%}$ et $T^{25/50/25,10\%}$). En effet, des concentrations élevées en MA facilite la formation d'anhydride, des espèces très réactives intermédiaires dans la réaction de greffage. De plus, les structures triblocs permettent par leur bloc central de ponter facilement les domaines de PA pour assurer une bonne tenue mécanique au matériau. Malheureusement le greffage du PA15k est peu efficace sur ces copolymères même avec les architectures triblocs, en particulier à cause d'une différence de viscosité élevée entre les composants qui ne permet pas un bon mélangeage. Des essais avec un mélange des PA des deux longueurs fourni des structures très intéressantes avec une distribution bimodale de taille de domaines, mais ne permettent pas de greffer efficacement le PA15k. Finalement les meilleurs propriétés et taux de greffage sont obtenus pour les structures des fonctions réactives concentrées : densité élevée répartie sur toute la chaîne (ainsi toute la chaîne participe aux propriétés) ou espèces réactives concentrées sur les extrémités de la chaîne (à quantité égale de MA privilégier les structures triblocs).

2^{ème} hypothèse : Effet de la distribution avec bloc central incompatible

L'étude de l'influence du bloc central incompatible sur le greffage des deux PA a été faite sur des squelettes triblocs MAM-ABu-MAM auquel nous avons fait varier la composition et la distribution de sites réactifs.

Pour cela nous avons tout d'abord vérifié l'obtention de mélanges nanostructurés avec le squelette M35A0M8 et le PA15k évoqué dans les observations préliminaires. Puis nous avons essayé d'élargir la gamme de squelette permettant d'obtenir ces alliages aux très bonnes propriétés. Cependant l'utilisation d'un copolymère tribloc avec une composition

supérieure en PABu (M39A0M7) nous a fourni un mélange nanostructurés mais avec des propriétés inférieures à celle du premier alliage. La gamme de composition pour l'obtention de mélanges nanostructurés mériterai d'être examinée pour trouver d'autres copolymères offrant les même possibilités.

Pour comprendre l'effet de l'architecture, nous avons choisi des copolymères plus riches en PABu et permettant des applications possibles comme élastomères thermoplastiques. Pour cela nous avons étudié quatre squelettes avec des compositions en PABu, des concentrations en acides et des distributions d'acides différentes. Nous avons ainsi obtenu des meilleurs taux de greffage pour les squelettes qui ont une densité en MA sur les blocs PMMA plus élevée. De plus, un meilleur greffage est obtenu sur les acides du bloc PABu car la formation d'anhydride est plus aisée entre un acide et un ester acrylique qu'avec un méthacrylique. Ainsi, le mélange avec le copolymère avec des espèces réactives sur toute la chaîne (M57A2M4) permet un greffage très efficace du PA sur le bloc PABu, mais cela réduit fortement l'élasticité du matériau final.

Ces deux études séparées nous permettent de tirer des règles générales sur les systèmes à bloc méthacryliques et acryliques utilisés en extrusion réactive avec du PA ou des greffons (PA par exemple) de longueur variable. Dans nos systèmes, la réaction de greffage se fait entre la terminaison amine du PA et les fonctions anhydrides du squelette, or si le squelette de départ contient des fonctions acides comme sites réactifs, celles-ci doivent d'abord se cycliser pour réagir. Ainsi plus le squelette est riche en fonction acide et plus il y aura des acides vicinaux facile à cycliser. D'autre part un excès de fonction réactive permet de déplacer l'équilibre de la réaction vers le greffage. Au moins 10mol% est nécessaire pour former facilement des anhydrides et favoriser le greffage. Deuxièmement, la présence d'un bloc central incompatible sur le squelette forme un copolymère structuré qui offre un bon mélangeage avec le PA15k par adaptation de la viscosité des constituants. Troisièmement, la cyclisation des acides avec un ester acrylique voisin est plus rapide que celle avec un ester méthacrylique. Le greffage est donc plus facile sur les blocs de PABu que sur ceux de PMMA. Mais le greffage sur le bloc élastomère réduit fortement l'élasticité de ce bloc. Finalement la structure idéale pour obtenir un matériau rigide renforcé par du PA serait un MAM-ABu-MAM avec beaucoup d'acide sur toute la chaîne et un petit bloc de PABu (<35%), par exemple : M35A10M10. Pour un élastomère, l'idéal serait un squelette de PABu avec des espèces réactives concentrées sur les extrémités de la chaîne. Ainsi les chaînes de PA greffées formeraient les blocs durs de l'élastomère jusqu'à 220°C. Cependant à la température d'extrusion, les viscosités risquent de ne pas être adaptées.

Les résultats de cette étude ont été appliqués directement à la synthèse d'un élastomère thermoplastique renforcé par du PA. Pour cela nous avons choisi un copolymère tribloc structuré pour permettre un bon mélangeage et à base de PABu. Le bloc central de PABu est synthétisé avec des fonctions acides (2% de AA) pour permettre un greffage très efficace sur ce bloc. Cependant, le greffage diminuant l'élasticité d'environ 50%, nous avons donc

choisit un copolymère tribloc très élastique avec des blocs durs de PS : PS-PABu-PS avec 60% de PABu qui possède une élongation à la rupture de plus de 1000%. Il est inutile de mettre des fonctions réactives acides sur les blocs PS car la cyclisation avec le styrène n'est pas possible. L'extrusion de ce copolymère PS-PABu-PS avec du PA15k donne un matériau avec des domaines <200nm, un module élevé, une tenue mécanique jusqu'à 220°C, une bonne élasticité (~500%) et surtout transparent (par adaptation d'indice). Cet alliage prometteur a été alors synthétisé à plus grande échelle sur une extrudeuse semi industrielle pour tester d'autres propriétés après injection.

Des architectures à bloc originales ont été synthétisées par ATRP grâce à un système de suivi de la polymérisation en temps réel. Ces structures associées à une gamme de copolymère tribloc MAM-ABu-MAM nous ont permis de faire un grand pas dans la compréhension du greffage en extrusion réactive sur des copolymères à bloc. Nous avons ainsi défini des règles générales que nous avons appliquées pour obtenir un nouvel élastomère thermoplastique hautes performance très prometteur.

Chapitre 6. Annexes

6.1. Annexe I : Méthodes expérimentales de caractérisation

6.1.1. Analyse enthalpique différentielle : DSC

Les analyses enthalpique différentielles permettent de suivre les phénomènes thermiques dans nos matériaux : transformations exothermes (cristallisation), endothermes (fusion) ainsi que les transitions vitreuses. Ces analyses ont été réalisées avec un appareil TA instrument Q1000 sur environ 10mg de produit en procédant à deux cycles de chauffage/refroidissement à 10°C/min en allant de -80 à 250°C.

Le taux de cristallinité du PA a été estimé en comparant l'enthalpie de fusion à celle d'un PA entièrement cristallisé dans la phase a $\Delta H_0=240\text{J/g}^{223}$.

6.1.2. Analyse mécanique dynamique : DMA

Les analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées sur un appareil TA instrument DMA 2980 en mode tension de film. Pour cela, un faible déformation sinusoïdale (fréquence 1Hz) longitudinale de 0,1% de déformation à un échantillon parallélépipédique de dimension : $L \times l \times e_p = (10 \text{ à } 15) \times 5 \times (0,3 \text{ à } 1) \text{ mm}^3$. Le module de conservation (E'), le module de perte (E'') et la tangente delta ($\tan\delta$) sont mesurés en fonction de la température en effectuant un balayage de -80 à 250°C à une vitesse de 2°/min.

Limite de résolution de l'appareil :

L'appareil mesure la force exercée par l'échantillon en réponse à la contrainte sinusoïdale appliquée pour calculer les modules du matériau. Or, il existe une force minimale mesurable par l'appareil qui va nous donner la limite de résolution en module de l'appareil. Par exemple pour la géométrie parallélépipédique utilisé, nous avons fixé la largeur et la longueur de

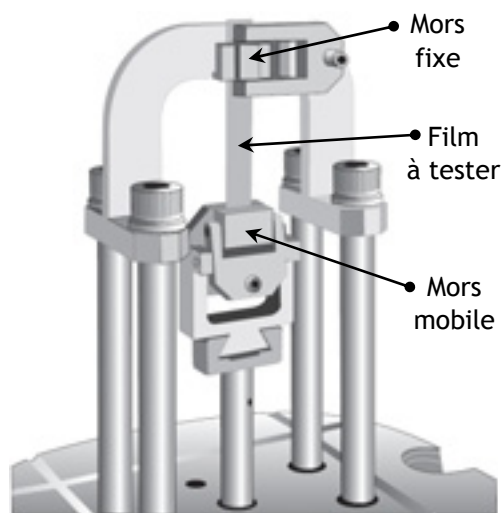


Figure 195 : Schéma du montage de tension de film utilisé en DMA

l'échantillon ($L \times l = 10 \times 5 \text{ mm}^2$) et nous avons calculé le module minimum et maximum mesurable par l'appareil en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (Figure 196).

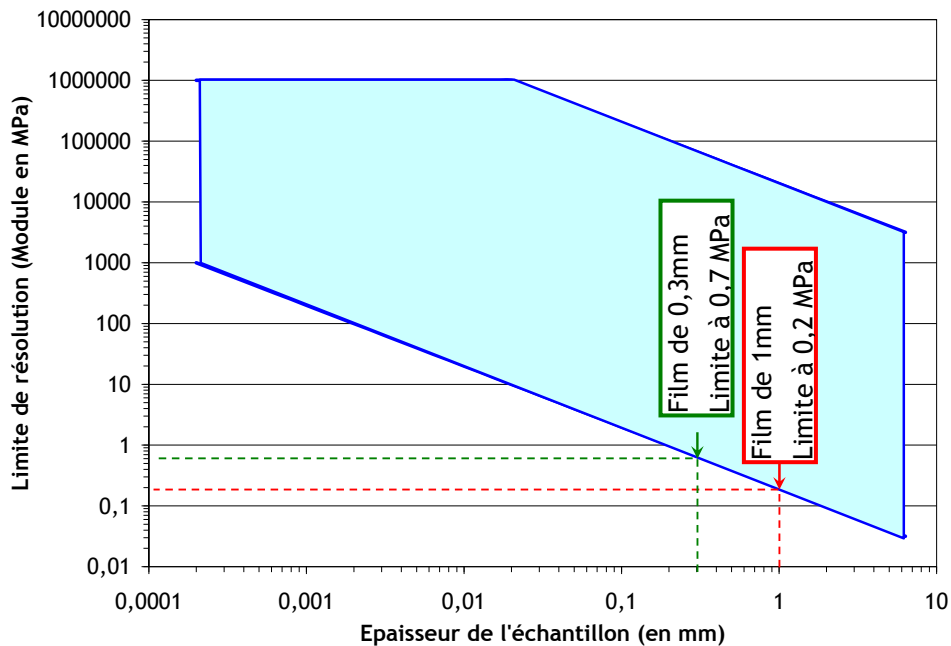


Figure 196 : Limite de résolution de l'appareil de DMA en fonction de l'épaisseur du film à tester.

Pour les mesures effectuées dans cette thèse, les limites de résolution sont de 0,2MPa et 0,7MPa pour respectivement les films de 0,3mm et 1mm d'épaisseur.

6.1.3. Analyses couplées chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse : GC-MS

Les chromatographies gazeuses couplées aux spectres de masse avec impact électronique (MS-EI) ont été enregistrés sur un appareil Hewlett-Packard tandem 5890A GC (colonne capillaire 12 m) d5971 MS (70 eV). Les produits sont solubilisés dans l'acétate d'éthyle à une concentration de 1mg/mL. La phase mobile de la GC est de l'hélium et la procédure thermique appliqué est une rampe de 50 à 200°C à 10°C/min puis un palier pendant 5min. Les masse molaire mesurée sont comprises entre 20 et 800g/mol.

6.1.4. Spectroscopie Infrarouge : IR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Bruker Tensor 37 (IRFT) dans différents milieux en fonction du produit à analyser.

* Les analyses dans le moyen infrarouge en liquide pour le dosage des fonctions anhydrides dans les polymères ont été effectuées en transmission avec une cellule liquide en KBr de 154 μm d'épaisseur. Les polymères sont solubilisé dans du chloroforme à une

concentration de 15mg/mL. Les spectres sont enregistrés de 400 à 4000cm⁻¹ sur un détecteur DGTS et accumulés 32 fois.

* Les analyses dans le moyen infrarouge des petites molécules ont été effectuées en transmission par dépôt sur une pastille de KBr d'une solution dans le chloroforme à 10mg/ml. Les spectres sont enregistrés de 400 à 4000cm⁻¹ sur un détecteur DGTS et accumulés 32 fois.

* Les analyses dans le proche infrarouge en solution lors des synthèses par ATRP ont été effectuées en transmission avec une sonde extérieure. Les spectres sont enregistrés de 4000 à 12000cm⁻¹ sur un détecteur MCT et accumulés 32 fois.

Les soustractions de spectres et intégrations de pics sont effectués avec le logiciel OPUS V4,2.

6.1.5. Chromatographie par perméation de gel : GPC

Les analyses de distributions de masses molaires des polymères ont été réalisées au laboratoire MMC par Michèle Milléquant sur deux appareils en faisant varier la température et le solvant d'éluion en fonctions des polymères à analyser.

+ Les polyamides et les mélanges à base de polyamides ont été analysés sur une GPC Waters 2000 thermostaté à 140°C avec l'alcool benzylique comme éluant. Le débit est fixé à 1 mL/min Avant l'injection, les solutions sont filtrées sur filtres anatop HV 0,2µm. Les polyamide sont mis en solution dans l'alcool benzylique pendant 3h à 140°C. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par le logiciel Waters.

+ Tous les autres polymères sont analysés en utilisant le THF comme éluant et pour la mise en solution des polymères. Les appareillages sont thermostatés à 40°C. L'appareillage SEC est constitué d'une pompe Waters 590, d'un injecteur automatique Waters 717, d'un viscosimètre différentiel prototype et d'un réfractomètre Waters R410 (sensibilité fixée à 8), le tout est associé à trois colonnes à base de copolymères styrène-divinylbenzène réticulés Waters µstyragel couvrant un domaine de masse 10³ à 10⁷ g/mol. Le débit est fixé à 1 mL/min Avant l'injection, les solutions sont filtrées sur filtres anatop HV 0,2µm. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés au moyen d'un logiciel SEC multidétecteurs conçu au laboratoire par James Lesec. Des étalons polystyrène TSK de Mw : 16000 à 715000 ont été utilisés pour les étalonnages réalisés

6.1.6. Microscopie optique

Les observations optiques des mélanges macroséparés à base de PA ont été effectuées sur un Microscope Leica DMRD entre polariseur et analyseur croisés. Les domaines cristallins de PA apparaissent en clair à cause d'une biréfringence non nulle. Avant les observations, les joncs sont microtomés en disque de 1 à 5µm d'épaisseur à l'aide d'un microtome Leica

RM 2265 avec un couteau de verre. Les coupes sont ensuite immergées dans une goutte de sève de cèdre et placés entre lame et lamelle.

6.1.7. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire : RMN

Les analyses de résonance magnétiques nucléaires ont été réalisées sur deux appareils différents en fonction de l'élément résonnant.

↳ Les RMN du proton ^1H ont été réalisées au laboratoire de Chimie Organique de l'ESPCI par Claude Chassagnard sur un spectroscope Bruker Avance 400 (400 MHz). Les polymères sont solubilisés dans le CDCl_3 à une concentration de 30mg/mL. La séquence utilisée est constitué de 128 accumulations. Les résultats sont présentés de la manière suivante : déplacement chimique en ppm calculé à partir du tetraméthylsilane utilisé comme étalon, multiplicité (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet), constante de couplage et intégration.

↳ Les RMN du carbone ^{13}C ont été réalisées au laboratoire de Chimie Organique de l'ESPCI par Claude Chassagnard sur un spectroscope Bruker Avance 400 à 100MHz. Les polymères sont solubilisés dans le CDCl_3 à une concentration de 30mg/mL. La séquence utilisée est constitué de 512 accumulations. Les résultats sont présentés de la manière suivante : déplacement chimique en ppm calculé à partir du tetraméthylsilane utilisé comme étalon, multiplicité (s = C quaternaire, d = CH, t = CH₂, q = CH₃), constante de couplage et intégration.

↳ Les RMN du fluor ^{19}F ont été réalisées à l'ENSCP au laboratoire de Marie-Noëlle Rager par Ilias Iliopoulos sur un spectroscope Bruker à 300MHz. Les polymères sont solubilisés dans un mélange trifluoroéthanol/ CDCl_3 =3/1 à une concentration de 100mg/mL, 20mg de triéthylamine sont ajouté pour contrôler le pH de la solution. Les paramètres utilisés sont de 32 scans, avec un temps d'acquisition de 5,86s et un délai D_1 de variant de 1 à 10s.

6.1.8. Microscopie électronique en transmission : TEM

Les morphologies des mélanges et des copolymères sont observées par microscopie électronique à transmission après ultra-microtomie et marquage.

*Ultramicrotomie : Les mélanges PBMA/PA sont microtomés à température ambiante à l'aide d'un couteau de diamant (Ultra 45) pour obtenir des coupes de 60nm d'épaisseur ($L \times l \times Ep = 500 \times 500 \times 60\text{nm}$) récupéré sur des grilles de cuivre (Mesh 400). Les mélanges triblocs/PA sont microtomés à partir des joncs à -100°C . Les copolymères triblocs MAM-ABu-MAM et S-ABu-S sont microtomés à -100°C sur des film évaporé (15jours à partir de solution à 2wt% dans le toluène) et recuit (48h à 180°C).

*Marquage : pour augmenter le contraste des différents domaines des copolymères, les coupes sont marquées à l'aide de tungstène ou de ruthénium. L'ensemble des mélanges

sont marqué à l'acide phosphotungstique (PTA) : pour cela les grilles sont déposées pendant 2min à 60°C sur une solution aqueuse à 2wt% en PTA et 2wt% en alcool benzylique. Le PTA se fixe préférentiellement sur le PA et légèrement sur les ester méthacryliques, le PA apparaît donc en noir, les méthacrylates en gris et les autres polymères (PABu ou PS) en blanc. Le tribloc S-ABu-S seul et en mélange avec du PA est marqué par du tétraoxyde de ruthénium (RuO₄) en phase vapeur. Pour cela les grilles sont laissées pendant 2min à 20°C dans une enceinte saturée en vapeur de RuO₄. le RuO₄ réagit sur les cycles aromatique, il va donc marquer uniquement le polystyrène qui apparaît en noir sur les images TEM.

