



HAL
open science

Nouveaux copolymères dérivés d'esters cellulosiques par polymérisation radicalaire contrôlée. Application à la purification du carbonate de diméthyle par un procédé de séparation par membrane

Magali Heurtefeu

► To cite this version:

Magali Heurtefeu. Nouveaux copolymères dérivés d'esters cellulosiques par polymérisation radicalaire contrôlée. Application à la purification du carbonate de diméthyle par un procédé de séparation par membrane. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL042N . tel-01752995

HAL Id: tel-01752995

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752995v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE
ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Magali HEURTEFEU BILLY

Ingénieur ENSIC

Nouveaux copolymères dérivés d'esters cellulosiques par polymérisation radicalaire contrôlée

Application à la purification du carbonate de diméthyle par un procédé de
séparation par membrane

Soutenue publiquement le 09 octobre 2008

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs : M. Quang Trong NGUYEN
M. Jean-Jacques ROBIN

Examineurs : Mme Marlène DRESCH
M. Serge ETIENNE
Mme Anne JONQUIERES, directeur de thèse

Invité : M. Robert CLEMENT

Remerciements

Cette thèse a été cofinancée par le CNRS et l'ADEME. Je tiens à remercier Marlène Dresch, ingénieur ADEME, pour son bon suivi des travaux.

Je remercie également le Professeur Brigitte Jamart, directeur du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, de m'avoir accueillie dans ses locaux.

Je remercie le Professeur Anne Jonquières de m'avoir fait confiance dès mon arrivée en DEA et de s'être rendue disponible au maximum pour encadrer cette thèse.

Je remercie M. Robert Clément, Maître de Conférence à l'ENSIC, pour sa disponibilité, sa bonne humeur et ses précieux conseils en particulier sur la pervaporation.

Je remercie Andrea Ranzani da Costa pour sa contribution aux résultats de synthèse par son stage de Master 2.

Je remercie également toutes les personnes du LCPM qui ont apporté leur contribution à ses travaux : Olivier Fabre pour tous les spectres RMN, Marie-Christine Grassiot pour la SEC-MALLS et Henri Lenda pour les premiers essais de DSC.

Je remercie le Professeur Serge Etienne pour sa fructueuse collaboration pour la détermination de la microstructure des matériaux synthétisés ainsi que pour sa participation au jury.

Je remercie les Professeurs Nguyen et Robin d'avoir accepté d'examiner mon travail en étant les rapporteurs de cette thèse.

J'exprime ma sympathie à tous les membres de ce laboratoire qui lui confèrent une atmosphère chaleureuse et j'adresse des remerciements plus particuliers à Jeanine et Dominique, les supers secrétaires, les deux Marie-Christine, Emmanuelle, Jacques, Jean-Luc et Cécile.

Je remercie les anciens et actuels thésards du bureau 133 pour la bonne ambiance qui a toujours régné en ce lieu : Charbel, Fatiha, Jing et Ismaïl. Je remercie également mes amis : Romain, Clarisse, Lina, Man, Anne-Sophie, Stéphanie, Mamadou, Sébastien, Ludovic, Rudy, Charlotte, Hervé et Valérie.

En dernier lieu, je remercie ma famille, notamment mon mari, mes parents, ma sœur et Pollux, pour le soutien qu'ils m'ont apporté pendant toutes ces années.

Je tiens à rendre hommage au Professeur Pierre Lochon, grande personnalité du LCPM et de l'ENSIC, qui a encadré ma thèse pendant deux ans. Il était toujours de bon conseil et avait un savoir immense qu'il aimait partager. Il m'a ouvert les yeux sur l'enjeu énergétique de ces prochaines années, à savoir la vie sans pétrole, et m'a fait prendre conscience de la chance que j'ai de pouvoir assister à ce grand événement. Il m'a beaucoup appris et je lui en suis très reconnaissante.

Nouveaux copolymères dérivés d'esters cellulosiques par polymérisation radicalaire contrôlée - Application à la purification du carbonate de diméthyle par un procédé de séparation par membrane

Résumé :

Ce travail a consisté en la synthèse de nouveaux copolymères d'acétate de cellulose greffés par du poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate) avec un nombre et une longueur de greffons variables par une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée : l'Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Deux familles de matériaux ont été obtenues ayant mêmes compositions (entre 20 et 50% en masse de greffons) mais des architectures différentes : de nombreux greffons courts ou peu de greffons longs. Ces matériaux ont ensuite été étudiés pour la séparation par pervaporation de mélanges azéotropiques de type aprotique/protique : carbonate de diméthyle/méthanol et éthyl *tert*-butyl éther/éthanol. Pour la séparation du premier mélange, la réticulation des copolymères s'est avérée nécessaire, conduisant à des matériaux qui restent fragiles sous contrainte et qui présentent des flux élevés au détriment d'une très faible sélectivité. Pour cette séparation, ces matériaux permettent cependant de dépasser la limite thermodynamique imposée par l'azéotrope. Pour le mélange éthyl *tert*-butyl éther/éthanol, les copolymères montrent d'excellentes performances en extrayant l'éthanol de manière très sélective. L'introduction de greffons permet d'augmenter le flux de pervaporat tout en ne diminuant que faiblement la sélectivité par rapport à l'acétate de cellulose précurseur. L'analyse de la microstructure des copolymères montre que les copolymères avec peu de greffons longs sont beaucoup plus ségrégués que ceux avec de nombreux greffons courts. Les résultats de perméabilité montrent des comportements différents selon l'architecture du copolymère cohérents avec leur microstructure.

Mots clés : polymérisation radicalaire contrôlée, ATRP, copolymères greffés, perméabilité, membranes, relations propriétés-structure

New copolymer derivatives from cellulosic esters by controlled radical polymerization - Application to the dimethyl carbonate purification with a membrane-based separation process

Abstract :

This work deals with the synthesis of new copolymers of cellulose acetate grafted with poly(methyl diethylene glycol methacrylate) with different numbers and lengths of grafted chains by controlled radical polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization ATRP). Two families of materials were obtained with the same compositions (between 20 and 50% in mass of grafted chains) but different architectures : a lot of short chains or a few long chains. These materials were then studied for the pervaporation separation of two aprotic/protic azeotropic mixtures : dimethyl carbonate/methanol and ethyl *tert*-butyl ether/ethanol. For the separation of the first mixture, copolymers had to be cross-linked but their mechanical withstanding was poor under stress and they showed high fluxes but very low selectivity. Nevertheless, the materials allowed to go over the thermodynamical azeotropic limit. For ethyl *tert*-butyl ether/ethanol separation, copolymers showed excellent performances with a very selective extraction of ethanol. The presence of grafted chains increased flux along with a slight decrease in selectivity compared with the cellulose acetate precursor. The analysis of the copolymer microstructure showed that copolymers with long grafted chains were more segregated than those with short grafted chains. The results of permeability showed different behaviours according to the copolymer architecture in good agreement with their microstructure.

Key words : controlled radical polymerization, ATRP, grafted copolymers, permeability, membranes, structure-property relationships

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Bibliographie sur la synthèse par ATRP de copolymères greffés à partir de la cellulose et de ses dérivés

1. Introduction	5
2. Généralités sur l'Atom Transfer Radical Polymerization	5
2.1. Polymérisation radicalaire et polymérisation radicalaire contrôlée.....	6
2.2. Principe de l'ATRP	10
2.3. Le système d'amorçage	10
2.4. Le complexe catalytique métal/ligand	14
2.4.a. Le métal.....	15
2.4.b. Le ligand	16
2.4.c. L'élimination du catalyseur	18
2.5. Utilisation d'un amorceur sacrificiel ou d'un désactivant	20
2.6. Influence de la température.....	21
2.7. Les différents modèles cinétiques en ATRP	21
2.7.a. Le modèle général, le plus simple	22
2.7.b. Le modèle de Hanns Fischer.....	22
2.8. Les différents procédés de polymérisation	25
3. Polymérisation par ATRP des monomères apparentés au MDEGMA.....	27
3.1. Cas des méthyl poly(éthylène glycol) méthacrylates.....	27
3.1.a. Les conditions opératoires utilisées.....	27
3.1.b. Etudes cinétiques	31
3.1.c. Les différentes techniques de récupération du polymère	32
3.1.d. Caractérisation du polymère obtenu.....	32
3.2. Cas du méthacrylate de méthyle.....	33
3.2.a. Les conditions opératoires utilisées.....	33
3.2.b. Etudes cinétiques	37
3.2.c. Les différentes techniques de récupération du polymère	38
3.2.d. Caractérisation du polymère obtenu.....	38
4. Copolymérisation par ATRP de la cellulose et de ses dérivés	39
4.1. En phase hétérogène	40
4.1.a. Synthèse du macroamorceur	40
4.1.b. Les conditions opératoires utilisées pour la copolymérisation par ATRP	42
4.1.c. Méthode de purification des copolymères greffés	44
4.1.d. Caractérisation des greffons.....	44
4.2. En phase homogène	45
4.2.a. Synthèse du macroamorceur	45
4.2.b. Les conditions opératoires utilisées pour la copolymérisation par ATRP.....	47
4.2.c. Etudes cinétiques	49
4.2.d. Méthodes de récupération des copolymères greffés.....	49
4.2.e. Caractérisation des greffons.....	50
5. Conclusion.....	51
6. Références	52

Chapitre 2 : Synthèse de copolymères greffés acétate de cellulose-g-poly(MDEGMA) par ATRP

1. Introduction	57
2. Principe de la synthèse	57
2.1. Choix des matériaux.....	58
2.1.a. Choix du dérivé cellulosique.....	58

2.1.b. Nature des greffons	59
2.2. Simulation du système choisi	60
3. Synthèse du macroamorceur	62
3.1. Conditions opératoires	62
3.2. Caractérisation	62
3.2.a. RMN ¹ H	63
3.2.b. Analyse élémentaire	64
3.3. Résultats	64
4. Synthèse des copolymères greffés	67
4.1. Etude préliminaire de l'homopolymérisation du MDEGMA par ATRP	67
4.1.a. Conditions opératoires initiales	67
4.1.b. Caractérisation	67
4.1.c. Etude cinétique et contrôle	69
4.1.d. Influence de la température	71
4.1.e. Influence de l'eau	72
4.1.f. Etude cinétique complète à 40°C	73
4.1.g. Bilan des conditions opératoires retenues	75
4.2. Copolymérisation à partir du macroamorceur de taux de substitution 0,115	75
4.2.a. Conditions opératoires	75
4.2.b. Caractérisation des copolymères et des greffons	76
4.2.c. Etude cinétique	79
4.2.d. Synthèse et caractérisation de lots pour les études de perméabilité	81
4.3. Copolymérisation à partir du macroamorceur de taux de substitution 0,021	83
4.3.a. Conditions opératoires	83
4.3.b. Caractérisation des copolymères et des greffons	83
4.3.c. Etude cinétique et contrôle	89
4.3.d. Synthèse de lots pour les études de perméabilité	92
5. Caractérisation physique des copolymères greffés	94
5.1. Objectif et collaboration	94
5.2. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC)	94
5.3. Caractérisation par diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS)	95
5.4. Caractérisation par spectroscopie diélectrique	97
5.5. Bilan sur la morphologie des copolymères greffés	99
6. Conclusion	100
7. Références	102