*Observations : Les observations par microscopie électronique à transmission (TEM) sont réalisées par Anne Valérie Ruzette et Sophie Norvez-Hamel de Monchenault sur un microscope Zeiss CEM 902 avec un tension d'accélération de 80kV. Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra pour des grossissement allant de x3000 à x140000.

6.1.9. Rhéologie

Les propriétés rhéologiques (viscosité, modules...) des polymères utilisés (PA, PBMA, MAM-ABu-MAM) ont été étudiés sur un rhéomètre AntonPaar. Les mesures sont réalisées à des faibles déformations (entre 1 et 5%, dans le domaine linéaire) sinusoïdales sur une géométrie plan-plan de 25mm de diamètre. Des balayages en température (entre 180 et 250°C) et en fréquence (de 0,01Hz à 100Hz) sont effectués pour caractériser les systèmes.

6.1.10. Traction

Les essais de traction mécanique aux grandes déformations ont été effectués avec un appareil Instron 75115. Les tests sont réalisés à une vitesse de 10mm/min à 25°C sur des éprouvette de 300µm d'épaisseur et en forme d'haltère de 10mm de longueur utile. La déformation est mesurée à partir du déplacement du mors mobile sans utiliser d'extensomètre vidéo.

6.2. Annexes II : Synthèse du M_{42k}^{10%} ;*lp*=1,7 par AGET-ATRP

6.2.1. Protocole expérimental : Synthèse du M_{42k}^{10%} ;*lp*=1,7

Le milieu de polymérisation est constitué d'un réacteur double enveloppe de 250 ml, munit d'un agitateur, d'une sonde de température, d'une sonde NIR relié à un spectromètre IR, thermostaté par un circuit d'huile et maintenu sous atmosphère d'azote (surpression de 0,5bar). Le BMA (30 g ; 0,21 mol ; 250 éq), le EEMA (3,7 g ; 23 mmol ; 28 éq), la PMDETA (0,292 g ; 1,69 mmol ; 2 éq), l'anisole (70g) et le CuCl₂ (113 mg ; 0,84 mmol ; 1 éq) sont introduit dans le réacteur, le tout est homogénéisé et le système est purgé avec 3 cycles vide/azote. Le 2-éthyle hexanoate d'étain II (341 mg ; 0,84 mmol ; 1éq) est ajouté au milieu, puis le système est porté à 90°C sous agitation, pour que le Cu^I se forme et que la PMDETA complexe le Cu^I fraîchement formé. Puis au temps t=0 du suivi cinétique, l'amorceur, éthyle-2-bromoisobutyrate (164 mg ; 0,84 mmol ; 1 éq), est introduit en solution dans 2g d'anisole. La réaction est suivi par NIR en effectuant un spectre (12000-4000 cm⁻¹) toutes les 10min. Des prélèvements sont effectués toutes les heures, pour déterminer la conversion par RMN et la masse molaire du polymère formé par GPC. Au bout de 3h20, une conversion élevée (78% mesurée par NIR) est atteinte, la réaction est donc arrêtée, en transférant le contenu du réacteur dans un flacon placé dans un bain de glace. La solution est ensuite passée sur une colonne d'alumine pour éliminer le catalyseur et son ligand. Puis le polymère est précipité dans un large excès de MeOH (800 ml). Après séchage sous vide à 80°C pendant 24h, le polymère (21,37 g ; ρ = 71,2%) est obtenu sous forme d'une mousse blanche cassante. Après pressage à 60°C, on obtient une galette transparente.

6.2.2. Analyses des données expérimentales

Les deux graphiques de la Figure 197, illustrent la cinétique de consommation des monomères et l'évolution de la masse molaire au cours de la synthèse.

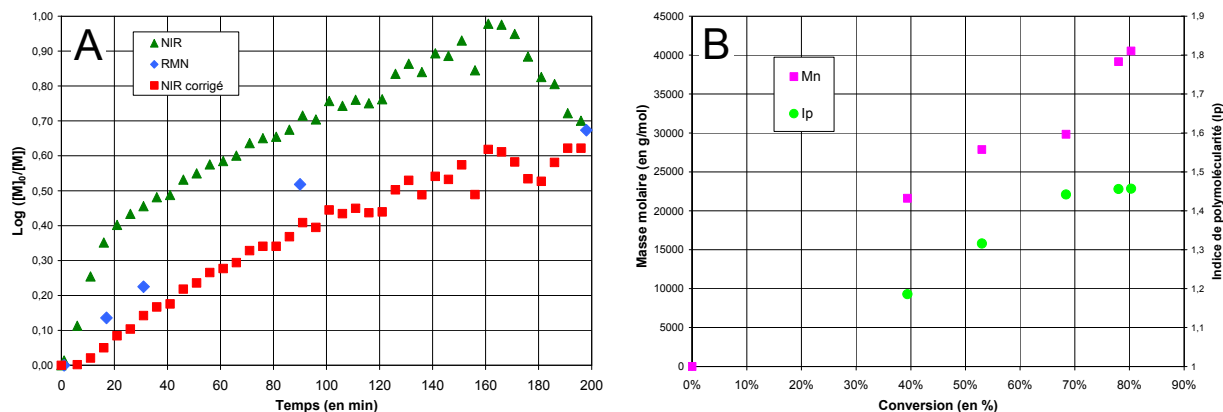


Figure 197 : Évolution du $\log([M]_0/[M])$ en fonction du temps (A) et la masse molaire en fonction de la conversion (B) pour la synthèse du copolymère $M_{42k}^{10\%};\rho=1,7$ par AGET-ATRP.

Tout d'abord, sur le graphe du $\log([M]_0/[M])$ en fonction du temps, la quantité de monomères consommés mesurée par NIR (\blacktriangle) est très différente de celle obtenue par RMN (\blacklozenge). Ceci est dû au fait que le milieu réactionnel est devenu trouble durant la polymérisation comme on peut le voir sur les photos du réacteur à la Figure 198. Au début de la réaction le milieu est jaune pâle et transparent, puis au bout de 1h30 et jusqu'à la fin de la réaction le milieu devient trouble. Ce trouble provoque une diffusion du signal NIR et donc une atténuation globale du spectre. Une partie de la diminution du pic des monomères à 6160cm^{-1} mesuré est en réalité due à la diffusion par le milieu du signal.

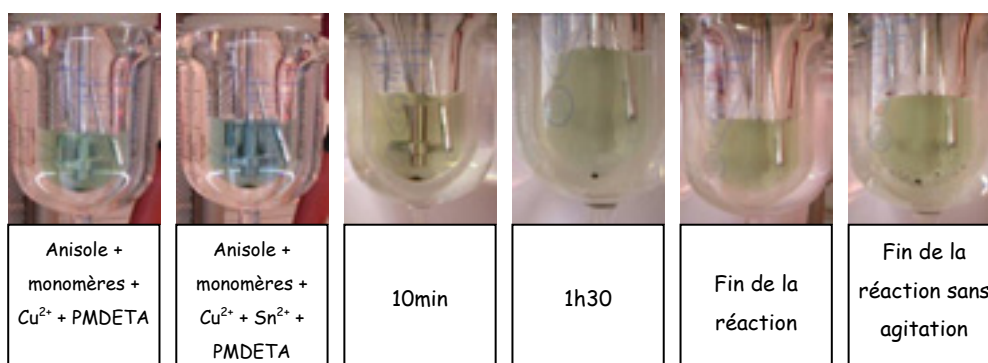


Figure 198 : Évolution de la couleur et de la transparence du milieu réactionnel au cours de la synthèse du copolymère $M_{42k}^{10\%};\rho=1,7$ par AGET-ATRP.

Pour s'affranchir de cette diffusion, on peut résoudre numériquement le problème en mesurant la hauteur d'un pic de référence comme celui du solvant (anisole) à 5150cm^{-1} . Ensuite en supposant que tous les pics sont atténués de la même manière, on peut normaliser la hauteur du pic des monomères par la hauteur de celui de référence, et ainsi tracer la conversion corrigée ou $\log([M]_0/[M])$ corrigé (\blacksquare). Les valeurs corrigées sont plus proche des résultats obtenus par RMN qui ne dépendent pas de la transparence du milieu. En effet, les prélèvements sont dilués dans du CDCl_3 avant l'analyse RMN pour obtenir une solution transparente. On obtient ainsi une solution homogène pour l'analyse RMN.

D'après l'évolution NIR corrigé ou RMN, le $\log([M]_0/[M])$ n'est pas proportionnel au temps, en effet, la courbe s'infléchit pour les hautes conversions. Ceci traduit des réactions qui réduisent la quantité d'espèces actives en solution : terminaisons ou oxydation du catalyseur. L'augmentation de la polymolécularité (Figure 197b) avec la conversion et la présence d'une trainée aux faibles masses molaires sur les distributions obtenues par GPC (Figure 199) confirment l'hypothèse de réactions de terminaisons. D'autre part, la masse molaire évolue de manière assez linéaire avec la conversion ce qui élimine la présence des réactions de transferts.

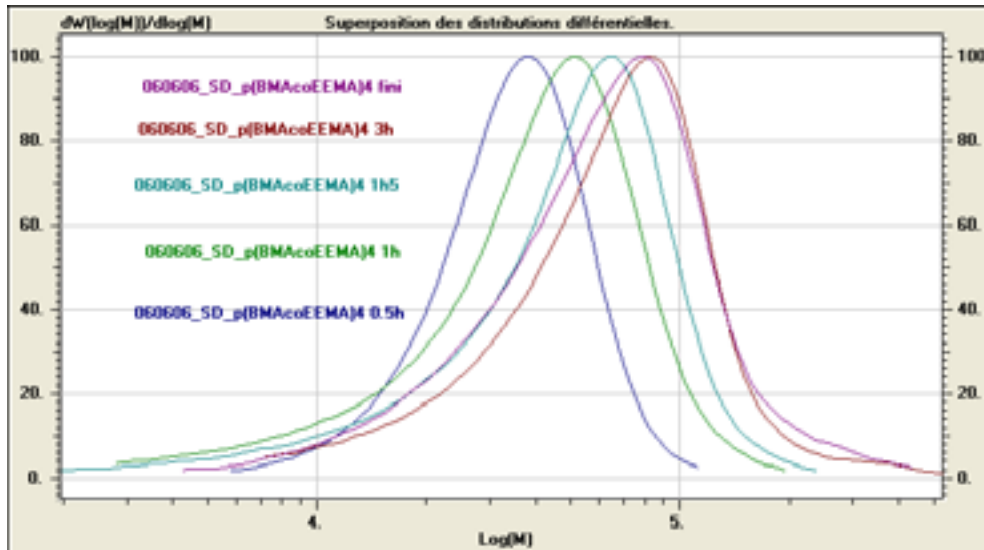


Figure 199 : Évolution des distributions des masses molaires en fonction du temps pour la synthèse du copolymère $M_{42k}^{10\% ; Ip=1,7}$ par AGET-ATRP. Mesure effectuée par GPC dans le THF (1ml/min) avec calibration universelle.

Si on regarde plus en détail, les Figure 197b et Figure 199, on remarque que les réactions de terminaisons ne se produisent qu'après 90min. En effet au début de la polymérisation, la consommation de monomère suit une cinétique du 1^{er} ordre ($\log([M]_0/[M])$ linéaire avec le temps) et pour le premier prélèvement au bout de 30 min, la polymolécularité est faible et sa distribution de masse est symétrique. Or après 90 min, les terminaisons deviennent importantes ce qui provoque un changement dans la cinétique de la synthèse et une traine aux faibles masses molaires entraînant une augmentation de l' I_p .

6.2.3. Problème

Si l'on regarde la stœchiométrie nécessaire et celle introduite pour réduire le Cu^{II} par le complexe d'étain, on s'aperçoit que un équivalent de Sn^{2+} peut réduire deux équivalents de Cu^{II} . Or nous avons introduit autant de Cu^{II} que de réducteur. Donc avant le début de la synthèse, la moitié du Sn^{2+} introduit a réduit le Cu^{II} en Cu^{I} pour pouvoir catalyser l'amorçage et la réaction, et l'autre moitié de Sn^{2+} est restée en solution. Or, au cours de la polymérisation du Cu^{II} est formé par l'activation des chaînes en croissance. Puis plutôt que

de désactiver les chaînes, le Cu^{II} réagit avec l'excès de Sn^{2+} présent. On consomme ainsi du désactivateur provoquant une augmentation de la concentration des radicaux en solution facilitant les terminaisons par recombinaisons de ceux-ci. De plus, d'après les courbes, les réactions de terminaisons s'intensifient après 90min. Ceci vient du fait qu'en réalité la désactivation de la chaîne et la réduction du Cu^{II} par Sn^{2+} sont deux réactions en compétition. Or, au début la désactivation des chaînes courtes par Cu^{II} est plus rapide que sa réduction par Sn^{2+} , donc la polymérisation se déroule de manière contrôlée. Puis lorsque les masses molaires deviennent plus importantes, les réactions entre des petites molécules Cu^{II} et Sn^{2+} sont favorisées au détriment de la désactivation mettant en jeu des macromolécules. Ainsi pour des conversions élevées, on consomme le désactivateur Cu^{II} réduisant ainsi le contrôle de la polymérisation.

L'efficacité d'amorçage est difficile à estimer car la masse molaire donnée par GPC tient compte des faibles masses molaires présentes dans le matériau, ce qui nous donne une M_n plus faible que la réalité et donc une efficacité d'amorçage plus grande. Cependant on peut estimer la masse molaire à partir du premier prélèvement qui se situe dans la partie linéaire de la courbe du $\log([M]_0/[M])$ et dont la distribution de masses molaires fait apparaître peu de petites chaînes.

Polymère	Masses molaires finales			Masses molaire à 30min			Efficacité d'amorçage	
	M_n	M_w	lp	conversion	M_n	lp	/Mn initiale	/Mn finale
$M_{42k}^{10\%;lp=1,7}$	42000	74100	1,76	39,4%	29289	1,274	53,8%	76,3%

Tableau 39 : caractéristiques molaires du copolymère $M_{42k}^{10\%;lp=1,7}$ synthétisé par AGET-ATRP.

Le Tableau 39 nous fournit les efficacités d'amorçage calculées à partir de la masse molaire du polymère finie et à partir du premier prélèvement. En faisant le calcul à partir de ce prélèvement, on obtient une efficacité de 54% ce qui est faible mais dans la fourchette des efficacités obtenus pour les autres copolymères par ATRP classique. Cependant, si on fait le calcul à partir de la masse finale, on obtient une efficacité d'amorçage de 76%, qui est surévaluée par la présence de courtes chaînes dans le polymère qui abaissent la M_n .

6.2.4. Conclusion

On obtient finalement un copolymère monobloc avec une polymolécularité intermédiaire entre les copolymères bien contrôlée par ATRP classique et les copolymères obtenus par polymérisation radicalaire classique.

6.3. Annexe III : Ajustement des paramètres opératoires pour l'extrusion des PBMA/PA

L'optimisation de chacun de des paramètres d'extrusion à partir d'essais ou de données de la littérature est détaillée ici.

Le premier paramètre à définir est la vitesse de rotation des vis. Le principal critère pour optimiser ce paramètre est l'homogénéité macroscopique des joncs. En effet, dans des études antérieures²²⁴, il a été observé une différence de composition chimique au sein de l'extruda pour des vitesses de rotation trop faibles (<60tr/min). En se basant sur ces résultats, nous avons choisi une vitesse de rotation des vis de 200tr/min et nous avons vérifié par GPC et RMN la bonne homogénéité de composition des extrudas.

Le second paramètre est la température d'extrusion, elle contrôle les propriétés rhéologiques des matériaux et les cinétiques de réactions. L'ensemble des températures caractéristiques de notre système est résumé à la Figure 200. Les températures de mélange accessibles pour nos systèmes PBMA/PA sont bornées en haut par les températures de dégradation des constituants et en bas par les températures de fusion et de transition vitreuse des matériaux.

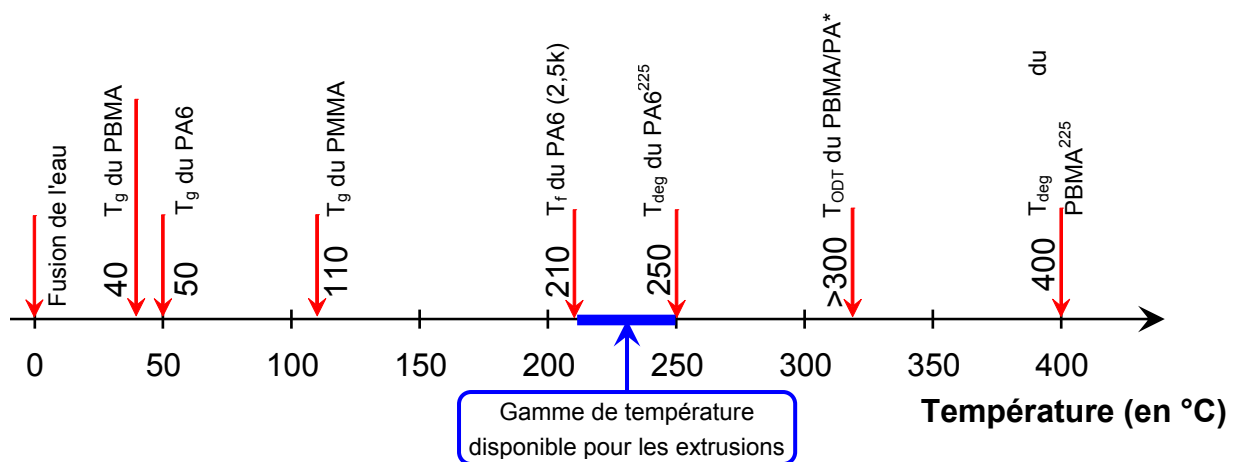


Figure 200 : Températures caractéristiques²²⁵ de nos systèmes : T_g (transition vitreuse), T_f (fusion), T_{ODT} (transition ordre/désordre), T_{deg} (dégradation). *T_{ODT} calculée pour un PA2,5k et un PBMA de 70kg/mol de masse molaire.

La température minimum pour que tous les constituants du système soient fondus est 210°C (fusion du PA2,5k) et la température maximale pour éviter la dégradation du polymère le plus fragile est 250°C (dégradation du PA6).

Des essais de mélange PBMA (D_{63k}^{50/50,10%}) avec 30wt% de PA ont été effectués à différentes températures dans l'intervalle 210°C - 250°C, avec le même temps de séjour et la même vitesse de rotation des vis. La transparence de l'extruda et la finesse de la dispersion

du PA (observée par TEM) ont été considérées comme critères pertinents pour choisir la température d'extrusion. Deux résultats de ces essais sont présentés à la Figure 201.

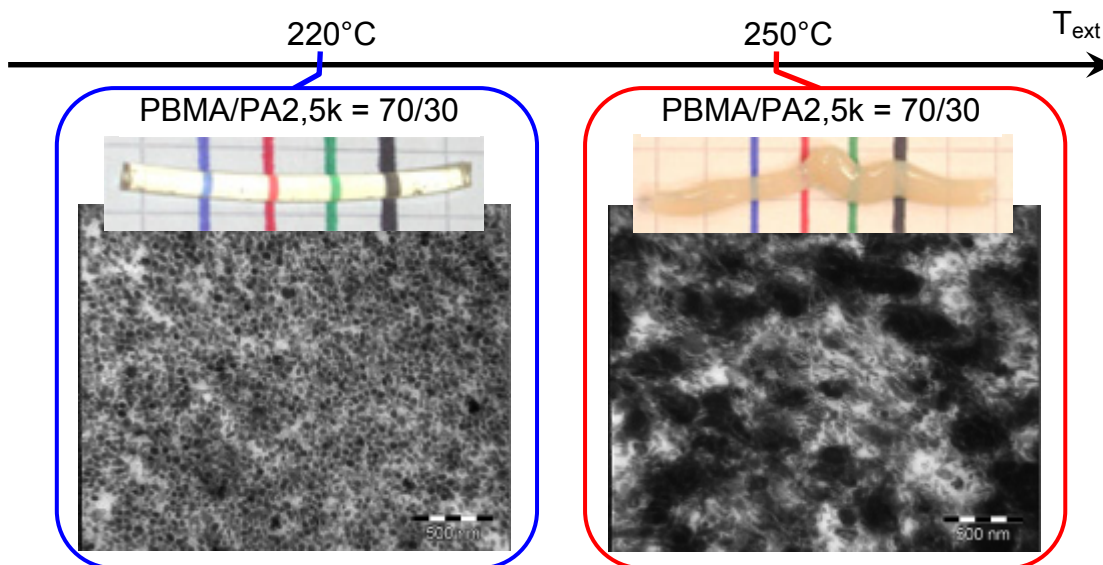


Figure 201 : Influence de la température d'extrusion sur la qualité du matériau obtenu : aspect visuel des joncs en sortie d'extrudeuse au dessus et images TEM des mélanges en dessous (marquage PTA, PA en noir).

A 220°C, le jonc extrudé est transparent et la taille caractéristique des domaines de PA est de l'ordre de 40nm (à gauche Figure 201). Alors qu'à 250°C, l'extruda est opaque et composé de gros domaines de PA d'environ 500nm de diamètre (à droite Figure 201). Le mélangeage et le greffage sont donc plus efficaces à 220°C qu'à 250°C. De plus, à 250°C, le matériau est beaucoup trop fluide pour être récupéré correctement en sortie d'extrudeuse. La température retenue pour tous les mélanges est donc 220°C.

Le dernier paramètre est le temps de réaction ou temps de séjour qui est ajusté pour optimiser le greffage en limitant la dégradation des produits. Nous avons vu au paragraphe 1.1 que les squelettes possèdent des fonctions acides carboxyliques qui doivent se cycliser avant de réagir avec les amines du PA. Il faut donc laisser le temps au système d'effectuer cette étape de cyclisation cinétiquement limitante, le greffage sur les anhydrides étant lui très rapide²²⁶. Le temps de séjour de nos mélanges est donc choisi volontairement long pour s'assurer qu'un maximum d'espèces en présence ait le temps de réagir. D'autre part, des essais ont montrés que les mélanges prennent une coloration jaune prononcée au bout de 30min à 220°C, probablement due à la dégradation du PA, alors qu'elle n'apparaît pas après 15min. On choisit donc un temps de 15min pour tous les mélanges.

6.4. Annexe IV : Estimation de l'efficacité de greffage

6.4.1. Extraction sélective du squelette

La première extraction a été effectuée avec du chloroforme sur 7 mélanges constitués de différents squelettes. Les quantités de produit extrait et non extrait sont résumées sur le graphe à la Figure 202a.

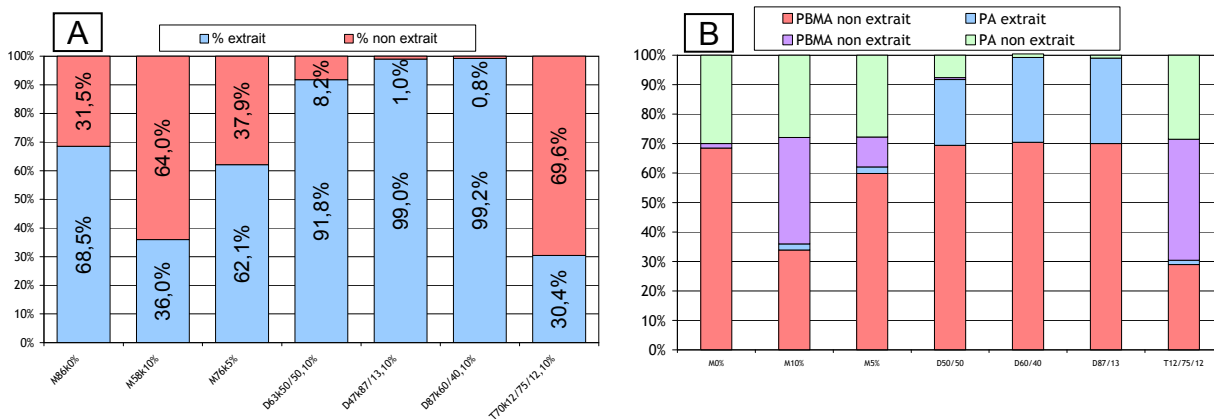


Figure 202 : A. Résultats de l'extraction au Chloroforme avec soxhlet pendant 96h des copolymères extrudés. B, Analyses de la composition en PBMA et PA des fractions extraites et non extraites mesurées par RMN-¹H dans CDCl₃ avec TFAh.

Avant l'extrusion, les mélanges sont constitués de 30wt% de PA, or dans les résultats, après certaines extractions il reste moins de 30% de produit. On peut donc séparer l'ensemble des mélanges extraits en deux catégories : la première dont la quantité de produit extrait est inférieure à 70% et le seconde pour les autres. Pour tous les mélanges, la composition en PA et PBMA des fractions extraite et non extraite est analysée par RMN (Figure 202b). Les quantités initiales de PBMA et de PA sont bien conservées au cours de l'extrusion et de l'extraction.

Les mélanges dont la quantité de PBMA extrait est inférieure à 70% sont constitués des squelettes monobloc réactif ou non réactif et du tribloc utilisé. Pour ces mélanges, la solution d'extraction est parfaitement limpide et on extrait une quantité de squelette inférieure ou égale à celle introduite dans l'extrudeuse. Par exemple pour le mélange non réactif, l'extraction nous donne environ 70wt% de squelette libre et 30wt% de PA libre. On retrouve les quantités introduites dans l'extrudeuse, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu de réaction de greffage sur l'homopolymère de BMA. Les autres extractions de ce groupe nous montrent qu'il reste toujours au moins 30% de squelette libre dans le mélange final. On greffe donc sur uniquement la moitié des chaînes de PBMA. Pour le mélange avec le M_{72k}^{5%}, le greffage semble se faire sur moins de 10% des chaînes de PA. Il faudrait connaître la quantité de PA libre pour analyser plus finement les compositions.

Les mélanges du second groupe où l'on extrait une quantité de polymère supérieure à 70% sont constitués de squelettes diblocs. Dans ces cas, on extrait quasiment 100% du matériau et le solvant d'extraction devient trouble. En effet, la structure de ces mélanges en sortie d'extrudeuse est constituée de petit domaine de PA entouré de PBMA greffé (photo TEM Figure 203). Ainsi, une fois que le PBMA libre est solubilisé, ces domaines sont emportés par le solvant à travers la cartouche du soxhlet. On obtient une solution colloïdale de PA stabilisé par une couronne de PBMA greffés. Pour ces morphologies où les domaines de PA ne sont pas ou faiblement connectés, il est impossible d'extraire uniquement le PBMA libre. t de la structure du mélange greffé qui s'organise en petites sphères de PA d'environ 40nm. Placées dans un bon solvant de la matrice PBMA (en blanc sur la, ces sphères se retrouvent en suspension dans le solvant d'extraction stabilisées par une couronne de PBMA greffé au PA.

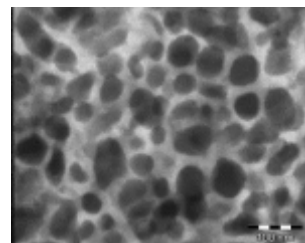


Figure 203 : Structure du D60/40+PA2,5k en sortie d'extrudeuse

Les extractions sur ces mélanges ne fournissent donc pas le résultat analytique escompté. De plus, pour les autres mélanges la sélectivité de l'extraction n'est pas optimale car on extrait toujours un peu de PA (en bleu clair Figure 202b) avec le PBMA sûrement sous forme de chaîne de PBMA faiblement greffée.

6.4.2. Estimation de l'efficacité de réaction par GPC

Les constituants des mélanges (PA, PBMA, mélange extrudé, fraction extraite et non extraite) sont analysés en GPC dans l'alcool benzylique (BzOH). Ensuite par déconvolution, il est théoriquement possible d'extraire la quantité de PA et PBMA de chaque mélange, particulier de la fraction non extraite.

Par exemple pour les mélanges à base du M58k10% (Figure 204), il n'est pas possible d'effectuer cette déconvolution. En effet,

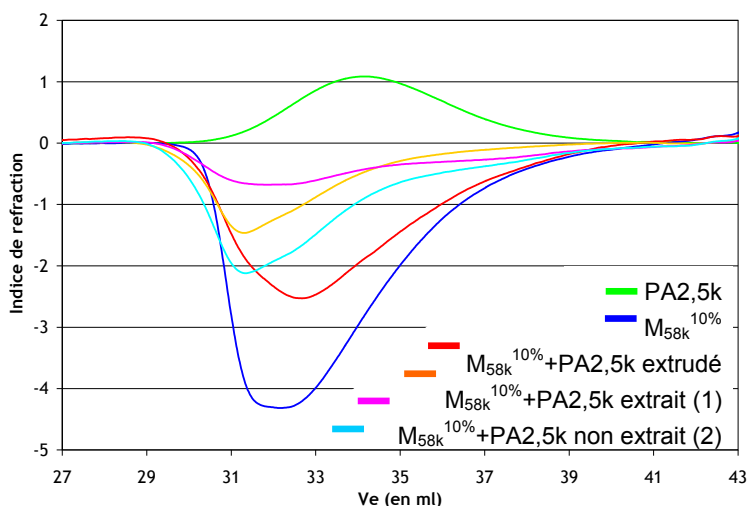


Figure 204 : Coubre du réfractomètre de la GPC des différents constituants du mélange à base de squelette M58k^{10%}.

les pic de GPC ne sont pas symétriques et possèdent une traînée. A partir de l'analyse GPC d'autres PBMA, les composées avec trop d'acides méthacryliques (>2mol%) sont très mal élués, il en résulte une distribution impossible à analyser. D'autre part, en faisant la somme

(courbe bleu clair) de la fraction extraite (1) et non extraite (2) on ne retrouve pas la courbe du mélange avant extraction (extrudé en rouge).

L'analyse GPC des extractions n'est donc pas possible sur nos systèmes pour en obtenir leur composition.

Nous avons donc tenté de contourner ce problème d'élution en utilisant une autre technique de GPC. Il s'agit de GPC dans le THF après avoir fait réagir l'anhydride trifluoroacétique (TFAA) sur le polyamide pour le solubiliser. Les résultats, protocoles expérimentaux et analyses de cette technique sont détaillés en annexe ([annexe 2.2](#)).

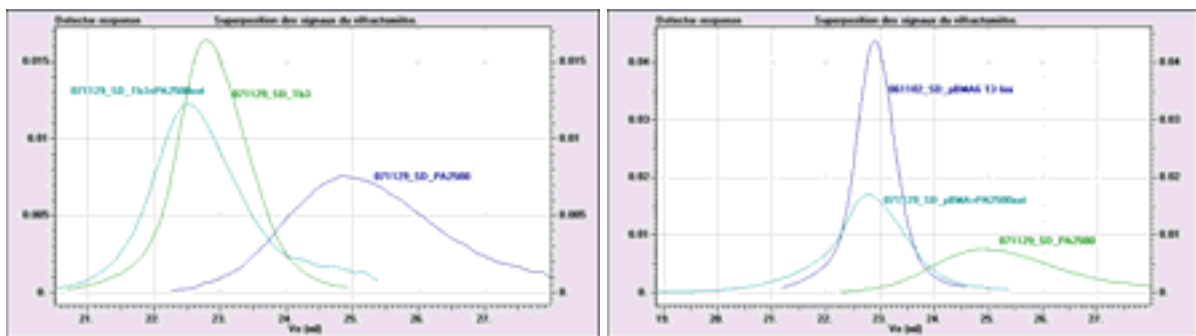


Figure 205 : Courbes de GPC des copolymères $T^{25/50/25}$ et $M^{0\%}$, seul et extrudé dans le THF.

Un exemple de mélange est fourni à la Figure 205. Les pics d'élution sont symétriques à l'exception du mélange qui doit être la somme de 3 constituants. Le pic du mélange extrudé à une trainée à la hauteur des faibles masses du PA, mais elle ne peut pas être analysée comme un pic pour en extraire la quantité de PA libre. De plus, des problèmes de reproductibilité sont inhérents au protocole expérimental (voir passage du changement de solvant en annexe 2.2).

Cette analyse GPC avec du TFAA fournis des résultats correctes et logiques mais qui sont difficilement analysables pour en extraire les quantités des constituants désirées. Ne trouvant pas de méthode pour quantifier directement le copolymère greffé, nous avons décidé d'estimer uniquement la quantité de PA libre et greffé par dosage des amines des PA libres.

6.5. Annexe V : Influence de la polymolécularité : mélange PBMA monobloc + PA2,5k

Le but de cette étude est de comprendre l'influence de la polymolécularité du squelette sur la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges avec le PA.

6.5.1. Présentation des copolymères et premières observations

Pour cette étude, trois copolymères monoblocs de PBMA avec la même quantité d'espèces réactives par chaîne sont utilisés. Ces copolymères ont été synthétisés par des voies différentes (radicalaire conventionnelle, ATRP et AGET-ATRP) ce qui permet d'avoir des polymolécularités différentes comme résumées au Tableau 40.

Noms des polymères	Masses molaires ¹			Concentration en acide ² (en % molaire)	% acides adjacents ³	Rapport COOH/NH ₂ pour un mélange 70/30 PBMA/PA
	Mn	Mw	Ip			
M _{58k} ^{10%,Ip=1,1}	58300	66300	1,13	10%	1,0%	4
M _{42k} ^{10%,Ip=1,7}	42000	74100	1,76	10%	1,0%	4
M _{103k} ^{10%,Ip=2,3}	103000	240000	2,33	10%	1,0%	4

Tableau 40 : Caractéristiques des copolymères monoblocs avec des polymolécularités différentes. ¹Masses molaires mesurées par GPC avec étalonnage universel. ²Quantité de MA initialement introduite lors de la synthèse. ³Calculé à partir d'une distribution statistique.

La polymolécularité de ces copolymères varie de 1,1 à 2 et les masses molaires de 42 à 110kg/mol.

Les mélanges de ces copolymères avec 30% de PA2,5k sont effectués en extrudeuse dans les conditions définies au chapitre 4 (220°C, 15min, 200tr/min, sous N₂).

La charge et le couple de l'extrudeuse augmentent fortement pour ces trois mélanges lors du mélangeage, ce qui traduit un greffage du PA sur les squelettes. La charge du mélange avec le copolymère M_{103k}^{10%,Ip=2,3} est la plus élevée, même si l'augmentation relative est la même que pour les autres.

Les joncs en sortie d'extrudeuse sont tous transparents ce qui nous informe sur la taille des domaines de PA : <100nm.

Le dosage des chaînes de PA libres n'a été effectué que sur le mélange avec le copolymère M_{58k}^{10%,Ip=1,1}. Pour ce mélange, 90% des chaînes de PA introduites initialement ont été greffées sur le squelette.

6.5.2. Morphologie par TEM

Les morphologies des mélanges sont observées par TEM en sortie d'extrudeuse, après recuit 1h à 235° et après un recuit 24h à 235°C et sont présentées à la Figure 206.