Chapitre 3 : Etude des propriétés de perméabilité des copolymères greffés

1. Introduction	103
2. Généralités sur la perméabilité des polymères denses	103
2.1. Le principe de la pervaporation	103
2.2. Le modèle de sorption-diffusion	104
2.3. Les grandeurs caractéristiques de la perméabilité	104
3. Etude des propriétés perméatives des copolymères greffés vis-à-vis du mélange azéotropique modèle ETBE/EtOH	106
3.1. Etude bibliographique sur les performances des dérivés cellulosiques	106
3.1.a. Mélanges de polymères	106
3.1.b. Réseaux semi-interpénétrés (s-IPN)	109
3.2. Propriétés de sorption des copolymères greffés	112
3.3. Propriétés de pervaporation des copolymères greffés	114
4. Etude des propriétés perméatives des copolymères greffés vis-à-vis du mélange azéotropique DMC/MeOH	118
4.1. Etude bibliographique sur la séparation du mélange azéotropique DMC/MeOH par pervaporation	118
4.2. Propriétés de sorption	123

4.3. Réticulation.....	124
4.4. Propriétés permselectives des copolymères greffés réticulés.....	130
5. Conclusion.....	132
6. Références.....	134

Chapitre 4 : Partie expérimentale

1. Méthodes d'analyse, de caractérisation et d'étude de propriétés.....	136
1.1. Analyse élémentaire.....	136
1.2. Résonance magnétique nucléaire.....	136
1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	136
1.4. Dosage de la quantité de cuivre résiduel dans les copolymères.....	136
1.5. Tests de solubilité.....	136
1.6. Chromatographie d'exclusion stérique.....	137
1.7. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC).....	137
1.8. Analyse par diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS) ..	137
1.9. Spectroscopie diélectrique.....	137
2. Synthèse par ATRP des homopolymères poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate), des copolymères greffés acétate de cellulose-g-poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate) et leur caractérisation.....	138
2.1. Réactifs et solvants utilisés.....	138
2.2. Homopolymérisation du MDEGMA.....	140
2.3. Synthèse des macroamorceurs.....	140
2.4. Détermination de la répartition des fonctions hydroxyle sur l'acétate de cellulose et un macroamorceur.....	141
2.5. Synthèse des copolymères.....	143
2.5.a. A partir du macroamorceur de taux de substitution 0,115.....	143
2.5.b. A partir du macroamorceur de taux de substitution 0,021.....	144
2.6. Coupure des greffons.....	145
3. Méthodes d'étude de la perméabilité sélective.....	145
3.1. Mélanges étudiés.....	145
3.2. Détermination des propriétés de sorption.....	146
3.2.a. Préparation des échantillons de polymère.....	146
3.2.b. Détermination du gonflement total.....	146
3.2.c. Détermination de la sélectivité de sorption.....	147
3.3. Détermination des propriétés de pervaporation.....	148
3.3.a. Préparation des membranes de polymère.....	148
3.3.b. Montage de pervaporation.....	149
3.3.c. Détermination du flux de pervaporat.....	150
3.3.d. Détermination de la sélectivité de pervaporation.....	150
4. Références.....	151

<u>Conclusion générale.....</u>	<u>152</u>
--	-------------------

Liste des symboles et des abréviations

Liste des symboles

A_i	aire sous le pic i du spectre RMN ^1H ou ^{13}C
C'	fraction massique d'alcool dans le pervaporat
C_s	fraction massique d'alcool sorbé
e	épaisseur moyenne de la membrane
I	indice de polymolécularité
$I(q)$	intensité diffusée
J	flux de pervaporat ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$)
$J_{5\mu\text{m}}$	flux de pervaporat normé pour une épaisseur de membrane de 5 microns
K	constante d'équilibre réversible de l'ATRP
k_{act}	constante cinétique de l'étape d'activation en ATRP
k_{d}	constante cinétique de décomposition de l'amorceur
k_{deact}	constante cinétique de l'étape de désactivation en ATRP
k_{p}	constante cinétique de propagation
k_{t}	constante cinétique de terminaison
m	fraction massique de monomère dans la solution
m_i	masse de composé (g)
M	mol/L
M_i	masse molaire du composé i
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_n	masse molaire moyenne au sommet du pic
M_w	masse molaire moyenne en masse
m/m	masse de monomère (g) par gramme de solvant
m/v	masse de monomère (g) par millilitre de solvant
n_i	vecteur d'onde
q	nombre de moles du composé i
r	rendement de saponification
RM_n^{\cdot} ou R^{\cdot}	macroradicaux en croissance
R_g	rayon de giration
R_p	vitesse de polymérisation
RX	chaîne dormante
T	température
T_g	température de transition vitreuse
t_{90}	temps pour obtenir 90% de conversion
v	fraction volumique de monomère dans la solution
V_i	volume du composé i
	v/v

Liste des symboles et des abréviations

X ou X_M	volume de monomère (mL) par millilitre de solvant
Y ou X	conversion du monomère
Z'	halogène
	agent de contrôle

Liste des symboles grecs

α	facteur de séparation
β	facteur d'enrichissement
ΔG	énergie d'activation
$\tan(\delta)$	facteur de dissipation
λ	longueur d'onde
2θ	angle de diffusion
ρ	densité électronique
τ	temps de relaxation
τ_0	facteur pré-exponentiel
ω_g OU ω_{greffon}	fraction massique de greffons dans le copolymère
$\omega_{\text{monomère}}$	masse de monomère (g) par volume de solvant (L)

Liste des abréviations

A	acétate
amb	acétate d'éthyle
Ac	agent fonctionnalisant
AcOEt	azobisisobutyronitrile
AF	isopropoxyde d'aluminium
AIBN	acrylomorpholine
Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃	3-aminopropyl-triéthylsilane
AM	réflexion totale atténuée
APTEOS	addition radicalaire par transfert d'atome
ATR	Atom Transfer Radical Polymerization ou polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
ATRA	acrylate de <i>n</i> -butyle
ATRP	benzyl 2-bromo-2-méthylpropionate
BA	BIEMA
BBMP	<i>bis</i> (pyEtdiim)
amorçeur	BMPE
ambiante	BPIEP

Liste des symboles et des abréviations

BPMOA	<i>bis</i> (2-pyridinyl)éthylènediimine
BPN	phényl 2-bromo-2-méthylpropionate
bpy	2,6- <i>bis</i> (1-(2,6-diisopropylphénylimino)éthyl)pyridine
BriBuAn	N,N- <i>bis</i> (2-pyridylméthyl)octylamine
BriBuBr	2-bromopropionitrile
Bu	2,2'-bipyridine
CA	anhydride de 2-bromoisobutyryle
CAB	bromure de 2-bromoisobutyryle
CA-g-CL1-Br	butyl acétate de cellulose
CA-g-CL2-Br	acétate de cellulose butyrate
CA-g-CL3-Br	acétate de cellulose fonctionnalisé greffé par du poly(ϵ -caprolactone) par polymérisation par ouverture de cycle de DP _n =89
CAP	
CL	idem avec DP _n =50
CIACl	idem avec DP _n =38
Copo	acétate de cellulose propionate
Copo1-Cl	ϵ -caprolactone
Copo2-Br	chlorure de chloroacétyle
CPrOH	copolymère
D	poly(MMA-co-chlorométhylstyrène) à bouts de chaînes chlorés
DCB	poly(MMA-stat-BIEMA)
DEPN	hydroxypropyl cellulose
DMAEMA	diffusion
DMF	dichlorobenzène
dHbpy	tert-butylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde
DMAP	2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate
dMbpy	diméthylformamide
DMC	4,4'-di- <i>n</i> -heptyl-2,2'-bipyridine
DMSO	diméthylaminopyridine
dNbpy	4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine
DPE	carbonate de diméthyle
DP _n	diméthylsulfoxyde
dR _{i6} bpy	4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine
DSC	diphényléther
2-(2-bromoisobutyryloxy)éthyl méthacrylate	degré de polymérisation moyen en nombre 4,4'-di(tridécafluoro-1,1,2,2,3,3-hexahydronyl)-2,2'-bipyridine calorimétrie différentielle à balayage
	DS _x

Liste des symboles et des abréviations

EBriB	nombre moyen de fragments amorceurs par cycle glucosidique
EBP	éthyl 2-bromoisobutyrate
EC	éthyl-2-bromopropionate
EDTA	éthyl cellulose
EGDMA	acide éthylènediaminetétraacétique
EMA	éthylène glycol diméthacrylate
ESCA	méthacrylate d'éthyle
ESRF	spectroscopie d'électrons pour analyses chimiques
ETBE	European Synchrotron Radiation Facility
EtOH	éthyl- <i>ter</i> -butyl éther
FMOA	éthanol
FOA	méthacrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle
FTIR	acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle
G	spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
GA	gonflement
GC	acrylate de glycidyle
GLxx	chromatographie en phase gazeuse
GSxx	copolymères avec xx% massique de greffons longs
H	copolymères avec xx% en masse de greffons courts
HEMA	homopolymère
HMTETA	2-hydroxyéthylméthacrylate
L	hexaméthyl triéthylène tétramine
LC-A	ligand
M	11-(4'cyanophényl-4''-phénoxy)undécyl acrylate
MA	monomère
MAA	acrylate de méthyle
Macro	méthacrylamide
MALLS	macroamorceur
MBB	diffusion de lumière multi-angles ou Multi Angle Laser Light Scattering
MBrP	3-bromo-3-méthyl-2-butanone
MC	méthyl-2-bromopropionate
MD	cellulose microcristalline
MDEGMA	membrane de dialyse
MDI	méthyl diéthylène glycol méthacrylate
Me	4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate)
Me ₄ CYCLAM	méthyl 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane

Liste des symboles et des abréviations

MEEMA	2-méthoxyéthoxy éthyl méthacrylate
MEK	2-butanone
MeOH	méthanol
MePyr	1-méthyl-2- pyrrolidone
Me ₆ TREN	tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine
MeAl(ODBP) ₂	méthyl aluminium de 2,6-di-ter-butylphénoxyde
MMA	méthacrylate de méthyle
MMAzo	6-(4-(4-méthoxyphénylazo)phenoxy)hexylméthacrylate
MPEGMA	méthyl poly(éthylène glycol) méthacrylate
MXP	méthyl 2-halopropionate (X=Br ou Cl)
<i>n</i> -Bu-L	N-(<i>n</i> -butyl)-2-pyridylméthanimine
nc	non concerné
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
<i>n</i> -Oct-L	N-(<i>n</i> -octyl)-2-pyridylméthanimine
<i>n</i> -Pent-L	N-(<i>n</i> -pentyl)-2-pyridylméthanimine
<i>n</i> -Pr-L	N-(<i>n</i> -propyl)-2-pyridylméthanimine
<i>n</i> -Pr-L2	2-pyridylméthanimine substitué par (CH ₂) ₃ -N(CH ₂) ₂ O
NPrPMI	N-propyl-(2-pyridyl)méthanimine
Nr	non renseigné
ODPA	anhydride 4,4'-oxydiphtalique
OEGBr	oligo(éthylène glycol) à bouts de chaînes bromés
Or1-Br	plaque d'or possédant une couche d'amorceur S-(CH ₂) ₁₁ -O-CO-C(CH ₃) ₂ -Br
Or2-Br	plaque d'or possédant une couche mixte d'amorceur S-(CH ₂) ₁₁ -O-CO-C(CH ₃) ₂ -Br et de S-(CH ₂) ₁₁
<i>o</i> -phen	ortho-phénanthroline
PAA	poly(acide acrylique)
PBA-Br	poly(acrylate de butyle) à bouts de chaînes bromés
PBMP	phényl 2-bromo-2-méthylpropionate
PCPI _m	2-pyridinecarboxaldéhyde pentylimine
PECl	chlorure de 1-phényl éthyle
PEG200DMA	poly(éthylène glycol) 200 diméthacrylate
PEG600DMA	poly(éthylène glycol) 600 diméthacrylate
PEGMA	poly(éthylène glycol) méthacrylate
PF	papier filtre Whatman 1
Ph	phényl
PhBriB	phényl α -bromoisobutyrate
PhEtBr	bromure de 1-phényl éthyle

Liste des symboles et des abréviations

PiEt	1,2-dipipéridinoéthane
PMDETA	pentaméthyl diéthylène triamine
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PMMA-Br	poly(méthacrylate de méthyle) à bouts de chaînes bromés
Pr	propyl
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PrOH	hydroxypropyle
PS	polystyrène
P ^t BA	poly(tert-butyl acrylate)
PTFE	polytétrafluoroéthylène
PV	pervaporation
PVA	alcool polyvinylique
PVAc	poly(acétate de vinyle)
PVP	poly(vinylpyrrolidone)
R	réticulant
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer ou polymérisation par transfert dégénératif
Ref	référence
RMN ¹ H ou ¹³ C	résonance magnétique nucléaire du proton ou du carbone
RuCl ₂ (PPh) ₃	ruthénium de dichlorotris(triphénylphosphine)
S	sorption
SAXS	diffraction des rayons X aux petits angles
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
Si1-Br	plaque de silicium oxydée au plasma possédant une monocouche d'amorceur O-SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -O-CO-C(CH ₃) ₂ -Br
Si2-Br	plaque de silicium oxydée au plasma possédant une monocouche d'amorceur O-SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -NH-CO-C(CH ₃) ₂ -Br
SiO ₂ -Br	plaque de silice possédant une couche d'amorceur S-(CH ₂) ₁₁ -O-CO-C(CH ₃) ₂ -Br par dépôt de vapeur
s-IPN	réseaux semi-interpénétrés
Sn(EH) ₂	2-éthylhexanoate d'étain
SFRP	Stable Free-Radical Polymerization ou polymérisation radicalaire par l'utilisation de radicaux stables
tBA	tert-butyl acrylate
tBuBriB	ter-butyl-2-bromoisobutyrate
TCE	trichloroéthanol
TEA	triéthylamine
TEDETA	tétraéthyl diéthylène triamine
TEEMA	triéthoxy éthyl méthacrylate

Liste des symboles et des abréviations

TEMPO	2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinoxyle
THF	tétrahydrofuranne
TMPA	tri[(2-pyridyl)méthyl]amine
tNtpy	4,4',4''-tris(5-nonyl)-2,2',2''-terpyridine
TPAHN	tert-butyl 2-méthyl-1-phénoxy nitroxyde
TS	taux de substitution des fonctions hydroxyle de l'acétate de cellulose
UltemDA	4,4'-(4,4'-isopropylidène diphénoxy)bis(anhydride phtalique)
uni	étalonnage universel
VI	vinylimidazole
vol.	en volume
VP	vinylpyrrolidone
XG	xyloglucane
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
WAXS	diffraction des rayons X aux grands angles
Zonyl-Br	Zonyl FSO 100 ((CF ₃) ₇ CH ₂ CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₆ H) fonctionnalisé par le bromure de 2-bromoisobutyryle

Introduction générale

Introduction générale

Le carbonate de diméthyle (DMC) est un composé non toxique et biodégradable dont les applications dans des procédés de chimie respectueux de l'environnement (« green chemistry ») se sont récemment multipliées ([1-3]). Dans plusieurs articles et brevets, le DMC a en particulier été proposé pour le remplacement de réactifs très toxiques comme le phosgène ou le diméthylsulfate dans des procédés de carbonylation ou de méthylation, comme le montrent les deux exemples suivants qui ont été choisis en raison de leur grand intérêt industriel.

Le DMC intervient ainsi en remplacement du phosgène dans un procédé industriel récent de synthèse du polycarbonate, qui reste cependant à l'heure actuelle toujours principalement produit par réaction du phosgène et du bisphénol A (Figure 0-1) ([4]).

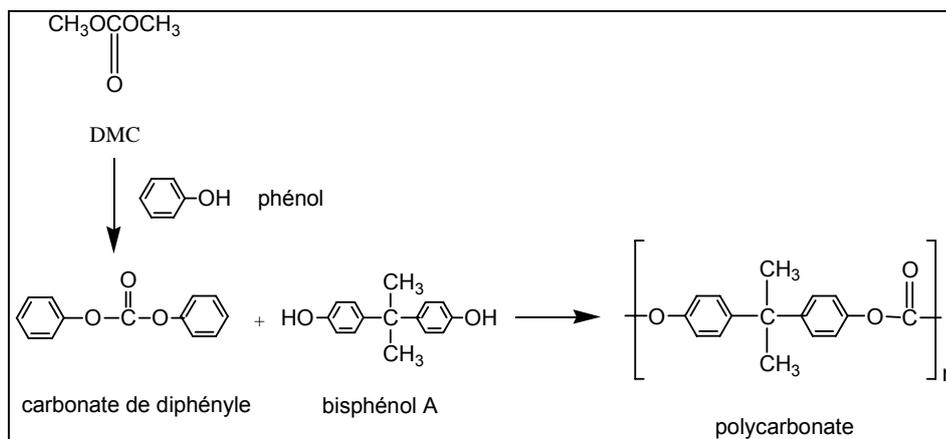


Figure 0-1 - Le DMC : un exemple d'alternative au phosgène pour la synthèse du polycarbonate

Le DMC a également été proposé pour la mono-C-méthylation extrêmement sélective (>99%) de dérivés arylacétonitriles ou arylacétiques de type ArCH_2X (Figure 0-2). Certains des composés obtenus avec un rendement de 100% sont des intermédiaires intéressants pour la synthèse de médicaments anti-inflammatoires comme l'Ibuprofen, le Ketoprofen et le Naproxen ([5]).

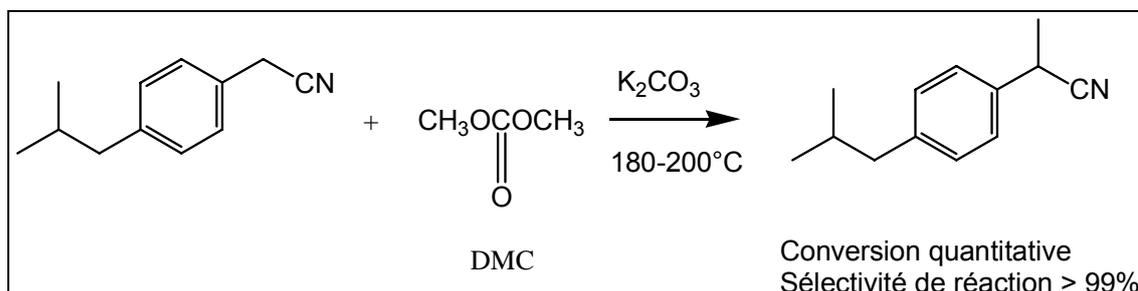


Figure 0-2 - Utilisation du DMC comme agent méthyliant hautement sélectif. Exemple de la synthèse d'un intermédiaire de l'Ibuprofen (anti-inflammatoire).

Un autre exemple concerne l'utilisation récente du DMC dans la formulation d'électrolytes performants pour les batteries à ions lithium ([6, 7]). En raison de leur bas point de fusion et de leur faible viscosité, les carbonates d'alkyle linéaires, en mélange avec le carbonate d'éthylène (cyclique) habituellement utilisé dans de telles formulations, permettent d'étendre la plage d'utilisation des batteries à ions lithium au domaine des très basses températures, pour des applications militaires ou l'exploration spatiale. La NASA et d'autres

Introduction générale

auteurs revendiquent ainsi une température d'utilisation de -40°C , température requise par exemple pour des missions d'exploration de la planète Mars. Dans ce cas, les batteries comportent un électrolyte à base de sel de LiPF_6 et un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de diméthyle (DMC) et du carbonate mixte d'éthyle et de méthyle (EMC) ([8, 9]).

Enfin, le DMC est actuellement considéré aux Etats-Unis comme un additif oxygéné potentiel intéressant pour le remplacement du MTBE dans les carburants, ce qui pourrait encore contribuer à la forte augmentation de sa production ([10]). Si le DMC n'est pas un bon promoteur d'indice d'octane, son très fort taux d'oxygène (53 % en masse) en fait un additif oxygéné très intéressant pour les carburants diesels. En plus d'améliorer la combustion, il permet de réduire les émissions polluantes, en particulier le monoxyde de carbone et les particules solides ([11, 12]). Dans un brevet, Union Oil revendique une réduction de la quantité de particules émises pouvant atteindre 30% pour un gazole contenant 5% en masse de DMC ([11]). Pacheco et Marshall du groupe pétrolier Ameco estiment par ailleurs qu'une utilisation du DMC en tant qu'additif oxygéné dans les carburants diesels nécessiterait une augmentation de la production américaine de ce composé par un facteur de 5 à 10 ([10]). A l'heure actuelle, la production industrielle du DMC utilise très majoritairement le procédé d'Enichem Synthesis qui consiste en une carbonylation oxydante du méthanol ([2]) :

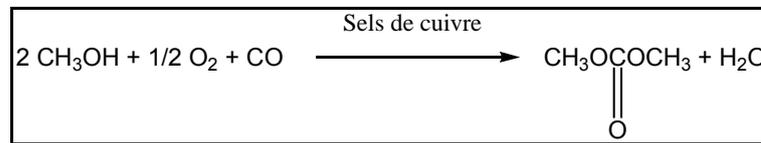


Figure 0-3 - Synthèse du carbonate de diméthyle par le procédé d'Enichem Synthesis

Dans ce procédé, la purification du DMC nécessite la séparation de l'azéotrope formé avec le méthanol, principalement réalisée par distillation ternaire, très coûteuse en temps et en énergie ([10]). Quelques rares études antérieures ([13-17]) et quelques brevets ([18-21]) ont cependant montré qu'un procédé de séparation par membrane (la pervaporation ou la perméation de vapeur [22]), seul ou dans un procédé hybride, pourrait être une solution alternative très avantageuse pour la purification du DMC.

En particulier, une étude réalisée par Rautenbach et Vier montre que le couplage de la pervaporation à une simple distillation permettrait de réaliser jusqu'à 40% d'économie sur les coûts de fonctionnement par rapport au procédé de séparation conventionnel pour la purification du DMC ([14]). Ce gain est principalement dû à des économies d'énergie très importantes, qui peuvent atteindre 60% si le module de pervaporation est alimenté par le mélange azéotropique DMC/méthanol ([14]).

Dans cette thèse réalisée avec le soutien du CNRS et de l'ADEME dans le cadre d'un contrat de Bourse de Doctorat pour l'Ingénieur, notre objectif a consisté à réaliser et à évaluer de nouvelles membranes polymères qui soient à la fois très perméables et extrêmement sélectives pour la purification du carbonate de diméthyle.

Des résultats antérieurs obtenus par notre laboratoire ([23-26]) ou par d'autres équipes internationales ([27]) ont montré que certains esters celluloseux étaient extrêmement sélectifs (sélectivité $> 90\%$) pour des séparations apparentées de mélanges alcool/éther qui associent, comme le mélange DMC/méthanol, une espèce aprotique à une espèce protique. Cependant, pour ces mélanges, ces polymères sont généralement peu perméables ce qui limite leurs perspectives d'utilisation. Le LCPM a par ailleurs montré que leur plastification par des polymères de type (méth)acrylique dans des alliages ([24, 26]) ou des réseaux semi-interpénétrés conduit à un gain très important en perméabilité tout en maintenant une excellente sélectivité ([23, 25]).

Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (Atom Transfer Radical Polymerization ou ATRP) pour réaliser la synthèse de nouveaux copolymères d'esters celluloseux par greffage de chaînes de type

Introduction générale

(méth)acrylique. Cette nouvelle voie présente l'avantage d'un meilleur contrôle de la structure des matériaux polymères obtenus et, comparée aux alliages, d'une meilleure stabilité des membranes au cours du temps. D'après les études antérieures réalisées sur des mélanges apparentés, ces matériaux originaux devraient être très sélectifs vis-à-vis des alcools et leur perméabilité devrait pouvoir être contrôlée par le nombre, la taille et la nature chimique des greffons introduits.

Le **Chapitre 1** décrit les principes généraux d'une polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP puis les principaux résultats de la littérature concernant l'homopolymérisation par ATRP de monomères apparentés à celui choisi pour notre étude (le méthyl diéthylène glycol méthacrylate). Dans la dernière partie de ce premier chapitre, une analyse bibliographique sur la synthèse de copolymères greffés par ATRP à partir de la cellulose et de ses dérivés montre notamment qu'il n'existe pas d'antériorité concernant la synthèse par ATRP des nouveaux copolymères visés.

Le **Chapitre 2** est consacré à la synthèse et à la caractérisation de copolymères greffés acétate de cellulose-*g*-poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate) par ATRP. Ce chapitre décrit tout d'abord les résultats d'une étude de l'homopolymérisation par ATRP du méthyl diéthylène glycol méthacrylate (MDEGMA) qui permet de déterminer les conditions permettant le contrôle de l'homopolymérisation. On s'intéresse ensuite au greffage de l'acétate de cellulose, à petite échelle pour des études à caractère fondamental, puis à la transposition à plus grande échelle dans l'objectif d'obtenir des quantités de copolymères greffés suffisantes pour les études des propriétés de perméabilité.

Le **Chapitre 3** est dédié aux études des propriétés de perméabilité des nouveaux copolymères greffés et à celles des processus élémentaires (sorption et diffusion) qui la gouvernent selon le modèle de sorption-diffusion. Dans une première partie, on s'intéresse à un mélange modèle de type protique/aprotique qui a déjà fait l'objet de nombreuses études notamment dans notre laboratoire. Ce mélange azéotropique associe 80% en masse d'éthyl-tert-butyl éther (ETBE) à 20% en masse d'éthanol à extraire pour la purification de l'ETBE. Cet éther est actuellement considéré comme un excellent promoteur d'indice d'octane et l'un des biocarburants les plus prometteurs lorsqu'il est produit à partir de bioéthanol. Dans la deuxième partie, on décrit les résultats obtenus pour le mélange azéotropique DMC/méthanol qui comporte une teneur particulièrement élevée en méthanol (70% en masse).

Enfin, le **Chapitre 4** expose les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail et présente les modes opératoires détaillés de synthèse et de caractérisation des nouveaux matériaux développés au cours de la thèse.

Références

- 1 - Ono, Y. **Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions**. *Pure and Applied Chemistry*, 1996, 68, p.367-375
- 2 - Tundo, P., Selva, M. **The chemistry of dimethyl carbonate**. *Accounts of chemical research*, 2002, 35 (9), p.706-16
- 3 - Tundo, P. **New developments in dimethyl carbonate chemistry**. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73, p.1117-1124
- 4 - Kim, W. B., Joshi, U. A., Lee, J. S. **Making polycarbonates without employing phosgene : an overview on catalytic chemistry of intermediate and precursor syntheses for polycarbonate**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43, p.1897-1914
- 5 - Tessenderlo Chemie N. V. **Process for the alpha-monoalkylation of arylacetonitriles, arylacetoesters and arylacetic acids**. Loosen, P., Tundo, P., Selva, M., *US Patent 5,278,333*, 1994
- 6 - Plus de 1500 références dans les Chemical Abstracts, d. d. n. b. t. r., décrivent l'utilisation du DMC dans les batteries à ions lithium.,
- 7 - Topart, P., Poinso, J.-Y. **Novel battery electrolytes**. *Clefs CEA*, 2001, 44, p.80-81

Introduction générale

- 8 - Ratnakumar, B. V., Smart, M. C., Huang, C. K., Perrone, D., Surampudi, S., Greenbaum, S. G. **Lithium ion batteries for Mars exploration missions.** *Electrochimica Acta*, 2000, 45, p.1513-1517
- 9 - Xiao, L. F., Cao, Y. L., Ai, X. P., Yang, H. X. **Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperatures applications of lithium-ion batteries.** *Electrochimica Acta*, 2004, 49, p.4857-4863
- 10 - Pacheco, M. A., Marshall, C. L. **Review of dimethyl carbonate (DMC) manufacture and its characteristics as a fuel additive.** *Energy & Fuels*, 1997, 11, p.2-29
- 11 - Union Oil Company. **Hydrocarbon fuel composition containing carbonate additive.** Kanne, D., Iwamoto, R., *US Patent 4,904,276*, 1990
- 12 - Ube Industries. **Improved diesel fuel combustion system.** Murayama, T., Yamashita, M., Yoshitake, H., *European Patent 0728835*, 1996
- 13 - Rautenbach, R., Vier, J. **Design and analysis of combined distillation/pervaporation processes.** *Proceedings of Seventh International Conference of Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 7th*, Reno, Nevada, 1995, p.70-85
- 14 - Rautenbach, R., Knauf, R., Struck, A., Vier, J. **Simulation and design of membrane plants with AspenPlus.** *Chemical Engineering & Technology*, 1996, 19, p.391-397
- 15 - Schwarz, H.-H., Apostel, R., Paul, D. **Membranes based on polyelectrolyte-surfactant complexes for methanol separation.** *Journal of Membrane Science*, 2001, 194, p.91-102
- 16 - Won, W., Feng, X., Lawless, D. **Separation of dimethylcarbonate/methanol/water mixtures by pervaporation using crosslinked chitosan membranes.** *Separation and Purification Technology*, 2003, 31, p.129-140
- 17 - Won, W., Feng, X., Lawless, D. **Pervaporation with chitosan membranes : separation of dimethylcarbonate/methanol/water mixtures.** *Journal of Membrane Science*, 2002, 209, p.493-508
- 18 - Bayer. **Process for the preparation of dimethyl carbonate** Landscheidt, H., Wolters, E., Wagner, P., Klausener, A., *US Patent 5,543,548*, 1996
- 19 - Bayer. **Process for separating off alkanol from other organic compounds of higher carbon number.** Mehl, W., Scheinert, W., Janisch, I., Groschl, A., *US Patent 5,504,239*, 1996
- 20 - Bayer. **Process for separating off alkanols, mixtures of alkanols and water or water itself from oxygen-containing organic compounds of higher carbon number.** Nickel, A., Arlt, W., Janisch, I., Wagner, P., Klausener, A., *US Patent 5,360,923*, 1994
- 21 - Texaco. **Separation of organic liquids.** Pasternak, M., Bartels, C. R., Reale, J., *US Patent 4,798,674*, 1989
- 22 - Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Dresch, M., Chrétien, B. **Industrial state of the art of pervaporation and vapor permeation in the Western countries.** *Journal of Membrane Science*, 2002, 206, p.87-117
- 23 - Billard, P., Nguyen, Q. T., Leger, C., Clément, R. **Diffusion of organic compounds through chemically asymmetric membranes made of semi-interpenetrating polymer networks.** *Separation and Purification Technology*, 1998, 14 (1-3), p.221-232
- 24 - Nguyen, Q.-T., Noezar, I., Clément, R., Streicher, C., Brueschke, H. **Poly(vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blends as novel pervaporation membranes for ethanol-ethyl tertio-butyl ether separation.** *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8 (8), p.477-486
- 25 - Nguyen, Q.-T., Leger, C., Billard, P., Lochon, P. **Novel membranes made from a semi-interpenetrating polymer network for ethanol-ETBE separation by pervaporation.** *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8 (8), p.487-495
- 26 - Noezar, I., Nguyen, Q. T., Clement, R., Neel, J. **High-performance polymer blend membranes for alcohol-ether separation.** *Proceedings of International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 7th*, Reno, Nevada, 1995, p.45-51
- 27 - Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M. **Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review.** *Journal of Membrane Science*, 2004, 241 (1), p.1-21

Chapitre 1 :

**Bibliographie sur la synthèse par ATRP de
copolymères greffés
à partir de la cellulose et de ses dérivés**

1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée, l'Atom Transfer Radical Polymerization ou ATRP, et ses applications dans la littérature pour la synthèse de polymères ou de copolymères proches de ceux que nous souhaitons synthétiser.