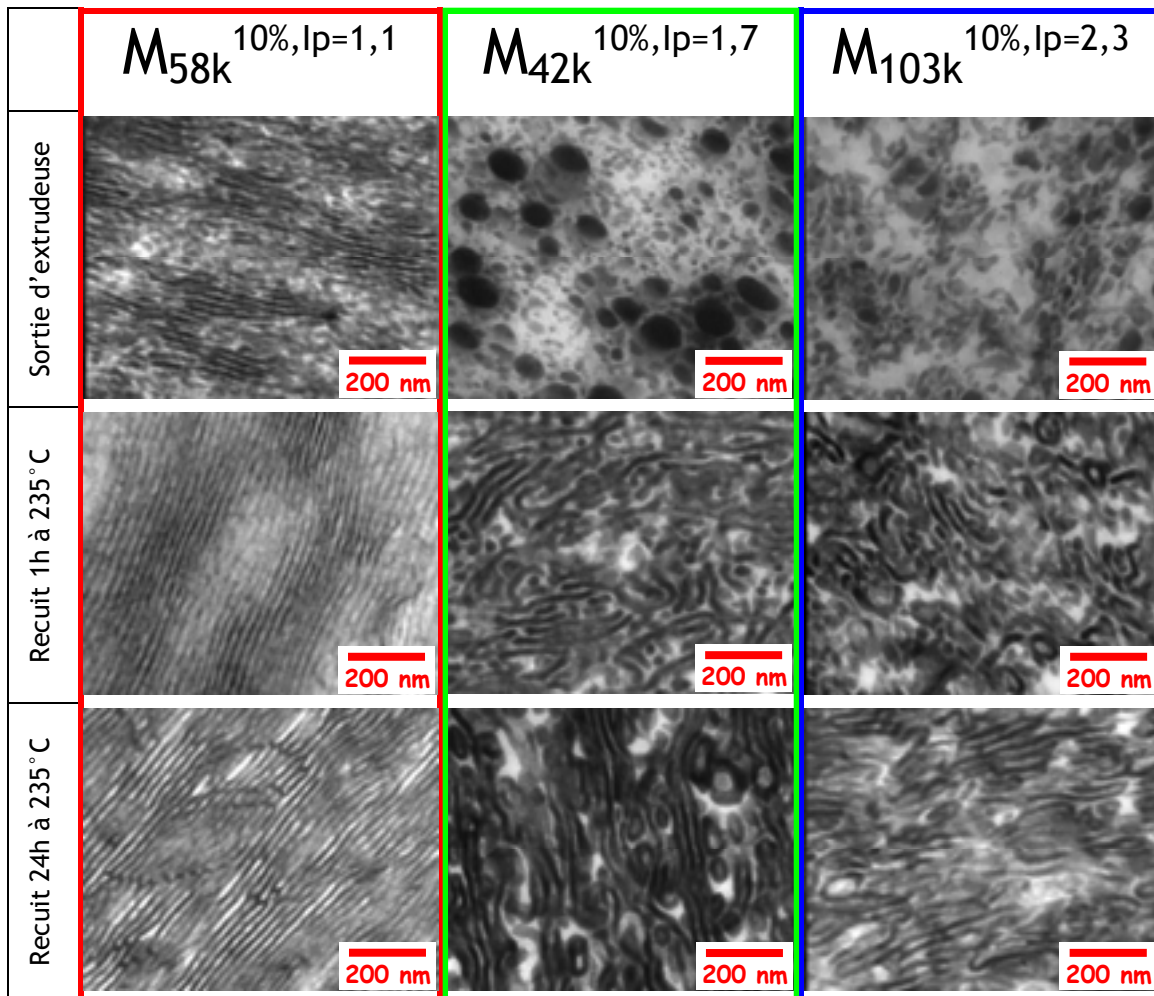


Figure 206 : Images TEM des mélanges à base de monoblocs 10% et de PA2,5k en sortie d'extrudeuse, après 1h de recuit à 235°C et après un recuit de 24h à 235°C. Marquage au PTA.

Le copolymère le moins polymoléculaire s'organise très régulièrement en lamelle sur des grande distance ($> \mu\text{m}$). Lorsque la polymolécularité augmente, la taille des domaines lamellaires est fortement réduite et le mélange ne conserve plus qu'une structuration lamellaire locale (3 à 4 couches). Les deux copolymères les plus polymoléculaires ($M_{42k}^{10\%;lp=1,7}$ et $M_{103k}^{10\%;lp=2,3}$) évolue pendant le recuit d'abord vers une structure cylindrique puis au bout de 24h vers une structure localement lamellaire. La polymolécularité du squelette apporte donc un désordre dans la structuration du copolymère greffé.

6.5.3. Propriétés mécaniques : DMA

Le module élastique et la $\tan(\Delta)$ de ces mélanges avant et après recuit sont présentés en fonction de la température à la Figure 121.

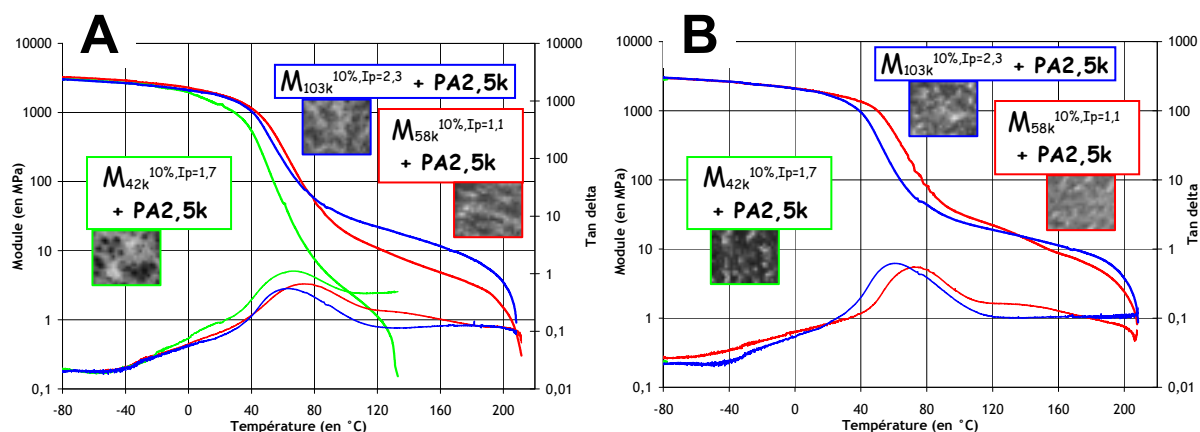


Figure 207 : DMA des mélanges monoblocs 10% et PA2,5k en sortie d'extrudeuse (A) et après recuit 24h à 235°C (B).

En sortie d'extrudeuse, seul le $M_{42k}^{10\% ; Ip=1,7}$ avec la masse molaire la plus faible ne possède pas de plateau caoutchoutique jusqu'à 210°C. Le copolymères $M_{103k}^{10\% ; Ip=2,3}$ possède un module élastique le plus élevé à 150°C que le copolymère moins polymoléculaire et de masse molaire plus faible. Après recuit, les trois copolymères ont possèdent un plateau caoutchoutique jusqu'à 210°C, le module le plus faible étant celui du mélange avec le squelette avec masse molaire la plus faible. L'effet de la polymolécularité sur les propriétés mécaniques n'est pas observable sur ces trois copolymères car leurs masses molaires sont trop différentes. Ainsi en DMA les différences observées sont principalement due aux masses molaires du squelette.

6.5.4. Conclusions

La polymolécularité du squelette modifie fortement la morphologie des mélanges avec le PA et introduit un désordre dans la structuration du copolymère greffé. Cependant l'effet sur les propriétés mécaniques n'a pu être observé car l'effet de la différence de masses molaire de nos copolymères l'emportant fortement sur celui de la polymolécularité.

6.6. Annexe VI : transparence et diffusion des matériaux

La transparence ou non du matériau nous renseigne sur la taille des domaines de PA dans le mélange. En effet, une dispersion d'un polymère dans une matrice d'indice optique différent va diffuser la lumière si la taille des domaines est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible. Ce matériau sera donc macroscopiquement opaque à la lumière visible. Au contraire, si la taille caractéristique de la dispersion est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière visible, alors il n'y aura pas de diffusion, la lumière peut traverser le matériau sans interactions. Le matériau apparaîtra donc transparent.

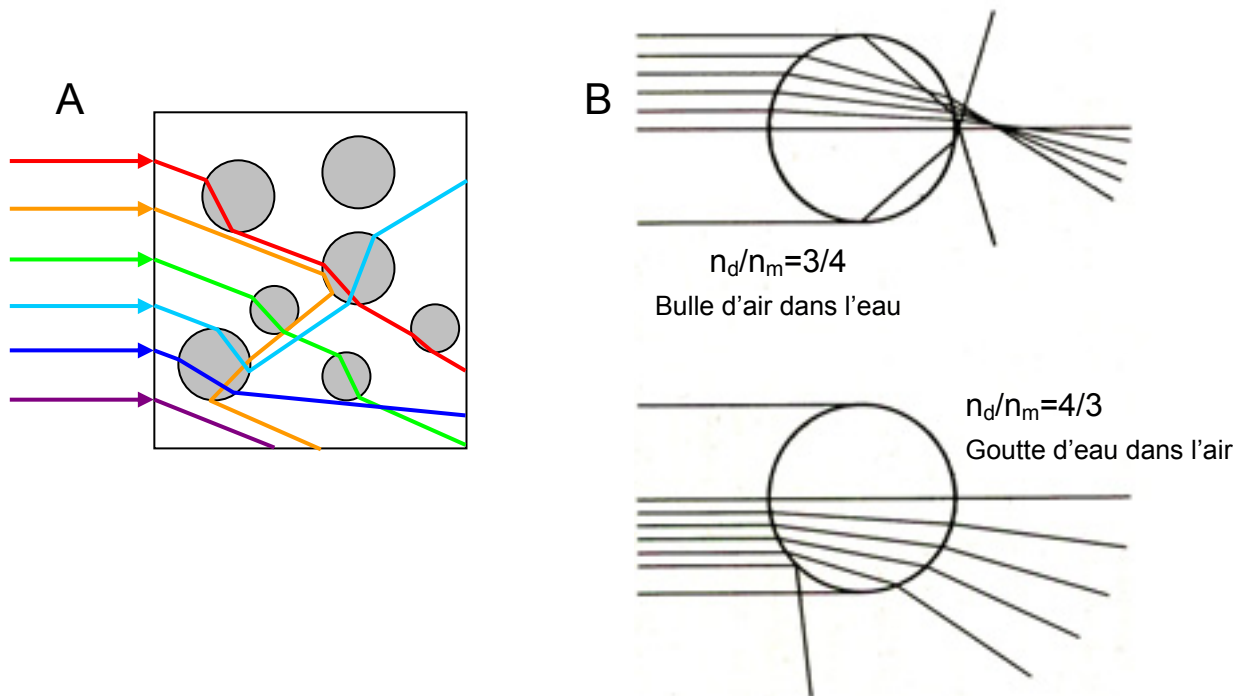


Figure 208 : Exemple de diffusion A. d'un faisceau polychromatique à travers une émulsion et B. d'un faisceau monochromatique à travers une sphère d'indice optique différent.

Sur nos mélanges, on remarque que le mélange non réactif (avec $M^{0\%}$) est très opaque, puis ensuite, plus le squelette est réactif, et plus le mélange extrudé est transparent. Donc, inversement, moins le squelette est réactif, plus les domaines de PA sont gros. Après recuit, tous les mélanges avec des copolymères possédant des MA sont transparent. Il y a donc réduction de la taille des domaines de PA au cours du recuit, accompagnée probablement d'un avancement de la réaction de greffage.

Polymère	PABu	PBMA	PMMA	PA6	PA cristallin	PA amorphe	PS

Indice de réfraction	1,4631-1,466	1,483	1,4893-1,49	1,53	1,51	1,588	1,59-1,592
----------------------	--------------	-------	-------------	------	------	-------	------------

Tableau 41 : Indice optique de réfraction des polymères utilisés dans cette étude.

- Adaptation d'indices des S-ABu-S
- Cristallisation du PA dans les domaines et transparence.

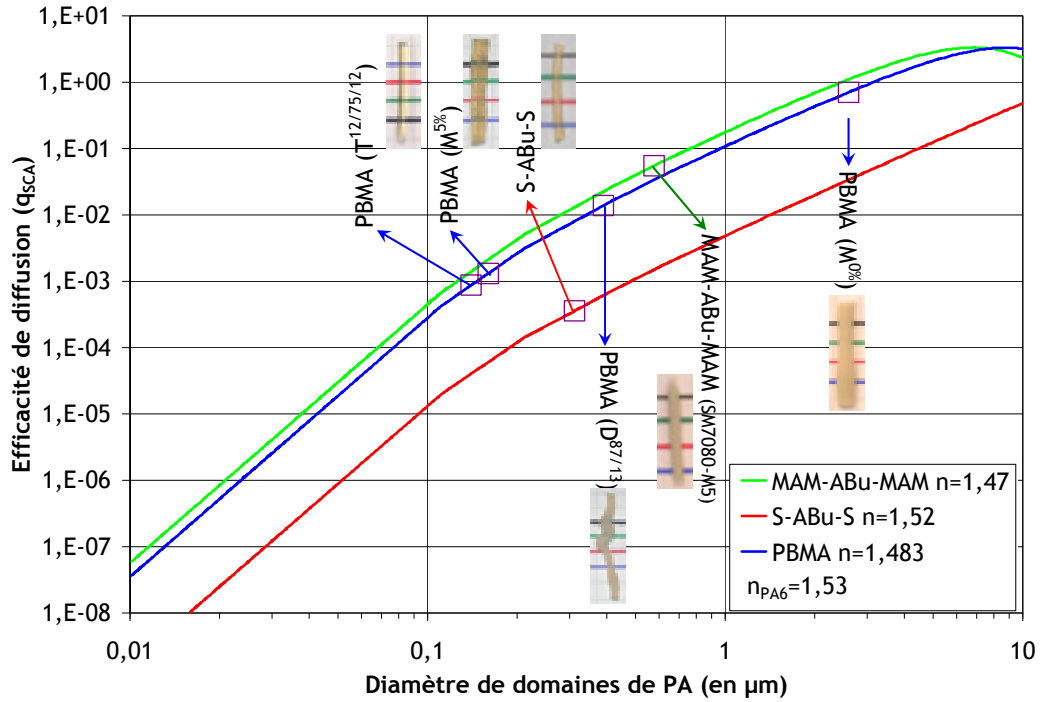
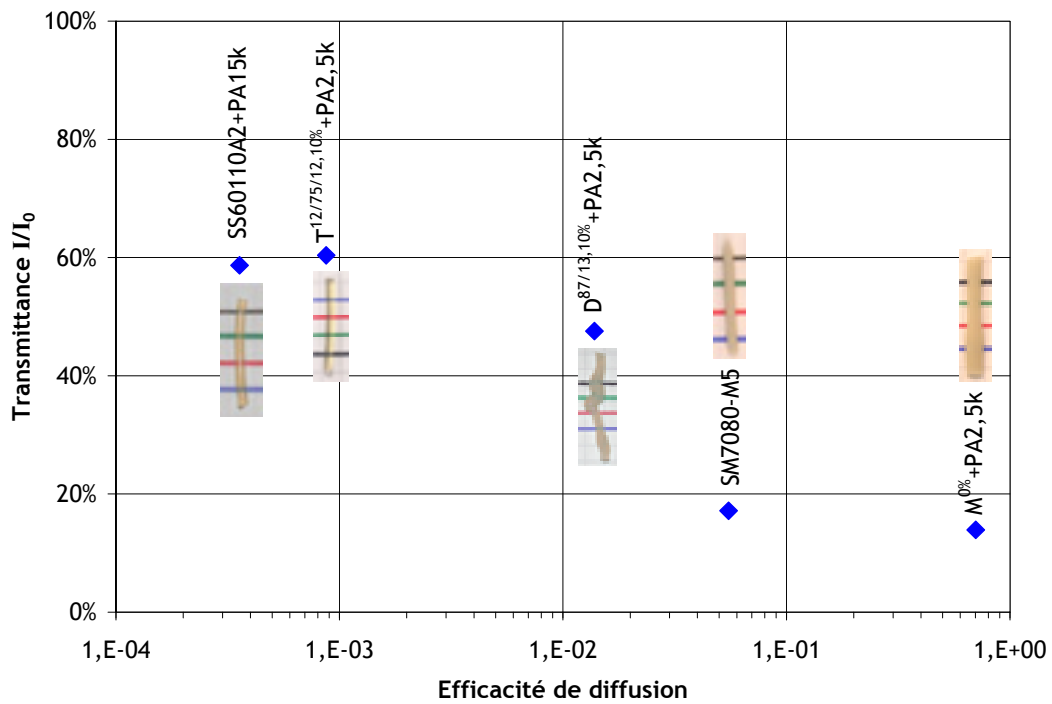


Figure 209 : Efficacité de diffusion des dispersions de PA en fonction du diamètre des domaines de PA.



6.7. Annexe VII : Propriétés des copolymères de PBMA

6.7.1. Extrusion des copolymères

Les copolymères synthétisés par ATRP sont extrudés à 200°C pendant 6min pour obtenir un jonc cylindrique homogène sur lequel on peut mesurer des propriétés macroscopiques : transparence, mécanique...

Copolymères	Extrudés				Copolymères	Extrudés			
	Seu					Seu			
$M_{86k}^{0\%;lp=1,08}$					$D_{87k}^{60/40,10\%}$				
$M_{72k}^{2,5\%;lp=1,12}$					$D_{47k}^{87/13,10\%}$				
$M_{76k}^{5\%;lp=1,07}$					$T_{71k}^{12/75/12,10\%}$				
$M_{58k}^{10\%;lp=1,14}$					$T_{73k}^{35/30/35,5\%}$				
$D_{63k}^{50/50,10\%}$					$T_{74k}^{25/50/25,10\%}$				

Figure 210 : Aspect visuel des joncs des copolymères après extrusion.

L'ensemble des joncs (Figure 210) sont transparents, certains possèdent quelques bulles en sortie d'extrudeuse. Le $D_{47k}^{87/13,10\%}$ est légèrement teinté jaune.

6.7.2. Propriétés mécaniques des copolymères après extrusion.

Les propriétés mécaniques des copolymères de PBMA extrudé sont présentés à la Figure 211.