Dans une première partie, nous allons développer les différents aspects de l'ATRP.

Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement à son utilisation pour la polymérisation de méthacrylates proches du méthyl diéthylèneglycol méthacrylate, noté MDEGMA, d'une part, et pour la copolymérisation à partir de la cellulose et de ses dérivés, d'autre part.

2. Généralités sur l'Atom Transfer Radical Polymerization

L'Atom Transfer Radical Polymerization, ou ATRP, a été découverte en 1995 indépendamment par Matyjaszewski et Sawamoto ([1, 2]) qui avaient tous deux pour objectif de développer une polymérisation radicalaire « vivante ».

Sawamoto et al. ([1]) remarquent qu'en polymérisation cationique vivante d'éthers vinyliques avec HCl/ZnCl_2 , le radical est stabilisé de façon réversible par une liaison covalente C-Cl. Ils transposent alors cette observation à la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA) en le mettant en présence de tétrachlorure de carbone CCl_4 et, dans un premier temps, de ruthénium de dichlorotris(triphénylphosphine), noté $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$, dans le toluène à 60°C qui ne conduit à aucune polymérisation. Ce n'est que par l'ajout dans le milieu réactionnel de méthyl aluminium de 2,6-di-ter-butylphénoxyde, noté $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$, que 90% du MMA a polymérisé en quatre heures avec $[\text{CCl}_4]_0/[\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3]_0/[\text{MeAl}(\text{ODBP})_2]_0/[\text{MMA}]_0 = 1/0,5/2/100$.

La conversion du monomère augmente alors avec le temps de polymérisation et selon une cinétique du premier ordre par rapport au monomère qui est un signe d'une polymérisation vivante. Les chaînes polymères formées ont une masse molaire moyenne en nombre M_n qui augmente avec la conversion du monomère ainsi qu'un indice de polymolécularité compris entre 1,3 et 1,4 et qui diminue quand la conversion du monomère augmente. Les polymères présentent une tendance à la syndiotacticité comme en polymérisation radicalaire classique. L'intervention d'espèces radicalaires est démontrée par l'utilisation de galvinoxyl et de 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle, inhibiteurs de polymérisation radicalaire, qui inhibent également la polymérisation décrite.

Les auteurs démontrent le caractère vivant de leur polymérisation par la poursuite de la polymérisation par rajout de monomère dans le milieu réactionnel. Ils tentent d'élucider par différents essais le rôle de chacun des constituants du milieu réactionnel :

- CCl_4 est un amorceur qui initie les chaînes polymères
- $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$ et $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ interviennent ensemble dans la formation réversible de l'espèce radicalaire et/ou le complexe de ruthénium stabilise l'espèce radicalaire par coordination.

Matyjaszewski et al. ([2]) se basent sur l'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) qui permet d'obtenir en synthèse organique l'adduit R-Y-X à partir d'un halogénure d'alkyle R-X et d'un alcène Y avec un bon rendement. Lors de cette addition, un catalyseur

d'un métal de transition s'oxyde en captant l'halogène de l'halogénure d'alkyle pour former un radical qui se lie à l'alcène Y puis l'halogène est restitué par réduction.

Pour la polymérisation du styrène à 130°C, ils utilisent donc le chlorure de 1-phényl éthyle noté PECl pour amorcer les chaînes, CuCl comme halogénure de métal de transition et la 2,2'-bipyridine, notée bpy, comme agent de transfert d'atome de chlore. Ainsi, 95% du styrène a polymérisé en trois heures avec $[PECl]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=1/1/3$ sous vide.

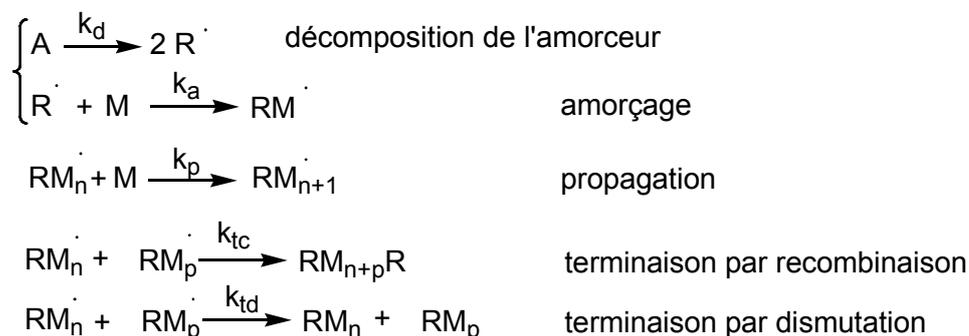
Dans ce cas également, M_n augmente avec la conversion du monomère et est proche de la valeur théorique, indiquant que l'amorceur est très efficace et que le nombre de chaînes en croissance est constant. L'indice de polymolécularité des chaînes de polystyrène est relativement faible et compris entre 1,3 et 1,45. L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$, où M est le monomère, avec le temps montre que le nombre de radicaux est constant pendant la polymérisation. Si dans le milieu réactionnel le PECl, CuCl ou bpy est absent, la polymérisation conduit à des chaînes ayant un indice de polymolécularité supérieur à 1,7. Le galvinoxyl, inhibiteur de polymérisation radicalaire, inhibe la polymérisation, ce qui démontre la formation d'espèces radicalaires.

De ces constats, Matyjaszewski et al. suggèrent que leur polymérisation est « vivante » et que les étapes de terminaison et de transfert agissent de façon négligeable. L'origine de la polymérisation radicalaire ainsi mise au point étant l'ATRA, ils la nomment Atom Radical Transfer Polymerization, notée ATRP. Plutôt que polymérisation radicalaire vivante, elle est qualifiée de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC).

Depuis ces découvertes, l'ATRP est largement étudiée, comme d'autres polymérisations radicalaires contrôlées. Elles sont basées sur un même principe qui les distingue de la polymérisation radicalaire classique.

2.1. Polymérisation radicalaire et polymérisation radicalaire contrôlée

Au niveau industriel, environ 50% des polymères sont obtenus par polymérisation radicalaire ([3]) qui a l'avantage de permettre de polymériser une large gamme de monomères vinyliques. Les radicaux étant peu sensibles aux impuretés comme l'eau et aux groupes fonctionnels, la polymérisation radicalaire est facile à mettre en œuvre, notamment par rapport aux polymérisations ioniques, et ceci par une variété de procédés : masse, solution, émulsion ou suspension. Le schéma cinétique de la polymérisation radicalaire est le suivant :



Les deux premières étapes permettent l'amorçage de la polymérisation. De plus, il peut exister des réactions de transfert de radical vers tout autre espèce du milieu.

La température de la polymérisation est fixée par la température à laquelle a lieu la décomposition de l'amorceur par voie thermique, photochimique ou redox, et est généralement comprise entre 40 et 150°C.

Les valeurs typiques des différentes constantes sont les suivantes ([4, 5]) :

$$k_d=10^{-5} \text{ s}^{-1}, k_p=10^2\text{-}10^4 \text{ L/mol/s}, k_t=10^6\text{-}10^8 \text{ L/mol/s}.$$

Les espèces radicalaires ont une durée de vie très courte de l'ordre de 10^{-1} secondes et leur concentration dans le milieu réactionnel est très faible, de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-9} mol/L, ce qui permet à la polymérisation de se dérouler bien que $k_t \gg k_p$. Elles subissent ainsi pendant leur faible durée de vie de 1000 à 10000 étapes élémentaires.

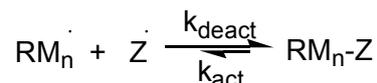
Dès la décomposition de l'amorceur, les étapes d'amorçage, de propagation, de terminaison et/ou de transfert se déroulent en même temps. Des chaînes polymères de fortes masses molaires sont donc formées dès le début de la polymérisation et leur nombre augmente dans le temps alors que la concentration en monomère diminue.

Les macromolécules ainsi synthétisées ont un indice de polymolécularité élevé, théoriquement supérieur à 1,5 mais généralement supérieur à 2.

La simultanéité de toutes les étapes ne permet pas de synthétiser des polymères d'architecture et de composition déterminées. Pour ce faire, il faudrait limiter les étapes de terminaison et de transfert.

Depuis plus d'une dizaine d'années plusieurs équipes de chercheurs ont mis au point des techniques de polymérisations radicalaires permettant un contrôle des masses molaires, de la composition et de l'architecture des polymères formés : il s'agit des polymérisations radicalaires contrôlées.

Un nouveau composé est ajouté dans le milieu réactionnel pour réagir avec les espèces radicalaires par terminaison ou transfert réversibles :



$\text{RM}_n \cdot$ désigne les macroradicaux en croissance.

L'espèce stable $\text{Z} \cdot$, agent de contrôle, réagit rapidement avec les radicaux propageants pour les convertir en espèces dormantes, non propageantes. Pour conserver une faible concentration de radicaux dans le milieu, cet équilibre favorise la formation de l'espèce dormante $\text{RM}_n\text{-Z}$ ($k_{\text{deact}} \gg k_{\text{act}}$) : leur concentration moyenne est 10^{-1} - 10^{-3} mol/L alors que celle des radicaux propageant est bien inférieure à celle pour la polymérisation radicalaire classique. Ainsi, les étapes de terminaison et de transfert sont considérablement limitées, les chaînes mortes représentent 1 à 10% de toutes les chaînes dans le milieu ([3]).

De plus, pour avoir une croissance uniforme de toutes les chaînes, l'amorçage doit être rapide et quantitatif, c'est-à-dire $k_a \gg k_p$.

Ces polymérisations radicalaires contrôlées permettent d'obtenir des polymères avec les caractéristiques suivantes :

- l'indice de polymolécularité des chaînes formées est inférieur à 1,5
- la masse moyenne en nombre est proche de sa valeur théorique calculable à partir des concentrations en monomère et en amorceur ou en agent de contrôle dans le milieu à $t=0$
- le nombre de sites actifs, c'est-à-dire de radicaux, et leur réactivité restent constants pendant la polymérisation. Sans modification chimique après polymérisation, le polymère synthétisé est sous sa forme dormante. Ceci permet donc de former un copolymère à bloc en ajoutant un nouveau monomère dans un milieu qui permet de réactiver les chaînes dormantes. Ceci est caractéristique des polymérisations vivantes.