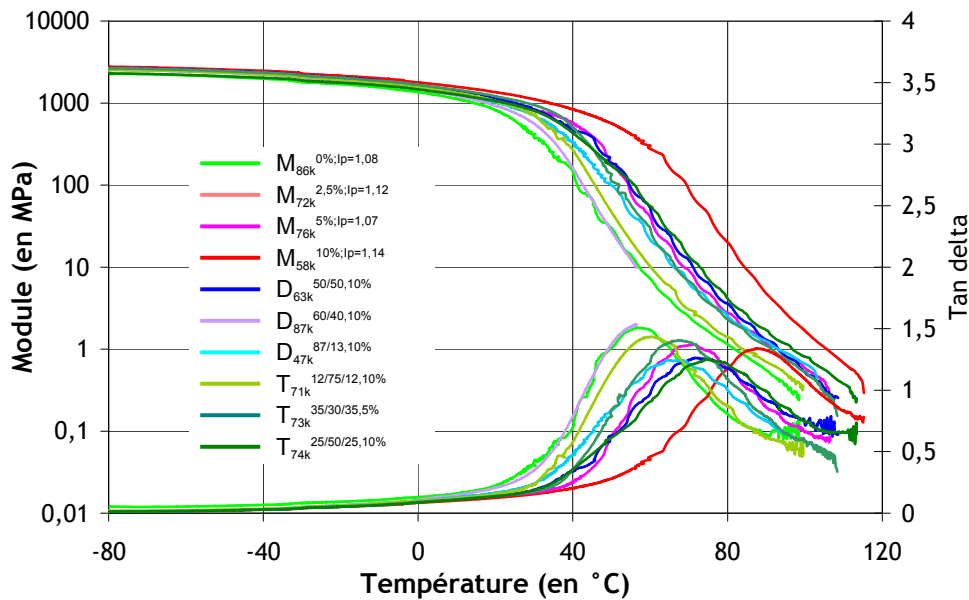


Figure 211 : Courbes de DMA des copolymères PBMA extrudés.

Les propriétés mécaniques des copolymères de PBMA sont très similaires, avec un module élastique autour de 2000MPa dans leur état vitreux à basse température et la T_g vers 60°C marqué par la chute du module et l'écoulement du matériau.

Cependant la T_g , prise au maximum de la tangente delta se décale vers les hautes température pour les copolymères les plus riche en acide méthacrylique. La Figure 212 présente plus précisément les T_g en fonction de la concentration en acide dans les copolymères.

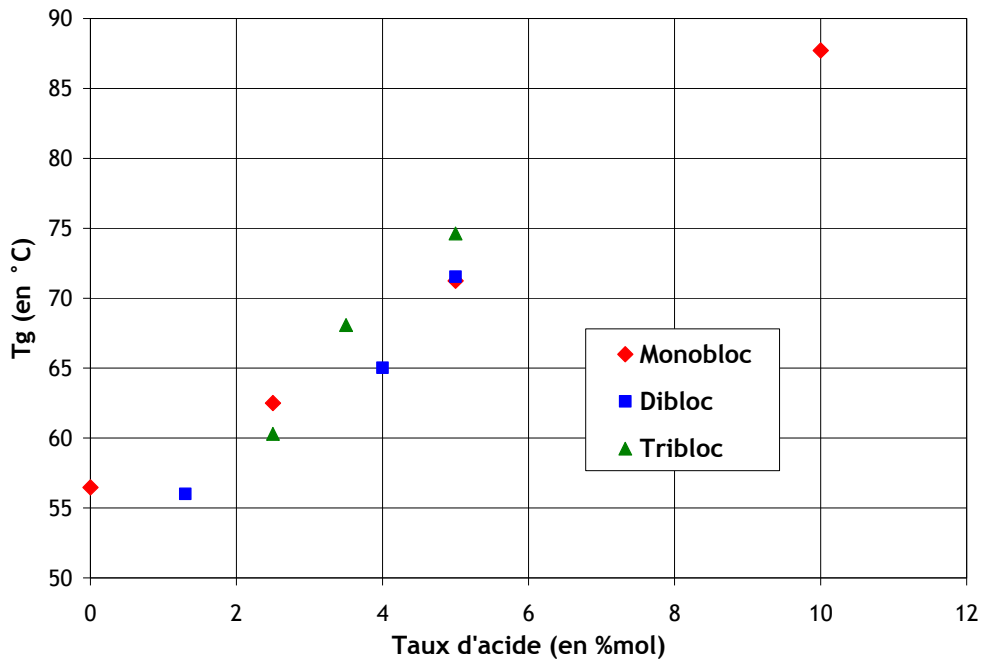


Figure 212 : Évolution de la T_g (maximum de la tangente delta) en fonction de la quantité d'acide méthacrylique dans les copolymères.

La Tg des copolymères de PBAM et de MA évolue linéairement avec la quantité de MA contenue dans le copolymère (Figure 212). La distribution des monomères d'acide méthacrylique statistiquement sur la chaîne (monobloc) ou localisée dans un bloc réactif (dibloc et tribloc) n'a pas d'influence sur la Tg. Ceci prouve que les copolymères à bloc ne sont pas structurés et que la Tg suit une loi linéaire pour les trois architectures étudiées.

6.8. Annexe VIII : Protocoles expérimentaux et analyses des synthèses de polymères (chapitre 3)

6.8.1. Méthacrylate de 1-éthoxyéthyle (EEMA)

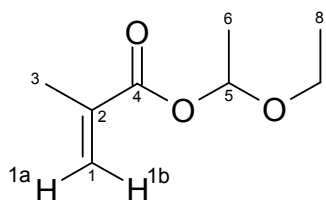
6.8.1.1. Protocole expérimental

Dans un ballon tricol de 100ml surmonté d'un réfrigèrent, d'un thermomètre et sous courant d'azote, l'acide méthacrylique (25,82g, 0,3mol) et l'éthyle vinyle éther (EVE, 43,26g, 0,6mol) sont introduits. Le mélange est agité pendant 15 min pour bien homogénéiser le milieu, puis l'acide orthophosphorique (70mg, 0,006 mol) est introduit. On effectue un suivi de l'avancement de la réaction par IR, en étudiant la disparition du pic de l'acide ($C=O_{(MA)}$ à 1696cm^{-1}) et l'augmentation du pic de l'ester ($C=O_{(EEMA)}$ à 1711cm^{-1}) Au bout de 48h, la quasi-totalité du MA a été consommée, la réaction est donc arrêtée. Le mélange réactionnel est passé sur une colonne d'alumine activée basique (200g d' Al_2O_3) pour éliminer les acides résiduels (MA et H_3PO_4). L'excès d'EVE est éliminé par évaporation sous vide. Le produit (40,2 g, $\rho=70\%$) est obtenu sous la forme d'un liquide jaune pale avec une forte odeur de radis. Il est analysé par RMN, GC/MS et IR pour vérifier sa pureté.

6.8.1.2. Analyse

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN ^1H : δ (ppm) = 6,12 (1H, s, H_{1a}) ; 5,97 (1H, q, $J = 5,2$ Hz, H_5) ; 5,56 (1H, s, H_{1b}) ; 3,61 (2H, ddq, $J = 68$ & $7,1$ Hz, H_7) ; 1,92 (3H, s, H_3) ; 1,41 (3H, d, $J = 5,2$ Hz, H_6) ; 1,19 (3H, t, $J = 7,1$ Hz, H_8). (20070126-10-1)

RMN ^{13}C : δ (ppm) = 166,8 (s, C_4) ; 136,2 (s, C_2) ; 125,7 (s, C_1) ; 96,6 (s, C_5) ; 64,6 (s, C_7) ; 20,8 (s, C_3) ; 18,1 (s, C_6) ; 14,9 (s, C_8).

IR : ν (cm^{-1}) = 2983 ; 1711 ; 1637 ; 1616 ; 1452 ; 1385 ; 1320 ; 1298 ; 1221 ; 1203 ; 1173 ; 1134 ; 1037 ; 947 ; 850 ; 763.

SM : (ES+, AcOEt) : $m/z = 159,3$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

6.8.2. Analyse des prélèvements : RMN et GPC

Les prélèvements du milieu réactionnel effectués durant la synthèse (environ 2g) sont divisés en deux pour être analysés par RMN et GPC. Une première partie des prélèvements de 30mg est diluée dans 0,5 ml de CDCl_3 pour être analysé par RMN et y déterminer la conversion du système. Le reste du prélèvement est filtré sur de l'alumine (30 g), le tout est rincé avec le solvant de synthèse. Puis la solution obtenue est évaporée sous vide (70°C , 5mbar). Le polymère qui précipite au fond du ballon est analysé par GPC dans le THF.

6.8.3. Poly(BMA) par radicalaire classique :

6.8.3.1. Protocole expérimentale : $M_{115k}^{0\%,lp=1,9}$

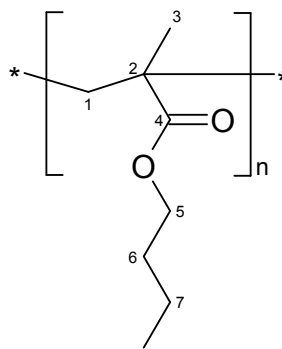
Dans un ballon tricol de 100ml muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un courant d'azote, on effectue 3 cycles vide/azote, pour éliminer toutes traces d'eau et d'oxygène. Ensuite, on introduit le méthacrylate de butyle (30,2g, 210mmol) et le toluène (30g), puis le système est dégazé avec un bullage d'azote sous agitation pendant que la température est portée à 70°C (environ 10min). Une fois la température stabilisée, on ajoute l'AIBN (70mg, 0,42mmol ; 0,2mol%) dans du toluène (2g). La polymérisation est conduite pendant 2h à 70°C sous agitation et sous flux d'azote. On effectue régulièrement des prélèvements de 1ml qui sont précipités dans un grand excès de MeOH et séchés 48h sous vide à 60°C . Puis les polymères récupérés sont analysés par GPC pour connaître la masse molaire du système. Au bout de 2h, la réaction est arrêtée par trempe du ballon dans un bain de glace et l'ensemble du ballon est précipité dans 500ml de MeOH. Le polymère précipite sous forme de petites gouttes blanches qui coagulent en une grosse masse. Le solvant est légèrement trouble après l'ajout du milieu réactionnel, le tout est donc laissé 15 min sous agitation jusqu'à ce que le milieu devienne transparent. Le polymère est récupéré par filtration, puis séché au dessiccateur à 70°C sous vide pendant 24h.

Une fois sec, le polymère est pressé pour obtenir une galette transparente (15,4g, $\rho=15,4/30,17=51\%$), puis analysé par RMN, IR et GPC pour connaître sa composition et sa distribution de masse molaire.

6.8.3.2. Analyse du $M_{115k}^{0\%,lp=1,9}$:

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 3,88 (2H, s, H_5) ; 1,93 & 1,84 & 1,74 (2H, 3s, H_1) ; 1,54 (2H, s, H_6) ; 1,34 (2H, s, H_7) ; 0,96 & 0,88 & 0,80 (6H, t, H_3 & H_8). (20060227-40-1)

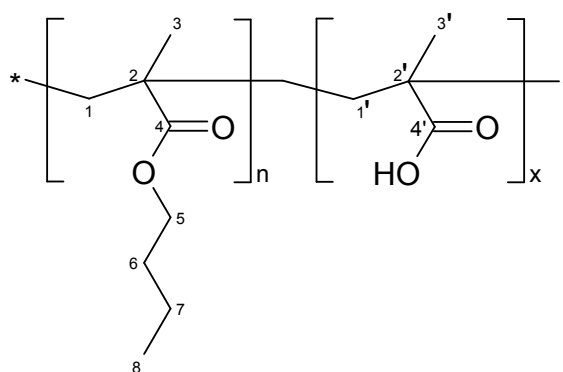
6.8.3.3. *Protocole expérimentale* : $M_{103k}^{10\%,lp=2,3}$

Pour la synthèse des copolymères avec 10% de MA ou de EEMA, le protocole est le même mais on utilise une concentration plus faible en monomères : 30wt% en masse et la cyclohexanone²²⁷ comme solvant. Pour les monomères, au lieu d'ajouter initialement dans le ballon uniquement du BMA, on ajoute un mélange de 90% de BMA et 10% de MA ou de EEMA. Les analyses RMN de ces copolymères sont différentes et détaillées ci-dessous.

6.8.3.4. *Analyse du* $M_{103k}^{10\%,lp=2,3}$

Formule brute : $C_8H_{14}O_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 3,96 (2H, s, H_5) ; 1,83 (2H, s, H_1 & $H_{1'}$) ; 1,63 (2H, s, H_6) ; 1,42 (2H, s, H_7) ; 1,04 & 0,96 & 0,88 (6H, t, H_3 & $H_{3'}$ & H_8). (20060221-10-1)

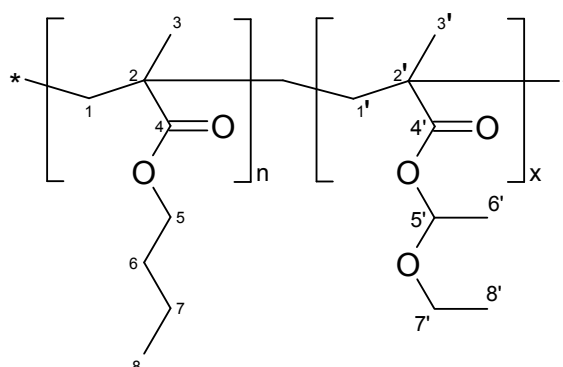
6.8.3.5. *Protocole expérimentale* : $M_{91k}^{10\%,lp=1,8}$

Pour la synthèse des copolymères avec 10% de MA ou de EEMA, le protocole est le même mais on utilise une concentration plus faible en monomères : 30wt% en masse et la cyclohexanone²²⁸ comme solvant. Pour les monomères, au lieu d'ajouter initialement dans le ballon uniquement du BMA, on ajoute un mélange de 90% de BMA et 10% de MA ou de EEMA. Les analyses RMN de ces copolymères sont différentes et détaillées ci-dessous.

6.8.3.6. *Analyse du* $M_{91k}^{10\%,lp=1,8}$:

Formule brute : $C_8H_{14}O_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 5,68 (1H', s, $\text{H}_{5'}$); 3,93 (2H, s, H_5) ; 3,80 (1H', s, $\text{H}_{7'}$); 3,55 (1H', s, H_7); 1,90 & 1,80 (2H+2H', d, H_1 & $\text{H}_{1'}$); 1,61 (2H, s, H_6) ; 1,38 (2H+3H', s, H_7 & $\text{H}_{6'}$) ; 1,20 (3H', s, $\text{H}_{8'}$) ; 1,02 & 0,94 & 0,86 (6H+3H', t, H_3 & H_3 & H_8). (20060406-10-1)

6.8.4. Monobloc non réactif par ATRP : $M_{17k}^{0\%}; \text{lp}=1,4$

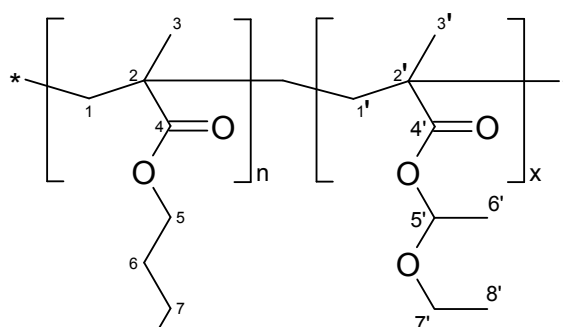
6.8.4.1. Protocole expérimental

Le milieu de polymérisation est constitué d'un réacteur double enveloppe de 250 ml, munit d'un agitateur, d'une sonde de température, d'une sonde NIR relié à un spectromètre IR, thermostaté par un circuit d'huile et maintenu sous atmosphère d'azote (surpression de 0,5bar). Le BMA (30 g ; 0,21 mol ; 278 éq), la PMDETA (0,39 g ; 2,25 mmol ; 3 éq) et le toluène (60g) sont introduits dans le réacteur, le tout est homogénéisé et le système est purgé par 3 cycles vide/azote. Le CuCl (74 mg ; 0,75 mmol ; 1 éq) fraîchement broyé dans du toluène est ajouté au milieu, puis le système est porté à 50°C sous agitation, pour former le complexe Cu(PMDETA) et solubiliser le Cu^I . Puis au temps $t=0$ du suivi cinétique, l'amorceur, méthyle-2-bromopropionate (125 mg ; 0,75 mmol ; 1 éq), est introduit en solution dans du toluène (2g). La réaction est suivi par NIR en effectuant un spectre ($12000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) toutes les 10min. Des prélèvements sont effectués toutes les heures, pour déterminer la conversion par RMN et la masse molaire du polymère formé par GPC. Au bout de 5h20, lorsque la conversion souhaitée (72% mesurée par NIR) est atteinte, la réaction est arrêté en transférant le contenu du réacteur dans un flacon placé dans un bain de glace. La solution est ensuite passée sur une colonne d'alumine pour éliminer le catalyseur et son ligand. Puis le polymère est précipité dans un large excès de MeOH (800 ml). Le polymère (6,37 g ; $\rho=44,2\%$) se présente sous la forme d'une mousse blanche après séchage sous vide à 80°C pendant 24h. Après pressage à 60°C, on obtient une galette transparente et cassante.

6.8.4.2. Analyse du $M_{17k}^{0\%}; \text{lp}=1,4$

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 5,68 (1H', s, $\text{H}_{5'}$); 3,93 (2H, s, H_5) ; 3,80 (1H', s, $\text{H}_{7'}$); 3,55 (1H', s, H_7); 1,90 & 1,80 (2H+2H', d, H_1 & $\text{H}_{1'}$); 1,61 (2H, s, H_6) ; 1,38 (2H+3H', s, H_7 & $\text{H}_{6'}$) ; 1,20 (3H', s, $\text{H}_{8'}$) ; 1,02 & 0,94 & 0,86 (6H+3H', t, H_3 & H_3 & H_8). (20060406-10-1)

6.8.5. Monoblocs réactifs par ATRP : $M_{nk}^{x\%}$

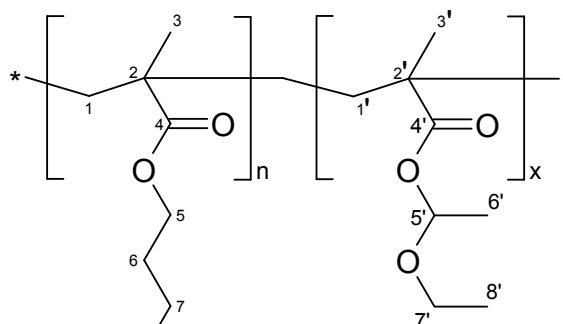
6.8.5.1. Protocole expérimental : synthèse des copolymères $M_{nk}^{x\%}$

Pour la synthèse de ces trois copolymères monoblocs, le protocole est le même que pour la synthèse des homopolymères de PBMA, mais au lieu d'ajouter un seul monomère au début, on ajoute un mélange de monomères dans les proportions souhaitées (BMA/EEMA=90/10 pour un copolymère fini avec 10% d'acide). De plus, lors de ces synthèses de copolymère avec du EEMA, on ajoute 0,2 équivalent de $CuCl_2$ (désactivateur) pour réduire les terminaisons par recombinaison des radicaux juste après l'amorçage.