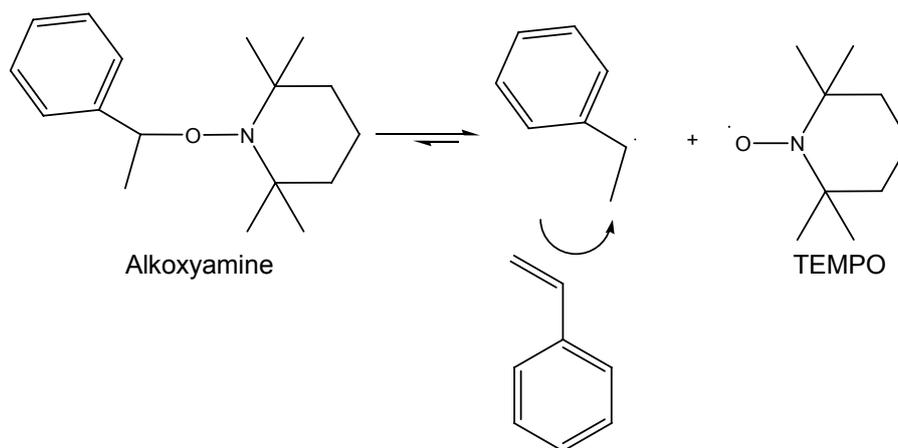
Trois polymérisations radicalaires contrôlées captent l'intérêt des chercheurs et industriels, il s'agit de :

- Stable Free-Radical Polymerization (SFRP ou polymérisation radicalaire par l'utilisation de radicaux stables)
- Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT ou polymérisation par transfert dégénératif)
- Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP ou polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome).

Elles permettent de synthétiser des tensioactifs non ioniques, des élastomères thermoplastiques polaires, des copolymères à blocs solubles dans l'eau, des gels, des hydrogels, des adhésifs, des dispersants, des membranes, des additifs, des modificateurs de surface et entrent dans les projets de recherche d'industriels comme Arkema, Rhodia, DuPont, Degussa et Ciba ([3, 6]).

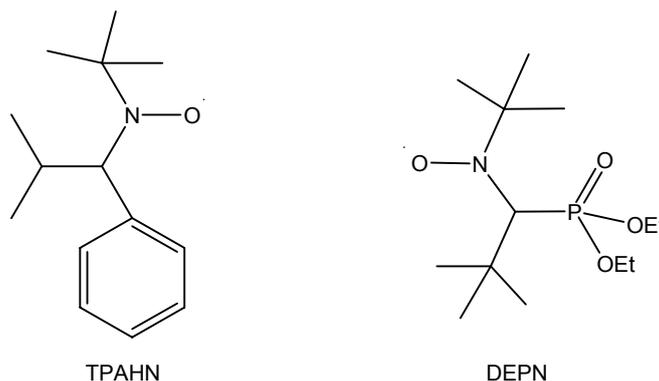
En SFRP, les espèces dormantes se dissocient par voie thermique. Les espèces stables Z^{\cdot} non propageantes permettant de régénérer l'espèce dormante sont des radicaux stables de type nitroxyde, triazolinyne, trityle, dithiocarbamate, (arylazo)oxy ou verdazyle ([5, 7]). Parmi ces radicaux stables capteurs de radicaux carbonés, les plus étudiés et les plus efficaces sont les nitroxydes. Ainsi, la SFRP est aussi appelée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP).

Dans un premier temps, le 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinoxyle ou TEMPO, souvent utilisé pour la détermination de constantes de vitesse, est utilisé pour la polymérisation contrôlée du styrène par l'intermédiaire de l'équilibre thermoréversible de décomposition suivant :



Cette polymérisation a lieu entre 125 et 145°C pendant plusieurs jours.

Le contrôle de la polymérisation par l'utilisation du TEMPO n'est efficace qu'avec les dérivés styréniques et la 4-vinylpyridine. Pour la polymérisation d'autres monomères, il a été nécessaire de mettre en œuvre d'autres nitroxydes comme le t-butyl 2-méthyl-1-phénoxy nitroxyde (TPAHN) ou le t-butylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde (DEPN) :



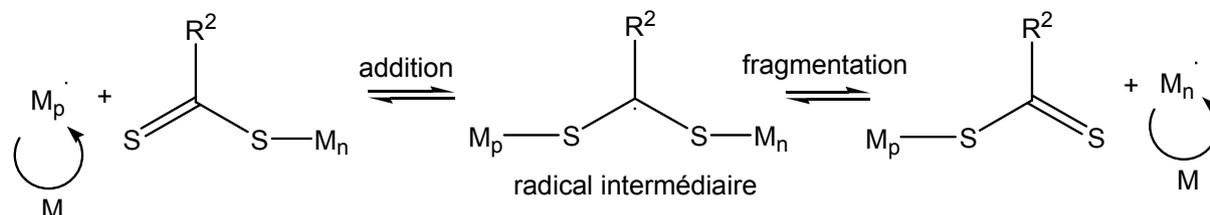
Ils permettent d'abaisser la température de polymérisation du styrène à 80°C et de polymériser de façon contrôlée des monomères de type acrylate, acrylamide, 1,3-diène et acrylonitrile. Mais la polymérisation contrôlée de monomères méthacrylate n'est pas aisée à cause de l'élimination de l'hydrogène en position β du radical en croissance par le nitroxyde pour former un alcène et l'hydroxylamine correspondante.

Des copolymères à bloc, en brosse, en étoile ont été synthétisés avec succès. De plus, des polymères de polystyrène ont été synthétisés de façon contrôlée en émulsion à 135°C sous une pression de 6,9 bars ([8]).

Contrairement à la SFRP, la RAFT est basée non pas sur une étape de terminaison réversible mais sur une étape de transfert réversible. La polymérisation est amorcée à l'aide d'un amorceur de polymérisation radicalaire classique comme l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou un peroxyde par chauffage ou voie photochimique. Dans le milieu de polymérisation est présent un agent de transfert de chaîne, généralement non commercial, comportant un

groupement thiocarbonylthio :
$$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{R}^1 - \text{S} - \text{C} - \text{R}^2 \end{array}$$
 comme les dithioesters ($\text{R}^2 =$ alkyle ou aryle), dithiocarbamates ($\text{R}^2 =$ N,N'-dialkylamine), xanthates ($\text{R}^2 =$ alkoxy) et trithiocarbonates ($\text{R}^2 =$ thioalkyle), R^1 est un groupement alkyle dans tous les cas. Pour permettre un contrôle de la polymérisation, la constante de transfert de l'agent RAFT doit être élevée (>1000).

L'agent de transfert intervient dans deux étapes réversibles successives d'addition d'un radical sur un dithioester puis de fragmentation du bout de chaîne labile du radical intermédiaire pour former un nouveau radical et un nouveau dithioester, qui ont donné son nom à cette méthode de polymérisation radicalaire contrôlée :



Le radical intermédiaire doit généralement se fragmenter rapidement, donc ne pas être très stable, pour ne pas inhiber ou retarder la polymérisation.

Globalement, il s'agit donc d'un équilibre efficace pour le contrôle de la polymérisation entre les chaînes dormantes et les chaînes en croissance par le fait que les groupements R^1 ou polymère sont aussi labiles l'un que l'autre.

L'agent de transfert intervient dans le nombre de chaînes en croissance, il faut donc en tenir compte dans le calcul du degré de polymérisation en nombre. Pour obtenir un maximum de polymère sous forme dormante à la fin de la polymérisation, permettant de les réactiver si besoin est, il faut introduire l'agent RAFT en large excès par rapport à l'amorceur radicalaire. Les résidus dithiocarbonés des polymères synthétisés leur donnent une odeur peu agréable et une couleur jaune à rouge, qui peuvent être éliminées par modification chimique.

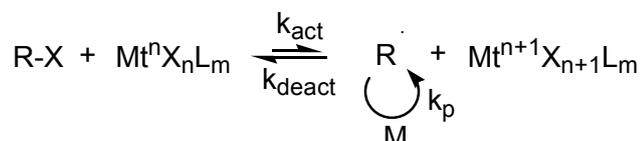
Cette polymérisation radicalaire contrôlée permet de polymériser une large gamme de monomères, plus importante que pour l'ATRP ou la SFRP, à des températures inférieures à 100°C et, comme pour la polymérisation radicalaire classique, par divers procédés : masse, solution ou en milieu hétérogène. Elle permet également de synthétiser des copolymères à bloc et des polymères à architecture plus complexe.

Pour chaque polymérisation radicalaire contrôlée, le choix judicieux de l'espèce ajoutée dans le milieu intervenant dans les équilibres réversibles permettra un contrôle de la polymérisation et la synthèse de polymère avec des caractéristiques définies.

La suite de notre étude se concentre sur l'ATRP, à notre avis la plus polyvalente des polymérisations radicalaires contrôlées.

2.2. Principe de l'ATRP

L'ATRP repose sur un équilibre de terminaison réversible, comme la SFRP, à l'aide de réactions d'oxydoréduction. L'espèce dormante possède une liaison labile C-halogène qui intervient dans l'équilibre suivant où X : halogène, Mt : métal de transition, L : ligand et M : monomère :



Les radicaux sont générés par une réaction d'oxydoréduction, catalysée par un ion métallique de transition complexé par un ligand, sur une liaison C-halogène. En effet, le métal attaque l'halogène et est oxydé par un transfert d'un électron suivi de l'ablation de l'atome halogéné pour créer un radical R[•]. Le phénomène inverse a lieu pour restituer l'halogène à partir du désactivant Mtⁿ⁺¹X_{n+1}L_m et du radical pour former l'espèce dormante. La croissance de la chaîne a lieu par addition de monomère sur l'espèce active.

L'ATRP permet de polymériser de nombreux monomères possédant des substituants capables de stabiliser le radical propageant sans interférer avec le catalyseur et ainsi avoir

une constante d'équilibre $K = \frac{k_{act}}{k_{deact}}$ suffisamment faible mais pas trop pour permettre la

propagation. Il s'agit des dérivés styréniques, les (méth)acrylates, (méth)acrylamides, les acides (méth)acryliques, l'acrylonitrile. Il a également été possible de polymériser la 4-vinylpyridine. Pour chaque monomère, il est cependant nécessaire de trouver les conditions opératoires (complexe catalytique, température, solvant) permettant d'obtenir le contrôle.

De nombreux monomères ne permettent encore pas leur polymérisation par ATRP. Les diènes, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle et l'éthylène ont une liaison C-halogène très peu réactive et donc très difficile à activer. Pour ces monomères, K est trop faible ([9, 10]).

Le polymère obtenu possède un bout de chaîne halogéné qui peut être très facilement transformé en hydrogène ou tout autre fonction (amine, azide, alcool, alcène, époxyde,...) en utilisant des réactions radicalaires, d'addition électrophile ou de substitution nucléophile ([10]) ; ou en ajoutant un autre composé vinylique comportant la fonction désirée pour arrêter la polymérisation ([9]).

Dans les paragraphes suivants, nous allons nous intéresser à chaque paramètre influençant l'équilibre permettant le contrôle de la polymérisation : le système d'amorçage, le complexe catalytique et la température.

2.3. Le système d'amorçage ([9, 10])

Le choix de l'amorceur est très important puisqu'il crée l'espèce réactive de la polymérisation. Sa concentration par rapport au monomère fixe également le nombre de

chaînes en croissance et donc le degré de polymérisation selon la relation :

$$DP_n = \frac{[\text{monomère}]_{t=0}}{[\text{amorceur}]_{t=0}} \times \text{conversion} .$$

Il doit donner un amorçage rapide et quantitatif pour que toutes les chaînes polymères soient amorcées en même temps et donc croissent de la même façon. Ceci n'est possible qu'avec une liaison C-halogène réactive et un métal qui a une grande affinité pour l'halogène concerné. L'amorceur doit également induire une chaîne polymère dormante stable pendant la polymérisation et donc avoir une liaison C-halogène relativement stable.

La réactivité des différents halogénures augmente dans le sens : R-F < R-Cl < R-Br < R-I car la stabilité de la liaison C-X évolue dans le sens inverse. La liaison C-F est trop forte pour être clivée homolytiquement. Les iodures sont extrêmement réactifs mais peuvent subir des réactions secondaires induites par la lumière ([5]). De plus, l'iode a peu d'affinité pour les métaux et il est possible que la liaison C-I se coupe hétérolytiquement ([11]). Les chlorures et les bromures sont donc les plus utilisés.

De plus, il est préférable que l'amorceur ait une structure similaire à celle de la chaîne dormante du polymère pour que la réactivité de la liaison C-halogène soit identique dans l'amorceur et dans le polymère dormant.

Les amorceurs efficaces en ATRP possèdent des groupements stabilisant les espèces radicalaires par des effets inductifs ou mésomères, comme les groupements allyle, aryle, carbonyle ou cyano dont l'effet stabilisant des radicaux augmente dans le sens méthyle < Cl < phényle \approx ester < cétone < CN ([11]). Quelques amorceurs ayant permis de mener à bien des polymérisations par ATRP sont répertoriés dans la figure 1-1 de la page suivante.

Comme nous l'avons vu, CCl₄ a été le premier halogénoalcane utilisé comme amorceur pour l'ATRP du méthacrylate de méthyle ([1]) avec un complexe catalytique de ruthénium. Il a également été employé pour la polymérisation du styrène et avec d'autres métaux de transition comme le fer, le nickel, le palladium et le rhodium. Ces amorceurs comportant plusieurs halogènes peuvent donner des polymères téléchéliques ou en étoile. Mais si ils comportent moins d'atomes d'halogènes, la polymérisation n'a pas lieu. L'amorceur mixte (CCl₃Br) est efficace pour amorcer la polymérisation de (méth)acrylates et d'acrylamides, à l'aide de la liaison C-Br, avec des complexes catalytiques de ruthénium et de nickel. Il permet d'obtenir des distributions très étroites de masses molaires quelle que soit la structure du monomère utilisé.

Les halogénures d'allyles ont servi pour la polymérisation contrôlée du styrène avec un catalyseur de cuivre (CuBr/bpy).

Les halogénures benzéniques (cf figure 1-1) ont été largement étudiés et utilisés pour la polymérisation du styrène et de ses dérivés car ils ont une structure similaire. Pourtant, l'utilisation du chlorure de benzyle pour la polymérisation du styrène en masse à 130°C avec un complexe catalytique de cuivre (CuBr/2,2'-bipyridine ou bpy) conduit à une distribution des masses molaires plus large qu'avec CCl₄ dans les mêmes conditions. Cependant, le bromure de benzyle combiné à un catalyseur mixte (CuCl/dNbpy (4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine)) à base de cuivre permet d'avoir une polymérisation contrôlée du MMA.

Les halogénures de 1-phényléthyle sont plus adaptés au contrôle de la polymérisation du styrène avec un complexe catalytique de cuivre (CuX/bpy ou dNbpy) mais la polymérisation n'est pas contrôlée avec un catalyseur à base de ruthénium. Si sur ces composés chlorés le groupement méthyle terminal est remplacé par un autre atome de chlore, les distributions de masses molaires sont réduites pour la polymérisation du styrène et du MMA avec un système catalytique à base de cuivre.

Le chlorure de benzhydryle génère facilement des radicaux et permet d'obtenir de très étroites distributions de masses molaires pour la polymérisation du MMA avec un complexe

catalytique de cuivre (CuCl/dNbpy) mais à condition d'être ajouté lentement dans le milieu réactionnel pour éviter les réactions de terminaison.

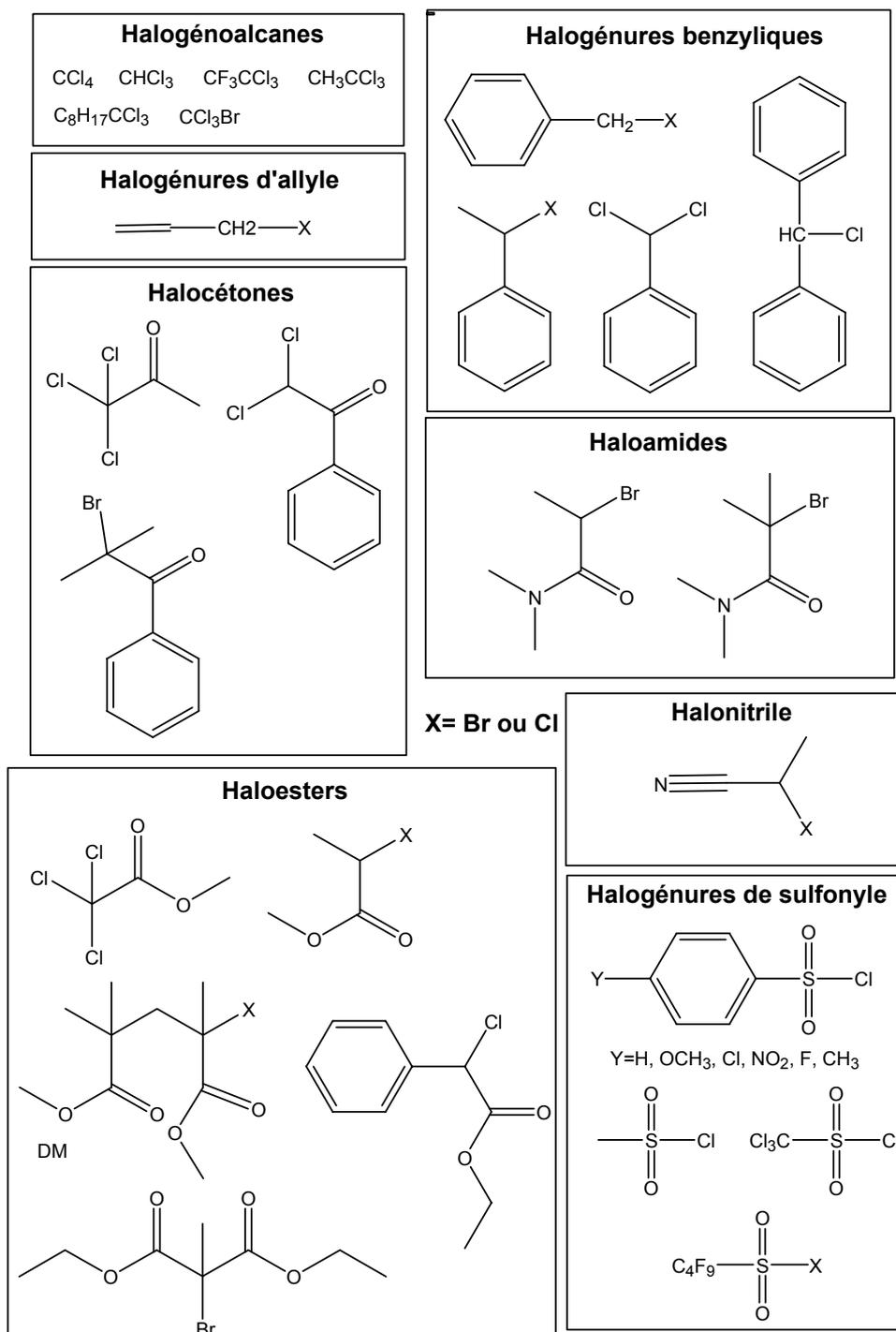


Figure 1-1 – Amorceurs d'ATRP

Les halocétones de la figure 1-1 sont particulièrement efficaces pour la polymérisation contrôlée du MMA : les composés di- et trichlorés avec des complexes catalytiques à base de ruthénium, et la bromocétone avec un catalyseur de nickel. L'utilisation de l'amorceur dichloré donne un meilleur contrôle que CCl₄ même si c'est un amorceur bifonctionnel. Ces amorceurs sont cependant trop réactifs pour être utilisés avec un catalyseur à base de cuivre et, dans ces conditions, la polymérisation n'est pas contrôlée.

Les haloesters conduisent à un radical moins électrophile que les halocétones et ont permis de polymériser de nombreux monomères comme les dérivés styréniques, les (meth)acrylates ainsi que d'utiliser des complexes catalytiques de ruthénium, cuivre, fer, nickel. Le trichloroacétate est efficace pour la polymérisation du MMA avec un catalyseur à base de ruthénium pour l'obtention de très étroites distributions de masses molaires.

Les α -halopropionates, qui ont une structure semblable aux acrylates, permettent de polymériser par ATRP les acrylates, acrylamides et dérivés styréniques. L'acrylate de méthyle et le styrène polymérisent de façon contrôlée, amorcés respectivement par l'éthyl 2-bromopropionate et l'éthyl 2-bromobutyrate avec un complexe catalytique CuBr/bpy plutôt qu'avec les mêmes amorceurs chlorés et CuCl/bpy. La polymérisation du N,N-diméthylacrylamide est contrôlée dans le toluène à 20°C amorcée par le méthyl 2-chloropropionate et catalysée par CuCl complexé. Malgré le fait que ces amorceurs ne conviennent pas a priori pour la polymérisation du MMA, à cause de la différence de réactivité de l'amorceur (halogénure secondaire) et de la chaîne dormante (halogénure tertiaire), l'utilisation d'éthyl 2-bromopropionate avec un complexe catalytique CuCl/bpy convient pour l'obtention du contrôle dans ce cas.

L'éthyl 2-bromoisobutyrate a une structure similaire aux méthacrylates et permet de polymériser par ATRP le MMA avec des catalyseurs à base de ruthénium, de fer et de nickel, mais également le styrène et les acrylates avec des complexes catalytiques comportant les mêmes métaux. Cependant, le même amorceur ayant un atome de chlore à la place de l'atome de brome ne permet d'avoir une polymérisation contrôlée du MMA, il faut utiliser le dimère DM pour réaliser un amorçage rapide avec un catalyseur à base de ruthénium. Ces conditions permettent également de polymériser le styrène et l'acrylate de méthyle. Ce dimère DM bromé convient pour la polymérisation par ATRP du MMA avec des catalyseurs à base de nickel.