6.8.5.2. Analyse du $M_{nk}^{x\%}$

Formule brute : $C_8H_{14}O_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 5,68 (1H', s, $H_{5'}$); 3,93 (2H, s, H_5) ; 3,80 (1H', s, $H_{7'}$); 3,55 (1H', s, $H_{7'}$); 1,90 & 1,80 (2H+2H', d, H_1 & $H_{1'}$); 1,61 (2H, s, H_6) ; 1,38 (2H+3H', s, H_7 & H_6') ; 1,20 (3H', s, H_8') ; 1,02 & 0,94 & 0,86 (6H+3H', t, H_3 & H_3' & H_8). (20060406-10-1)

6.8.6. Diblocs

6.8.6.1. Mode Opérateur : Dibloc50/50

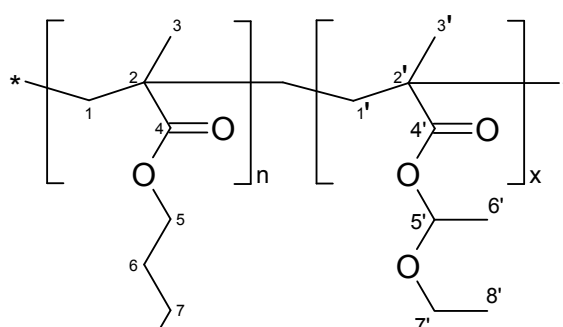
Le mode opératoire du 1^{er} bloc est le même que pour les monoblocs (50°C, 30wt% dans l'anisole, $M_{th}(\text{dibloc})=60000\text{g/mol}$, $[BMA]/[EEMA]/[EtBrIB]/[Cu^+]/[Cu^{2+}]/[PMDETA] = 310/0/1/1/0/2$) sauf que quand la conversion de ce premier bloc atteint la valeur calculée pour une masse molaire de 30000g/mol (c'est-à-dire 45% avec les données de cette synthèse), on ajoute simplement les monomères de EEMA dans le réacteur pour débuter le second bloc. Pour limiter les réactions de terminaison et garder une concentration de monomères suffisante en solution, on n'ajoute pas uniquement le monomère d'acide protégé, mais un mélange de BMA et d'EEMA pour arriver à la composition souhaitée dans le réacteur (10mol% d'EEMA pour le second bloc ; $[BMA]/[EEMA]/[\text{bloc1}]/[Cu^+]/[Cu^{2+}]/[PMDETA]=224/34/1/1/0/2$). Ainsi les chaînes de polymères continuent de croître en incorporant des monomères d'EEMA de manière

statistique car les réactivités des deux monomères EEMA et BMA sont très proche. Finalement la réaction est arrêtée quand la conversion du second bloc atteint 40% (soit une masse molaire de 30000g/mol pour le deuxième bloc, environ 15h de réaction au total) en ouvrant le réacteur pour oxyder le catalyseur (Cu^+) avec l'oxygène de l'air. Le mélange est dilué dans l'anisole puis purifié sur une colonne de gel de silice pour éliminer le cuivre et ses ligands. Le tout est ensuite concentré sous pression réduite et précipité dans un large excès de méthanol froid. Le polymère est ensuite récupéré par filtration puis séché sous vide à 80°C . On récupère environ 31,1g d'un polymère sous forme de mousse blanche qui devient transparent après pressage. Le matériau est caractérisé par RMN et GPC.

6.8.6.2. Analyse du $D_{63k}^{50/50,10\%}$

Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 5,68 (1H', s, $\text{H}_{5'}$); 3,93 (2H, s, H_5) ; 3,80 (1H', s, $\text{H}_{7'}$); 3,55 (1H', s, $\text{H}_{7'}$); 1,90 & 1,80 (2H+2H', d, H_1 & $\text{H}_{1'}$); 1,61 (2H, s, H_6) ; 1,38 (2H+3H', s, H_7 & H_6) ; 1,20 (3H', s, H_8) ; 1,02 & 0,94 & 0,86 (6H+3H', t, H_3 & H_3 & H_8). (20060406-10-1)

6.8.7. Amorceur difonctionnel

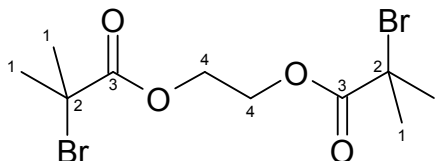
6.8.7.1. Protocole expérimental

L'éthylène glycol (0,5g ; 8.1mmol), la triéthylamine (2,038g ; 20mmol) et le THF (anhydre par distillation, 30ml) sont introduits dans un ballon de 100ml dégazé (3x vide/azote) et maintenu sous courant d'azote. Le mélange est ensuite placé dans un bain de glace pour être refroidi vers 0°C . Le bromure de bromoisobutyryl (4,630g ; 20mmol) est ensuite introduit lentement à 0°C . Le mélange est agité durant le lent retour à température ambiante puis pendant 24h. Pour faciliter la réaction, on travail avec un large excès de bromure d'acyle. La solution est ensuite filtrée pour retirer le bromure de triéthylammonium formé puis le solvant est éliminé sous vide. Le produit est ensuite replit dans 20ml de dichlorométhane et lavé trois fois avec une solution de NaHCO_3 saturée. La solution est ensuite séchée sur MgSO_4 et le dichlorométhane est éliminé sous vide. Le produit brut obtenu est purifié sur une colonne de gel de silice avec comme éluant un mélange hexane–dichlorométhane (1:1) ($R_f=1/3$). On obtient un produit (1,91g ; $\rho=76\%$) sous la forme de cristaux jaune pale.

6.8.7.2. Analyse du amorceur dif

Formule brute : $C_{10}H_{16}O_4Br_2$

Masse moléculaire : 360,04 g/mol



RMN 1H : δ (ppm) = 4,37 (4H, s, H_4) ; 1,87 (12H, s, H_1) (20070109-10-1).

RMN ^{13}C : δ (ppm) = 171,4 (s, C_3) ; 63,2 (s, C_4) ; 55,3 (s, C_2) ; 30,7 (s, C_1).

IR : ν (cm^{-1}) = 3460 ; 3005 ; 2977 ; 2932 ; 1740 ; 1631 ; 1464 ; 1389 ; 1372 ; 1268 ; 1155 ; 1108 ; 1048 ; 1010 ; 954 ; 882 ; 761 ; 646 ; 479.

SM : (ES+, AcOEt) : m/z = 195 [$C_6H_{10}O_2^{81}Br$] $^+$; 193 [$C_6H_{10}O_2^{79}Br$] $^+$; 151 [$C_4H_6O^{81}Br$] $^+$; 149 [$C_4H_6O^{79}Br$] $^+$; 123 [$C_3H_6^{81}Br$] $^+$; 121 [$C_3H_6^{79}Br$] $^+$; 113 [$C_6H_{10}O_2-H$] $^+$.

6.8.8. Triblocs

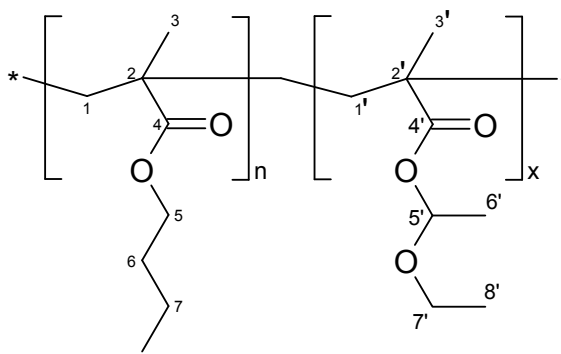
6.8.8.1. Mode opératoire :

Le protocole expérimental est le même que pour les copolymères diblocs. C'est-à-dire en une étape avec l'amorceur difonctionnel synthétisé au paragraphe précédent au lieu de l'EtBrIB.

6.8.8.2. Analyse du $T_{71k}^{12/75/12,10\%}$

Formule brute : $C_8H_{14}O_3$

Masse moléculaire : 158,2 g/mol



RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 5,68 (1H', s, H_5) ; 3,93 (2H, s, H_5) ; 3,80 (1H', s, H_7) ; 3,55 (1H', s, H_7) ; 1,90 & 1,80 (2H+2H', d, H_1 & H_1') ; 1,61 (2H, s, H_6) ; 1,38 (2H+3H', s, H_7 & H_6) ; 1,20 (3H', s, H_8) ; 1,02 & 0,94 & 0,86 (6H+3H', t, H_3 & H_3 & H_8). (20060406-10-1)

Références

-
- ¹ Pernot H. These de l'UPMC, 2002.
- ² Freluche M. These de l'UPMC, 2005.
- ³ Hee-Young Choi, Doug-Youn Lee, Jun-Young Lee, Jung-Hyun Kim. Miscibility behavior of poly(n-butyl methacrylate) latex films containing alkali-soluble resin. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, 78 (3), 639-649.
- ⁴ Braunecker W A, Matyjaszewski K. controlled/living radical polymerization : Features, developments, and perspectives. *Prog Polyme Sci* 2007 ;32 :93-146.
- ⁵ Walling C. Free radicals in solution. New York : Wiley ; 1957.
- ⁶ Fernández-Monreal C, Martínez G, Sánchez-Chaves M, Madruga E L. Inter and intramolecular structure predictions in 2-hydroxyethyl methacrylate–tert-butyl acrylate copolymers obtained at high conversion. *Polymer* 2000 ; 41 (22) : 8155-8159.
- ⁷ Szwarc M. "Living" polymers. *Nature* 1956 ;176 :1168-9
- ⁸ Szwarc M, Levy M, Milkovich R. Polymerization initiated by electron transfert to monomer. A new method of formation of block copolymers. *J Am Chem Soc* 1956 ;78 :2656-7.
- ⁹ Szwarc M. Ions and ion pairs in organic reactions. New York : Wiley ;1972.
- ¹⁰ Ann-Christine Albertsson and Indra K.Varma. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications. *Biomacromolecules* 2003, 4, 1466-1486.
- ¹¹ Penczek S, Kubisa, P Matyjaszewski K. Cationic ring-opening polymerization.2. Synthetic applications. *Adv Polym Sci* 1985 ; 68(9) :1-298.
- ¹² Bengough W I, Flairservice W H. Effects of salts of metals on vinyl polymerization. I. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of cupric chloride. *Trans Faraday Soc* 1965 ;61 :1206
- ¹³ Greszta D, Mardare D, Matyjaszewski K. "Living" radical polymerization. 1. Possibilities and limitations. *Macromolecules* 1994 ;27 :638-644.
- ¹⁴ Matyjaszewski K. Lifetimes of Polystyrene Chains in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*; 1999; 32(26); 9051-9053.
- ¹⁵ Daikh B E, Finke R G. The persistent radical effect: a prototype example of extreme, 10^5 to 1, product selectivity in a free-radical reaction involving persistent .cntdot.Coll[macrocycle] and alkyl free radicals . *J Am Chem Soc* 1992 ; 114 :2938.
- ¹⁶ Fischer H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations . *Chem. Rev.* 2001; 101(12); 3581-3610.
- ¹⁷ Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process . *Macromolecules*; 1993; 26(11); 2987-2988.
- ¹⁸ Wayland B B, Poszmik G, Mukerjee S L, Fryd M. Living Radical Polymerization of Acrylates by Organocobalt Porphyrin Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*;1994; 116(17); 7943-7944.
- ¹⁹ Moad G, Rizzardo E, Solomon D H. Selectivity of the reaction of free radicals with styrene. *Macromolecules*; 1982; 15(3); 909-914.

- ²⁰ Benoit D, Grimaldi S, Robin S, Finet J P, Tordo P, Gnanou Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic α -Phosphonylated Nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.*;2000; 122(25); 5929-5939.
- ²¹ Chauvin F, Dufils P E, Gimes D, Guillaneuf Y, Marque S R A, Tordo P, Bertin D. Nitroxide-Mediated Polymerization: The Pivotal Role of the k_d Value of the Initiating Alkoxyamine and the Importance of the Experimental Conditions. *Macromolecules*; 2006; 39(16); 5238-5250.
- ²² Nicolas J, Dire C, Mueller L, Belleney J, Charleux B, Marque S R A, Bertin D, Magnet S, Couvreur L. Living Character of Polymer Chains Prepared via Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of a Small Amount of Styrene at Low Temperature. *Macromolecules*; 2006; 39(24); 8274-8282.
- ²³ Perrier S, Takolpuckdee P. Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005 ; 43(22), 5347-5393.
- ²⁴ Matyjaszewski K, Xia J. Atom Transfert Radical Polymerization. *Chem Rev* 2001 ;101 :2921-2990.
- ²⁵ Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J Am Chem Soc* 1995 ;117 :5614-5615.
- ²⁶ Vollhardt C P K, Schore N E. *Traité de chimie organique. De Boeck Université* 2004, 4ème édition.
- ²⁷ Kharasch M S, Mayo F R. The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds. I. The Addition of Hydrogen Bromide to Allyl Bromide. *J. Am. Chem. Soc.*; 1933; 55(6); 2468-2496.
- ²⁸ Grove D M, Van Koten G, Verschuuren A H M. New Homogeneous Catalysts in the Addition of Polyhalogenoalkanes to Olefins; Organonickel(II) Complexes $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{-o,o}\}\text{X}]$ (X = Cl, Br, I). *Journal of Molecular Catalysis*, Volume 45, Issue 2, 9 May 1988, Pages 169-174
- ²⁹ Sato K T J, Nagashima H. Activation of Polyhaloalkanes by Palladium catalyst. Facile addition of Polyalkanes to Olefins. *Chem. Lett.* 1981 ; 10 (8) : 1169-1170.
- ³⁰ Nagashima H, Wakamatsu H, Ozaki N, Ishii T, Watanabe M, Tajima T, Itoh K. Transition metal catalyzed radical cyclization: new preparative route to γ -lactams from allylic alcohols via the [3.3]-sigmatropic rearrangement of allylic trichloroacetimidates and the subsequent ruthenium-catalyzed cyclization of N-allyltrichloroacetamides. *J. Org. Chem.* 1992; 57(6) : 1682-1689.
- ³¹ Iqbal J, Bhatia B, Nayyar N K. Transition Metal-Promoted Free-Radical Reactions in Organic Synthesis: The Formation of Carbon-Carbon Bonds. *Chem. Rev.*; 1994; 94(2); 519-564.
- ³² Udding J H, Tuijth K C J M, van Zanden M N A, Hiemstra H, Speckamp W N. Transition Metal-Catalyzed, Chlorine-Transfer Radical Cyclizations of 2-(3-Alken-1-oxy)-2-Chloroacetates. Formal Total Synthesis of Avenaciolide and Isoavenaciolide. *J. Org. Chem.*; 1994; 59(8); 1993-2003.
- ³³ Patten T E and Matyjaszewski K. Atom Transfert radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Adv Mater* 1998 ;10(12) :901.
- ³⁴ Pintauer T, Matyjaszewski K. Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization. *Coordination Chem Reviews* 2005 ;249 :1155-1184.
- ³⁵ Virgil Percec, Bogdan Barboiu. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and $\text{Cu}(\text{bpy})\text{nCl}$. *Macromolecules*; 1995; 28(23); 7970-7972
- ³⁶ Duquesne E, Habimana J, Degee P, Dubois P. Nickel-Catalyzed Supported ATRP of Methyl Methacrylate Using Cross-Linked Polystyrene Triphenylphosphine as Ligand. *Macromolecules*; (Article); 2005; 38(24); 9999-10006.
- ³⁷ Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules*; 1995; 28(5); 1721-1723.

-
- ³⁸ Huang Z X, Zhang Y M, Li H, Luan Y H, Liu Y G. Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate catalyzed by ion exchange resin immobilized Co(II) hybrid catalyst. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2008 ; 46 (4) : 1416-1426.
- ³⁹ Sawamoto M, Kamigaito M. Controlled synthesis of functionalized polymers by transition-metal-mediated living radical polymerization. *Macromolecular Symposia* 2000 ; 161 (1) : 11-18.
- ⁴⁰ Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.*; (Review); 2001; 101(12); 3689-3746.
- ⁴¹ Matyjaszewski K, Davis K, Patten T E, Wei M L. Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene. *Tetrahedron* 1997 ; 53 (45) : 15321-15329.
- ⁴² Nishikawa T, Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M. Evidence for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Effects of Protic and Radical Compounds and Reinitiation from the Recovered Polymers. *Macromolecules*; (Article); 1997; 30(8); 2244-2248.
- ⁴³ Wang A R, Zhu S. ESR Study on Diffusion-Controlled Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Macromolecules* 2002; 35(27) : 9926-9933.
- ⁴⁴ Haddleton D M, Crossman M C, Hunt K H, Topping C, Waterson C, Suddaby K G. Identifying the Nature of the Active Species in the Polymerization of Methacrylates: Inhibition of Methyl Methacrylate Homopolymerizations and Reactivity Ratios for Copolymerization of Methyl Methacrylate/n-Butyl Methacrylate in Classical Anionic, Alkylolithium/Trialkylaluminum-Initiated, Group Transfer Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Catalytic Chain Transfer, and Classical Free Radical Polymerization. *Macromolecules*; (Article); 1997; 30(14); 3992-3998.
- ⁴⁵ Matyjaszewski K. Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization). *Macromolecules*; (Article); 1998; 31(15); 4710-4717.
- ⁴⁶ Roos S G, Muller A H E, Matyjaszewski K. Copolymerization of n-Butyl Acrylate with Methyl Methacrylate and PMMA Macromonomers: Comparison of Reactivity Ratios in Conventional and Atom Transfer Radical Copolymerization. *Macromolecules*; (Article); 1999; 32(25); 8331-8335.
- ⁴⁷ Matyjaszewski, K. Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization). *Macromolecules*; (Article); 1998; 31(15); 4710-4717.
- ⁴⁸ Lutz, J.-F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. Stereoblock Copolymers and Tacticity Control in Controlled/Living Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*; (Article); 2003; 125(23); 6986-6993.
- ⁴⁹ Wang J S, Matyjaszewski K. "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules* 1995; 28 (22) : 7572-7573.
- ⁵⁰ Matyjaszewski K, Patten T E, Xia J. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* 1997; 119(4) : 674-680.
- ⁵¹ <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/02.html>
- ⁵² Compréhensive polymère science BOOK
- ⁵³ Fischer H. Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108(14); 3925-3927.
- ⁵⁴ Goto A, Fukuda T. Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 2004 ; 29 (4) : 329-385.
- ⁵⁵ Tang W, Fukuda T, Matyjaszewski K. Reevaluation of Persistent Radical Effect in NMP. *Macromolecules* 2006; 39(13) : 4332-4337.
- ⁵⁶ Jakubowski W, Matyjaszewski K. Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 2005; 38(10) : 4139-4146.
- ⁵⁷ Matyjaszewski K. Structure-Reactivity Correlation in Atom Transfert Radical Polymerization. *Macromol Symp* 2002 ;182 :209-224.
-

- ⁵⁸ Matyjaszewski K, Shipp DA, Wang JL, Grimaud T and Patten TE. Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 1998 ;31 :6836-6840.
- ⁵⁹ Matyjaszewski K, Coca S, Gaynor S G, Wei M, Woodworth B E. Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Macromolecules (Communication to the Editor)* 1997; 30(23) : 7348-7350.
- ⁶⁰ Rosen B M, Percec V. A density functional theory computational study of the role of ligand on the stability of CuI and CuII species associated with ATRP and SET-LRP. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2007 ; 45 (21): 4950-4964.
- ⁶¹ Braunecker W A, Pintauer T, Tsarevsky N V, Kickelbick G, Matyjaszewski K. Towards understanding monomer coordination in atom transfer radical polymerization: synthesis of [CuI(PMDTA)(π -M)][BPh₄] (M = methyl acrylate, styrene, 1-octene, and methyl methacrylate) and structural studies by FT-IR and ¹H NMR spectroscopy and X-ray crystallography. *J Organometallic Chem*, 2005 ; 690(4) : 916-924.
- ⁶² Haddleton D M, Clark A J, Crossman M C, Duncalf D J, Heming A M, Morsley S R, Shooter A J. Atom transfer radical polymerisation (ATRP) of methyl methacrylate in the presence of radical inhibitors. *Chem. Commun.* 1997 ; 1173–1174.
- ⁶³ Matyjaszewski K. Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties. *Prog Polym Sci* 2005 ;30 :858-875.
- ⁶⁴ Qin, S.; Saget, J.; Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Block, Statistical, and Gradient Copolymers from Octadecyl (Meth)acrylates Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*; (Article); 2003; 36(24); 8969-8977.
- ⁶⁵ Narrainen A P, Pascual S, Haddleton D H. Amphiphilic diblock, triblock, and star block copolymers by living radical polymerization: Synthesis and aggregation behavior. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002 ; 40 (4) : 439-450.
- ⁶⁶ Matyjaszewski, K.; Qin, S.; Boyce, J. R.; Shirvanyants, D.; Sheiko, S. S. Effect of Initiation Conditions on the Uniformity of Three-Arm Star Molecular Brushes. *Macromolecules*; (Article); 2003; 36(6); 1843-1849.
- ⁶⁷ Muehlebach Andreas, Rime François. Synthesis of well-defined macromonomers and comb copolymers from polymers made by atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2003 ; 41 (21) : 3425-3439.
- ⁶⁸ Matyjaszewski K, Nakagawa Y, Gaynor S G. Synthesis of well-defined azido and amino end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 1997 ; 18 (12) : 1057-1066.
- ⁶⁹ Pakula T, Matyjaszewski K. Copolymers with controlled distribution of comonomers along the chain, 1. Structure, thermodynamics and dynamic properties of gradient copolymers. Computer simulation. *Macromol. Theory Simul.* 1996 ; 5 (5) : 987-1006.
- ⁷⁰ Dayananda K, Ramakrishnan A, Dhamodharan R. Synthesis and Characterization of Block Copolymers of P(MMA-*b*-n-BA-*b*-MMA) via Ambient Temperature ATRP of MMA. *J. Macromol. Sci., Part A* 2005 ; 42 (4) : 471-484.
- ⁷¹ Freluche M, Iliopoulos I, Millequant M., Flat J.-J., Leibler L. Graft copolymers of poly(methyl methacrylate) and polyamide-6: Synthesis by reactive blending and characterization. *Macromolecules* 2006 ; 39 (20) : 6905-6912.
- ⁷² Plochocki A P. Melt rheology of polymer blends the morphology feedback. *Polymer Engineering & Science* 1983 ; 23 (11) : 618-626.
- ⁷³ Chen C C, White J L. Compatibilizing agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* 1993 ; 33 (14) : 923-930.
- ⁷⁴ Favis B D, Willis J M. Phase size/composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1990 ; 28 (12) : 2259-2269.
- ⁷⁵ Triacca V J, Ziaee S, Barlow J W, Keskkula H, Paul D R. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials. *Polymer* 1991 ; 32 (8) : 1401-1413.

-
- ⁷⁶ Utracki L A. Economics of polymer blends. *Polym. Eng. Sci.* 1982 ; 22 (17) : 1166-1175.
- ⁷⁷ Cahn J W and Hilliard J E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *J. Chem. Phys.* 1958 ; 28 : 258-268.
- ⁷⁸ Anastasiadis S H, Russell T P, Satija S K, Majkrzak C F. The morphology of symmetric diblock copolymers as revealed by neutron reflectivity. *J. Chem. Phys.* 1990 ; 92 : 5677.
- ⁷⁹ Helfand E, Tagami Y. Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II. *J. Chem. Phys.* 1972 ; 56 : 3592-3601.
- ⁸⁰ Broseta D, Fredrickson G H, Helfand E, Leibler L. Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. *Macromolecules* 1990; 23(1) : 132-139.
- ⁸¹ Anastasiadis S H, Gancarz I, Koberstein J T. Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence. *Macromolecules* 1988; 21(10) : 2980-2987.
- ⁸² Reiter J, Zifferer G, Olaj O F. Monte Carlo studies of the interface between two polymer melts. *Macromolecules*; 1990; 23(1); 224-228.
- ⁸³ Cho K, Kressler J, Inoue T. Adhesion and welding in the system SAN/PMMA. *Polymer* 1994 ; 35 (6) : 1332-1335.
- ⁸⁴ Kim Y H, Wool R P. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules* 1983; 16(7) : 1115-1120.
- ⁸⁵ Wu S, Chuang H K, Han C D. Diffuse interface between polymers: Structure and kinetics. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1986 ; 24 (1) : 143-159.
- ⁸⁶ Yukioka S, Nagato K, Inoue T. Ellipsometric studies on mutual diffusion and adhesion development at polymer-polymer interfaces. *Polymer* 1992 ; 33 (6) : 1171-1176.
- ⁸⁷ Shull K R, Kramer E J, Hadziioannou G, Tang W. Segregation of block copolymers to interfaces between immiscible homopolymers. *Macromolecules* 1990; 23(22) : 4780-4787.
- ⁸⁸ Russell T P, Menelle A, Hamilton W A, Smith G S, Satija S K, Majkrzak C F. Width of homopolymer interfaces in the presence of symmetric diblock copolymers. *Macromolecules* 1991; 24(20) : 5721-5726.
- ⁸⁹ Leibler L. Emulsifying effects of block copolymers in incompatible polymer blends. *Makromolekulare Chemie - Macromolecular Symposia* 1988 ; 16 ,1-17.
- ⁹⁰ Halperin A, Tirrell M and Lodge T P. Tethered chains in polymer microstructures. *Adv. Polym. Sci.* 1992 ; 100 :33.
- ⁹¹ Matsushita Y, Mori K, Saguchi R, Noda I, Nagasawa M, Chang T, Glinka C J, Han C C. Chain conformations and locations of parts of a block polymer in a lamellar structure. *Macromolecules* 1990; 23(20) : 4387-4391.
- ⁹² *Materials Science and Technology : a comprehensive treatment* edited by Cahn R W, Haasen P, Kramer E J. Wiley VCH 1997. Vol. 18 Processing of polymers edited by Meijer E H.
- ⁹³ Wagner M, Wolf B A. Effect of block copolymers on the interfacial tension between two 'immiscible' homopolymers. *Polymer* 1993 ; 34 (7), 1460-1464.
- ⁹⁴ Fayt R, Jerome R, Teyssié P. Molecular design of multicomponent polymer systems, 13. Control of the morphology of polyethylene/polystyrene blends by block copolymers. *Die Makromolekulare Chemie* 1986, 187 (4) ; 837-852.
- ⁹⁵ Shull K R, Winey K I. Homopolymer distributions in lamellar copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* 1992, 25 (10), 2637-2644.
- ⁹⁶ Hashimoto T, Tanaka H, Hasegawa H. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weights of homopolymers. *Macromolecules* 1990, 23 (20), 4378-4386.
- ⁹⁷ Macosko C. W., Guégan P, Khandpur A K, Nakayama A, Marechal P, Inoue T. Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers. *Macromolecules*, 1996, 29 (17), 5590-5598.
-

- ⁹⁸ Char K, Brown H R, Deline V R. Effects of a diblock copolymer on adhesion between immiscible polymers. 2. Polystyrene (PS)-PMMA copolymer between poly(phenylene oxide) (PPO) and PMMA. *Macromolecules* 1993, 26 (16) ; 4164–4171.
- ⁹⁹ Creton C, Kramer E J, Hui C Y, Brown H R. Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. *Macromolecules* 1992, 25 (12) ; 3075–3088.
- ¹⁰⁰ Elmendorp J J, Van Der Vegt A K. A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination. *Polymer Engineering & Science* 1986 ; 26 (19), 1332-1338.
- ¹⁰¹ Leibler L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* 1980; 13(6) : 1602-1617.
- ¹⁰² Matsen M W, Bates F S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* 1996 ; 29(4) :1091-1098.
- ¹⁰³ Lee C, Gido SP, Poulos Y, Hadjichristidis N, Tan NB, Trevino SF, Mays JW. H-shaped double graft copolymers: Effect of molecular architecture on morphology. *J. Chem. Phys.* 1997 ;107 : 6460-6469.
- ¹⁰⁴ Milner S T. Chain Architecture and Asymmetry in Copolymer Microphases. *Macromolecules* 1994; 27(8) : 2333-2335.
- ¹⁰⁵ Pochan D J, Gido S P, Pispas S, Mays J W, Ryan A J, Fairclough J P A, Hamley I W, Terrill N J. Morphologies of Microphase-Separated A2B Simple Graft Copolymers. *Macromolecules* 1996; 29(15) : 5091-5098.
- ¹⁰⁶ Gido S P, Lee C, Pochan D J, Pispas S, Mays J W, Hadjichristidis N. Synthesis, Characterization, and Morphology of Model Graft Copolymers with Trifunctional Branch Points. *Macromolecules* 1996; 29(22) : 7022-7028.
- ¹⁰⁷ Pochan D J, Gido S P, Pispas S, Mays J W. Morphological Transitions in an I2S Simple Graft Block Copolymer: From Folded Sheets to Folded Lace to Randomly Oriented Worms at Equilibrium. *Macromolecules* 1996; 29(15) : 5099-5105.
- ¹⁰⁸ Hashimoto T, Yamasaki K, Koizumi S, Hasegawa H. Ordered structure in blends of block copolymers. 1. Miscibility criterion for lamellar block copolymers. *Macromolecules* 1993; 26(11) : 2895-2904.
- ¹⁰⁹ Court F, Hashimoto T. Morphological Studies of Binary Mixtures of Block Copolymers. 2. Chain Organization of Long and Short Blocks in Lamellar Microdomains and Its Effect on Domain Size and Stability. *Macromolecules* 2002; 35(7) : 2566-2575
- ¹¹⁰ Chen F, Kondo Y, Hashimoto T. Control of Nanostructure in Mixtures of Block Copolymers: Curvature Control via Cosurfactant Effects. *Macromolecules* 2007; 40(10) : 3714-3723.
- ¹¹¹ Sakurai S, Irie H, Umeda H, Nomura S, Lee H H, Kim J K. Gyroid Structures and Morphological Control in Binary Blends of Polystyrene-block-polyisoprene Diblock Copolymers. *Macromolecules* 1998; 31(2) : 336-343.
- ¹¹² Hasegawa H, Hashimoto T, Hyde S T. Microdomain structures with hyperbolic interfaces in block and graft copolymer systems. *Polymer* 1996 ; 37 (17) : 3825-3833.
- ¹¹³ Tanaka H, Hasegawa H, Hashimoto T. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 1. Solubilization of low molecular weight homopolymers. *Macromolecules* 1991; 24(1) : 240-251.
- ¹¹⁴ Hashimoto T, Tanaka H, Hasegawa H. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weights of homopolymers. *Macromolecules* 1990; 23(20) : 4378-4386
- ¹¹⁵ De Gennes P G. Conformations of Polymers Attached to an Interface. *Macromolecules* 1980, 13(5); 1069-1075.
- ¹¹⁶ Winey K I, Thomas E L, Fetters L J. Isothermal morphology diagrams for binary blends of diblock copolymer and homopolymer. *Macromolecules* 1992, 25(10); 2645-2650.

-
- ¹¹⁷ Koizumi S, Hasegawa H, Hashimoto T. Spatial Distribution of Homopolymers in Block Copolymer Microdomains As Observed by a Combined SANS and SAXS Method. *Macromolecules* 1994, 27(26); 7893-7906.
- ¹¹⁸ Winey K I, Thomas E L, Fetters L J. Swelling of lamellar diblock copolymer by homopolymer: influences of homopolymer concentration and molecular weight. *Macromolecules* 1991, 24(23); 6182-6188.
- ¹¹⁹ Koizumi S, Hasegawa H, Hashimoto T. Ordered Structures of Block Copolymer/Homopolymer Mixtures. 5. Interplay of Macro- and Microphase Transitions. *Macromolecules* 1994, 27(22); 6532-6540.
- ¹²⁰ Matsen M W. Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends. *Macromolecules* 1995, 28(17); 5765-5773.
- ¹²¹ Janert P K, Schick M. Phase Behavior of Ternary Homopolymer/Diblock Blends: Influence of Relative Chain Lengths. *Macromolecules* 1997, 30; 137.
- ¹²² Thompson R B, Matsen M W. Effective interaction between monolayers of block copolymer compatibilizer in a polymer blend. *J. Chem. Phys.* 112 (15); 6863.
- ¹²³ de Gennes P G, Taupin C. Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces. *J. Phys. Chem* 1992, 86, 2294–2304.
- ¹²⁴ Bates F S, Maurer W W, Lipic P M, Hillmyer M A, Almdal K, Mortensen K, Fredrickson G H, Lodge T P. *Phys. Rev. Lett.* 1997; 79 (5); 849-852.
- ¹²⁵ Jeon H S, Lee J H, Balsara N P. Predictions of the Thermodynamic Properties of Multicomponent Polyolefin Blends from Measurements on Two-Component Systems. *Macromolecules* 1998, 31; 3328-3339.
- ¹²⁶ Washburn N R, Lodge T P, Bates F S. Ternary Polymer Blends as Model Surfactant Systems. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104; 6987-6997.
- ¹²⁷ Hillmyer M A, Maurer W W, Lodge T P, Bates F S, Almdal K. Model Bicontinuous Microemulsions in Ternary Homopolymer/Block Copolymer Blends. *J Phys. Chem. B* 1999, 103; 4814-4824.
- ¹²⁸ Fredrickson G H, Bates F S. Stabilizing co-continuous polymer blend morphologies with ABC block copolymers. *Eur Phys J. B* 1998; 1 ; 71.
- ¹²⁹ Leibler L. Theory of phase equilibria in mixtures of copolymers and homopolymers. 2. Interfaces near the consolute point. *Macromolecules* 1982; 15(5); 1283-1290.
- ¹³⁰ Fredrickson G H, Bates F S. Design of bicontinuous polymeric microemulsions. *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.* 1997, 35 ; 2775-2786.
- ¹³¹ Thompson R B, Matsen M W. Improving Polymeric Microemulsions with Block Copolymer Polydispersity. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85; 670-673.
- ¹³² Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending. *Nature Materials* 2002, 1 (1) ; 54 – 58.
- ¹³³ Liu N C, Baker W E. Reactive polymers for blend compatibilization. *Advances in Polymer Technology* 1992, 11 (4) 249-262.
- ¹³⁴ Park I, Barlow J W, Paul D R. The in situ reactive compatibilization of nylon-6/polystyrene blends using anhydride functionalized polystyrenes. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.* 1992, 30; 1021.
- ¹³⁵ Maréchal P, Coppens G, Legras R, Dekoninck J M. Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide/anhydride carriers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1995 ; 33 (5) : 757-766.
- ¹³⁶ Macosko C W, Jeon H K, Hoyer T R. Reactions at polymer–polymer interfaces for blend compatibilization. *Progress in Polymer Science* 2005, 30 (8-9) ; 939-947.
- ¹³⁷ Molnar A, Eisenberg A. Compatibilization of Nylon-6 and Polystyrene through the Functionalization of Polystyrene. *Polymer Communications* 1991 ; 32 (12), 370-373.

- ¹³⁸ Addonizio M L, Dorazio L, Mancarella C, Martuscelli E, Casale A, Filippi A. POLYAMIDE-6 ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER BLENDS - MELT RHEOLOGY AND MORPHOLOGY OF EXTRUDED SAMPLES. *Journal of Materials Science* 1989, 24 (8), 2939-2950.
- ¹³⁹ Tobiesen F A, Michielsen S. Method for grafting poly(acrylic acid) onto nylon 6,6 using amine end groups on nylon surface. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002, 40 (5), 719-728.
- ¹⁴⁰ Zhang Y, Li Y, Zhao S, Xie L, Sheng K. Compatibility effect of radiation-grafting-functionalized styrene-butadiene-styrene on polyamide 6/styrene-butadiene-styrene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 108 (2) ; 1029-1036.
- ¹⁴¹ Koulouri E G, Gravalos K G, Kallitsis J K. In situ compatibilization of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)/nylon 6 blends. *Polymer*, 1996, 37 (12), 2555-2563.
- ¹⁴² Araújo E M, Hage Jr E, Carvalho A J F. Morphology of nylon 6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized by a methyl methacrylate/maleic anhydride copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 90 (13), 3512-3518.
- ¹⁴³ Kelnar I, Stephan M, Jakisch L, Fortelny I. Influence of the component reactivity on the properties of ternary reactive blends Nylon 6/rigid brittle polymer/elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, 78 (9), 1597-1603.
- ¹⁴⁴ Samperi F, Puglisi C, Alicata R, Montando G. Essential role of chain ends in the nylon-6/poly(ethylene terephthalate) exchange. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2003, 41 (18), 2778-2793.
- ¹⁴⁵ Jung W C, Park K Y, Kim J Y, Suh K D. Evaluation of isocyanate functional groups as a reactive group in the reactive compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 88 (11), 2622-2629.
- ¹⁴⁶ Sun S, Chen Z, Zhang H. Effect of reactive group types on the properties of core-shell modifiers toughened PA6. *Polymer Bulletin* 2008, 61 (4), 443-452.
- ¹⁴⁷ Ide F, Hasegawa A. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. *Journal of Applied Polymer Science* 1974, 18 (4) ; 963-974.
- ¹⁴⁸ Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J, Ingen Housz J F. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size. *Polymer*, 1987; 28 (9), 1489-1496.
- ¹⁴⁹ Bakera W E, Saleema M. Coupling of reactive polystyrene and polyethylene in melts. *Polymer* 1987, 28 (12) ; 2057-2062.
- ¹⁵⁰ Taylor, 1932, 1934
- ¹⁵¹ Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. *Polymer Engineering & Science* 1987, 27 (5) ; 335-343.
- ¹⁵² Tang T, Huang B. Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends. *Polymer* 1994, 35 (2) ; 281-285.
- ¹⁵³ Serpe G, Jarrin J, Dawans F. Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. *Polymer Engineering & Science* 1990, 30 (9) ; 553-565.
- ¹⁵⁴ Utracki L A, Kaniel M R. Melt rheology of polymer blends. *Polymer Engineering & Science* 1982, 22 (2) ; 96-114.
- ¹⁵⁵ Sundararaj U, Macosko C W, Nakayama A, Inoue T. Milligrams to kilograms: An evaluation of mixers for reactive polymer blending. *Polymer Engineering & Science* 1995, 35 (1) ; 100-114.
- ¹⁵⁶ Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Morphology development in toughened aliphatic polyamides. *Polymer* 1994, 35 (7) ; 1386-1398.
- ¹⁵⁷ Maréchal P, Legras R, Dekoninck J M. Molecular weight segregation induced by interfacial melt reactivity in polyamide 6/reactive rubber blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1995, 33 (13) ; 1895-1906.

-
- ¹⁵⁸ Ligoure C, Ludwik Leibler L. Thermodynamics and kinetics of grafting end-functionalized polymers to an interface. *Journal de Physique* 51 12 (1990) 1313-1328.
- ¹⁵⁹ Huguenard C, Varoqui R, Pefferkorn E. Kinetics of block copolymer adsorption. *Macromolecules*, 1991, 24 (9), 2226–2230.
- ¹⁶⁰ Pötschke P, Paul D R. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. *Polymer Reviews* 2003, 43 (1) ; 87-141.
- ¹⁶¹ Cartier H, Hu G H. Morphology development of in situ compatibilized semicrystalline polymer blends in a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Engineering & Science* 1999 ; 39 (6) : 996-1013.
- ¹⁶² Liu N C, Baker W E. Basic functionalization of polypropylene and the role of interfacial chemical bonding in its toughening. *Polymer* 1994, 35 (5) ; 988-994.
- ¹⁶³ Legros A, Carreau P J, Favis B D, Michel A. Reactive compatibilization of polyester/vinyl acetate copolymer blends: rheological, morphological and mechanical properties. *Polymer* 1994, 35 (4) ; 758-764.
- ¹⁶⁴ Wu S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. *Polymer Engineering & Science* 1990, 30 (13) ; 753-761.
- ¹⁶⁵ Fukui T, Kikuchi Y, Inoue T. Elastic-plastic analysis of the toughening mechanism in rubber-modified nylon: matrix yielding and cavitation. *Polymer* 1991, 32 (13) ; 2367-2371.
- ¹⁶⁶ Matsen M W, Thompson R B. Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.* 1999, 111 (15) ; 7139.
- ¹⁶⁷ Nylon Plastics Handbook. Melvin I. Kohan. Carl Hanser Verlag 1995.
- ¹⁶⁸ Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie : Copolymères greffés et matériaux nanostructurés à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyamide-6. Mathilde Freluche, Laboratoire MMC, ESPCI-ParisTech.
- ¹⁶⁹ Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris : Copolymères greffés et matériaux nanostructurés à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyamide-6. Mathilde Freluche, Laboratoire MMC, ESPCI-ParisTech.
- ¹⁷⁰ Polymer Handbook, third edition. J. Brandrup, E. H. Immergut. Wiley Interscience 1989.
- ¹⁷¹ A. Cherfi, G. Févotte. On-line conversion monitoring of the solution polymerization of methyl methacrylate using near-infrared spectroscopy. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, 203 (9) : 1188-1193.
- ¹⁷² V. Darcos, S. Monge and D. M. Haddleton. In situ Fourier transform near infrared spectroscopy monitoring of copper mediated living radical polymerization. *J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* 2004, 42, 4933-4940.
- ¹⁷³ Van Camp W., DuPrez F. E. et Bon S. A. F. Atom Transfer Radical Polymerization of 1-Ethoxyethyl (Meth)acrylate- Facile Route toward Near-Monodisperse Poly((meth)acrylic acid). *Macromolecules* 2004, 37, 6673-6675.
- ¹⁷⁴ Krzysztof Matyjaszewski, Devon A. Shipp, Jen-Lung Wang, Thomas Grimaud, and Timothy E. Patten. Utilizing Halide Exchange To Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 1998, 31 (20), pp 6836–6840.
- ¹⁷⁵ M. F. Sorokin and M. M. Babkina. Composition of ternary copolymères and copolymerization constants of butyl methacrylate, glycidyl methacrylate and methacrylic acid. *Polymer Science URSS* 1965, 7(4) : 816-820.
- ¹⁷⁶ T. R. Paxton. Copolymerisation reactivity ratios acrylic and methacrylic acids with butyl acrylate and butyle methacrylate. *J. Polym. Sci Part B : Polym. Letters*, 1963, 1(2), 73-76.
- ¹⁷⁷ Wojciech Jakubowski and Krzysztof Matyjaszewski. Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 2005, 38, 4139-4146.
- ¹⁷⁸ Kelly A. Davis and Krzysztof Matyjaszewski. Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. *Macromolecules* 2000, 33, 4039-4047.
-

- ¹⁷⁹ Shuhui Qin, Jocelyn Saget, Jeffrey Pyun, Shijun Jia, Tomasz Kowalewski, and Krzysztof Matyjaszewski. Synthesis of Block, Statistical, and Gradient Copolymers from Octadecyl (Meth)acrylates Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 2003, 36, 8969-8977.
- ¹⁸⁰ Marta Fernández García, José Luis de la Fuente, Marina Fernández-Sanz, Enrique López Madruga. The importance of solvent polar character on the synthesis of PMMA-b-PBA block copolymers by atom transfer radical polymerization. *Polymer* 2001, Vol. 42 (23), Pages 9405-9412.
- ¹⁸¹ Devon A. Shipp, Jen-Lung Wang, and Krzysztof Matyjaszewski. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 1998, 31, 8005-8008.
- ¹⁸² Sreepadaraj Karanam, Han Goossens, Bert Klumperman, and Piet Lemstra. "Controlled" Synthesis and Characterization of Model Methyl Methacrylate/tert-Butyl Methacrylate Triblock Copolymers via ATRP. *Macromolecules* 2003, 36, 3051-3060.
- ¹⁸³ Orr C A, Cernohous J J, Guegan P, Hirao A, Jeon H K, Macosko C W. Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers. *Polymer* 2001, 42 (19), 8171-8178.
- ¹⁸⁴ Richard Legay, Joël Roussel, Bernard Boutevin. Synthesis of polyglutarimides from p(methyl methacrylate) and cyclohexylamine. I. Influence of working conditions on imidization reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, Vol. 76, Issue 13, Pages: 1876-1888.
- ¹⁸⁵ Shulin Sun, Zhicheng Chen, Huixun Zhang. Effect of reactive group types on the properties of core-shell modifiers toughened PA6. *Polymer Bulletin* 2008, 61, pp 443-452.
- ¹⁸⁶ M. Freluche, I. Iliopoulos, J.J. Flat, A.V. Ruzette, L. Leibler. Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending. *Polymer*, 2005, Volume 46, Issue 17, Pages 6554-6562.
- ¹⁸⁷ Gaillard P, Heim P, Nowe S. Procédé nouveau de préparation de polymères ou copolymères à base de méthacrylate de méthyle(MAM) modifiés. EP 0 582 495 A1. 30/06/1993.
- ¹⁸⁸ Lorek S. Adhesion binders with glutarimide units. US 5,795,939. 18/08/1998.
- ¹⁸⁹ Joël Roussel, Richard Legay, Bernard Boutevin. Synthèse de polyglutarimides à partir de PMMA, de la cyclohexylamine et de la méthylamine, 3 Etude du mécanisme d'imidification sur des modèles macromoléculaires. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, Vol. 201, Issue 18, Pages: 2826-2837.
- ¹⁹⁰ Thèse Nicolas Dufaure. Université Pierre et Marie Curie ; 2007.
- ¹⁹¹ Thèse Hélène Pernot. Université Pierre et Marie Curie ; 2002.
- ¹⁹² Mathilde Freluche, Ilias Iliopoulos, Michèle Milléquant, Jean-Jacques Flat, and Ludwik Leibler. *Macromolecules*, 2006, 39 (20), 6905-6912.
- ¹⁹³ Shengxiang Ji, Thomas R. Hoyer, and Christopher W. Macosko. Primary Amine (-NH₂) Quantification in Polymers: Functionality by ¹⁹F NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 2005, 38 (11), 4679-4686.
- ¹⁹⁴ R.J. Nap, C. Kok, G. ten Brinke, and S.I. Kuchanov. Microphase separation at two length scales. *Eur. Phys. J. E* 2001, 4, 515-519.
- ¹⁹⁵ Rikkert J. Nap, and Gerrit ten Brinke. Ordering at Two Length Scales in Comb-Coil Diblock Copolymers Consisting of Only Two Different Monomers. *Macromolecules*, 2002, 35 (3), 952-959.
- ¹⁹⁶ Ching-I Huang, Yu-Chih Lin. Hierarchical Structure-within-Structure Morphologies in A-block-(B-graft-C) Molecules. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1634-1639.
- ¹⁹⁷ Sami Valkama, Teemu Ruotsalainen, Antti Nyknen, Ari Laiho, Harri Kosonen, Gerrit ten Brinke, Olli Ikkala, and Janne Ruokolainen. Self-Assembled Structures in Diblock Copolymers with Hydrogen-Bonded Amphiphilic Plasticizing Compounds. *Macromolecules*, 2006, 39 (26), 9327-9336.
- ¹⁹⁸ Feng Xu, Tingcheng Li, Jianfeng Xia, Feng Qiu, Yuliang Yang. (Polystyrene-g-polyisoprene)-b-polystyrene comb-coil block copolymer in selective solvent. *Polymer* 2007, 48, pp1428-1434.

-
- ¹⁹⁹ Macosko C W., Jeon H K., Hoyer T R. Reactions at polymer–polymer interfaces for blend compatibilization. *Progress in Polymer Science* 2005, 30 (8-9) ; 939-947.
- ²⁰⁰ D.P.N. Vlasveld, J. Groenewold, H.E.N. Bersee, S.J. Picken. Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties. *Polymer* 2005, 46 ; 12567–12576.
- ²⁰¹ Alejandro J. Müller, Vittoria Balsamo, María Luisa Arnal. Nucleation and Crystallization in Diblock and Triblock Copolymers. *Advances in Polymer Science*, 2005, Vol. 190, pp 1-63.
- ²⁰² L. J. Fetters, D.J. Lohse and R.H. Colby. Physical properties of Polymer Handbook ; Chapter 25 : Chain Dimensions and Entanglement Spacings.
- ²⁰³ Mathilde Freluche, Ilias Iliopoulos, Michèle Milléquant, Jean-Jacques Flat, and Ludwik Leibler. Graft Copolymers of Poly(methyl methacrylate) and Polyamide-6: Synthesis by Reactive Blending and Characterization. *Macromolecules* 2006, 39, 6905-6912.
- ²⁰⁴ R. Subramanian, Y. H. Huang, S. Zhu, A. N. Hrymak, R. H. Pelton. Electron Spin Resonance Study and Reactive Extrusion of Polyacrylamide and Polydiallyldimethylammonium Chloride. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, Vol. 77, 1154–1164.
- ²⁰⁵ Cassagnau P, Bounor-Legaré V, Fenouillot F. Reactive Processing of Thermoplastic Polymers : A Review of the Fundamental Aspects. *Intern. Polymer Processing* 2007, 22 (3), 218.
- ²⁰⁶ Helene Pernot, Martin Baumert, François Court & Ludwik Leibler. Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending. *Nature Materials*, 2002, Vol. 1 (1), pp54-58.
- ²⁰⁷ Jean Jacques Robin, Cyrille Boyer, Bernard Boutevin, Cedric Loubat. Synthesis and properties of polyolefin graft copolymers by a grafting “onto” reactive process. *Polymer* 2008, 49, 4519–4528.
- ²⁰⁸ Armin Steurer and Goetz P. Hellmann. Reactive Blending: Inhomogeneous Interface Grafting in Melts of Maleinated Polystyrene and Polyamides. *Polym. Adv. Technol.* 1998, 9, pp 297-306.
- ²⁰⁹ Hu G H, Li H, Feng L F. A Two-Step Reactive Extrusion Process for the Synthesis of Graft Copolymers with Polyamides as Grafts. *Macromolecules*, 2002, 35 (22), pp 8247–8250.
- ²¹⁰ E. M. Araujo, E. Hage JR, A. J. F. Carvalho. Morphological, mechanical and rheological properties of nylon 6/acrylonitrile-butadienestyrene blends compatibilized with MMA/MA copolymers. *J. of Mat. Sci.* 2003, 38 ; 3515 – 3520.
- ²¹¹ Prashant A. Bhadane, Andy H. Tsou, John Cheng, and Basil D. Favis. Morphology Development and Interfacial Erosion in Reactive Polymer Blending. *Macromolecules*, 2008, 41 (20), 7549-7559.
- ²¹² M. Freluche, I. Iliopoulos, J.J. Flat, A.V. Ruzette, L. Leibler. Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending. *Polymer* 2005, 46, pp 6554-6562.
- ²¹³ Dean Shi, Huabing Chen, R. K. Y. Li. Preparation of PP-g-PA6 copolymers through reactive blending. *J Mater Sci* 2007, Vol. 42 (24), pp 9495-9497.
- ²¹⁴ Ruzette A V, Tencé-Girault S, Leibler L, Chauvin F, Bertin D, Olivier Guerret O, Gérard P. Molecular Disorder and Mesoscopic Order in Polydisperse Acrylic Block Copolymers Prepared by Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* 2006, 39 (17) ; 5804-5814.
- ²¹⁵ Sandra Grimaldi S, Finet J P, Le Moigne F, Zeghdaoui A, Tordo P, Benoit D, Fontanille M, Gnanou Y . Acyclic β -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for “Living”/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules* 2000, 33 (4) ; 1141–1147.
- ²¹⁶ Tong J D, Moineau G, Leclère Ph, Brédas J L, Lazzaroni R, Jérôme R. Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) Triblocks. Ligated Anionic Polymerization vs Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* 2000, 33 (2) ; 470-479.
- ²¹⁷ These Mathilde Freluche 2005, UPMC.
-

- ²¹⁸ A V Ruzette, S Tence-Girault, L Leibler, F Chauvin, D Bertin, O Guerret and P Gérard. Molecular Disorder and Mesoscopic Order in Polydisperse Acrylic Block Copolymers Prepared by Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* 2006, 39, 5804-5814.
- ²¹⁹ Degoulet C, Perrinaud R, Ajdari A, Prost J, Benoit H, Bourrel M. Self-Focusing in Gradient Liquid Adsorption Chromatography of Polymers. *Macromolecules*, 2001, 34 (8), pp 2667–2672.
- ²²⁰ Baines F C, Bevington J C. A tracer study of the hydrolysis of methyl methacrylate and methyl acrylate units in homopolymers and copolymers. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 1967, 6 (9), 2433 - 2440.
- ²²¹ Sharma R C, Sharma M M. Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Esters. II. Unsaturated Esters and Oxalic Esters. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1970, 43, 642-645.
- ²²² Grassie N, Speakman J G, Davis T I. Thermal degradation of poly(alkyl acrylates). II. Primary esters: Ethyl, n-propyl, n-butyl, and 2-ethylhexyl. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 1971, 9 (4) ; 931-948.
- ²²³ Fornes T D, Paul D R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer* 2003, 44 (14) ; 3945-3961.
- ²²⁴ Thèse Mathilde Freluche. Université Pierre et Marie Curie ; 2005.
- ²²⁵ Handbook of polymer, 4eme edition. Willey 2004.
- ²²⁶ Christopher W. Macosko, Hyun K. Jeon, Thomas R. Hoyer. Reactions at polymer–polymer interfaces for blend compatibilization. *Progress in Polymer Science* 2005, 30 (8-9), 939-947.
- ²²⁷ M. F. Sorokin and M. M. Babkina. Composition of ternary copolymères and copolymerization constants of butyl methacrylate, glycidyl methacrylate and methacrylic acid. *Polymer Science URSS* 1965, 7(4) : 816-820.
- ²²⁸ M. F. Sorokin and M. M. Babkina. Composition of ternary copolymères and copolymerization constants of butyl methacrylate, glycidyl methacrylate and methacrylic acid. *Polymer Science URSS* 1965, 7(4) : 816-820.