L'amorceur de type malonate permet de polymériser par ATRP le MMA avec des catalyseurs de ruthénium et de fer pour obtenir des masses molaires légèrement supérieures à celles attendues mais l'utilisation de CuBr/dNbpy rétablit le contrôle sur les masses molaires.

Le dernier amorceur possédant un groupement benzénique et un groupement ester adjacent à l'atome d'halogène permettent la polymérisation contrôlée du MMA et du styrène avec un complexe catalytique de CuCl/bpy. L'amorçage est dans ce cas plus rapide qu'avec l'éthyl 2-chloropropionate.

Les haloamides avec des groupements N,N-alkylamide sont de bons amorceurs pour la polymérisation des acrylamides mais seulement sous leur forme bromée. En effet, la polymérisation du N,N-diméthylacrylamide avec un catalyseur à base de ruthénium permet l'obtention de masses molaires moyennes déterminées mais avec un indice de polymolécularité de 1,6. D'autres amorceurs chloroamides n'ont pas permis d'obtenir une polymérisation contrôlée.

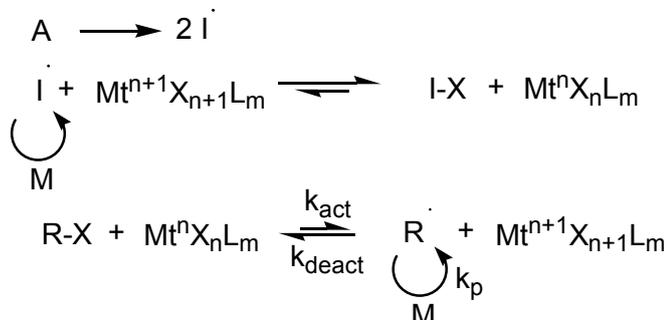
Les amorceurs halonitriles ont la même structure que le poly(acrylonitrile) sous sa forme dormante. Ils sont donc employés pour la polymérisation par ATRP de l'acrylonitrile avec un complexe catalytique à base de cuivre mais aussi pour la polymérisation du MMA avec un catalyseur à base de fer et du styrène avec CuCl/bpy. Ils permettent un amorçage très rapide car le groupement cyano est très électroattracteur. Ils ne peuvent pas être utilisés avec un complexe catalytique à base de ruthénium car ils désactivent le catalyseur en formant un complexe fort avec le métal.

Les halogénures de sulfonyle peuvent générer plus rapidement les radicaux que les halogénures carbonés et s'additionnent très efficacement. La constante d'amorçage est de deux (pour l'acrylate de méthyle) à quatre fois supérieure (pour le styrène et le MMA) à celle de propagation. L'avantage de ces amorceurs est que leurs divers substituants ont peu d'effet sur la vitesse d'addition. Ils peuvent être utilisés pour l'ATRP d'une grande variété de monomères dont les (méth)acrylates et les styréniques.

Les halogénures d'arènesulfonyles permettent la polymérisation contrôlée du styrène, du MMA et de l'acrylate de *n*-butyle avec un complexe catalytique CuCl/dNbpy. Avec un catalyseur à base de ruthénium pour la polymérisation par ATRP du MMA, l'efficacité d'amorçage est faible conduisant à des masses molaires moyennes plus importantes que celles désirées mais avec un indice de polymolécularité inférieur à 1,5.

Le radical formé par les halogénures de perfluoroalcanesulfonyle se décompose pour donner SO₂ et un radical fluoré, qui s'additionne sur le monomère pour amorcer la polymérisation. Ainsi, l'efficacité d'amorçage est diminuée, mais la polymérisation du MMA et du styrène avec des complexes catalytiques de cuivre et ces amorceurs est toujours contrôlée.

Il est également possible d'amorcer l'ATRP en utilisant un amorceur de polymérisation radicalaire classique comme l'AIBN, le métal de transition étant à son degré d'oxydation le plus élevé : il s'agit de la « reverse » ATRP ou ATRP inverse. Ainsi, l'amorceur se décompose en deux radicaux propageants qui vont être captés par le complexe catalytique avec une réduction du métal de transition et la formation d'une liaison C-halogène. Par la suite le même équilibre réversible que celui qui régit l'ATRP a lieu.



Cette polymérisation par ATRP inverse a permis de polymériser de manière contrôlée le MMA et le styrène avec des complexes catalytiques de cuivre et de fer en milieu homogène et hétérogène notamment en émulsion. Par la suite, nous ne discuterons pas de cette variante de l'ATRP.

Mais, le choix d'un amorceur seul ne suffit pas à obtenir un contrôle de la polymérisation par ATRP. Un complexe catalytique associé choisi de façon judicieuse est nécessaire car il va fixer la constante d'équilibre *K* et ainsi les concentrations en espèces actives et dormantes dans le milieu réactionnel.

2.4. Le complexe catalytique métal/ligand ([9, 10])

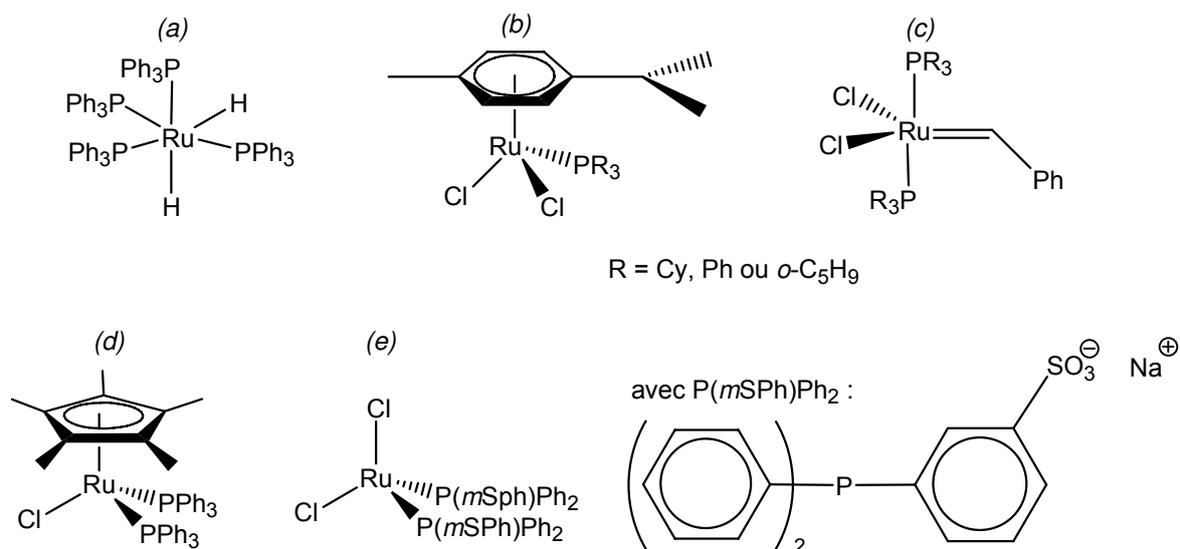
Le complexe catalytique en ATRP est formé d'un métal coordonné par un ligand, qui va lui conférer sa solubilité dans le milieu réactionnel et modifier son potentiel redox pour ajuster son activité. Le catalyseur métallique doit avoir deux degrés d'oxydation séparés d'une unité et avoir une grande affinité avec l'halogène concerné. Le degré d'oxydation le plus faible doit être le plus stable pour avoir une faible concentration de radicaux ainsi qu'une réaction rapide et réversible avec l'halogène. Le ligand qui lui est associé doit augmenter sa réactivité en créant une sphère de coordination acceptant un halogène, et ne complexer que le métal. Pour une activité catalytique optimale, le métal doit donc être utilisé avec un ligand approprié. Il n'existe pas de règle précise pour trouver un complexe catalytique efficace mais l'activité catalytique est accrue quand la densité électronique du métal augmente ou quand le potentiel redox du complexe diminue.

Les premiers complexes catalytiques testés ont été ceux utilisés pour l'ATRA ou l'addition Kharasch puis le spectre des recherches s'est étendu. Il s'agit des métaux de transition des groupes 6 à 11.

2.4.a. Le métal

Dans la littérature, nombreux sont désormais les métaux des groupes 6 à 11 du tableau périodique à avoir été testés comme catalyseurs pour l'ATRP (molybdène, rhénium, rhodium, palladium, nickel et fer) mais peu se sont révélés polyvalents et simples d'utilisation. Aussi, suite à la découverte de l'ATRP catalysée par un complexe de ruthénium par Sawamoto et al. ([1]) et par un catalyseur à base de cuivre par Matyjaszewski et al. ([2]), les complexes catalytiques impliquant ces deux métaux restent actuellement de loin les plus étudiés et présentent de nombreux avantages.

Le contrôle de la polymérisation du MMA catalysée par le complexe de ruthénium $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en présence de $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ et amorcée par CCl_4 a été amélioré en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$, et CHCl_2COPh comme amorceur. De plus, d'autres complexes ont été développés permettant de polymériser d'autres monomères et d'obtenir un très bon contrôle de la polymérisation : il s'agit des complexes de type hydruure, cymène, carbène ou même ionique ([9]) :



Le complexe d'hydruure de ruthénium (a) est plus actif que le premier catalyseur de ruthénium utilisé et peut être utilisé à 30°C pour la polymérisation contrôlée du MMA.

Les complexes avec le *p*-cymène (b) permettent de polymériser les méthacrylates avec une libération du ligand *p*-cymène pendant le déroulement de l'ATRP.

L'utilisation de complexes à base de carbène (c), dont le complexe de Grubbs, assure un bon contrôle de la polymérisation du MMA et du styrène.

Les complexes comportant un groupe métallocène (d), quant à eux, peuvent être utilisés pour la polymérisation par ATRP du MMA, du styrène et de l'acrylate de méthyle avec un amorceur chloré et en présence de $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$.

Enfin, un complexe avec un ligand ionique (e) a permis de polymériser de façon contrôlée le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) dans le méthanol en phase homogène sans protéger le groupe hydroxyle.

Les complexes catalytiques à base de cuivre sont cependant les plus employés parce qu'ils ont un faible coût et sont polyvalents. D'abord utilisés pour la polymérisation du

styrène, ils ont permis la polymérisation contrôlée des (méth)acrylates, (méth)acrylamides, styréniques ainsi que de l'acétonitrile. Mittal et al. ([12]) montrent que la polymérisation par ATRP de la méthyl vinyl cétone n'est pas possible à cause de la coordination du monomère avec le cuivre.

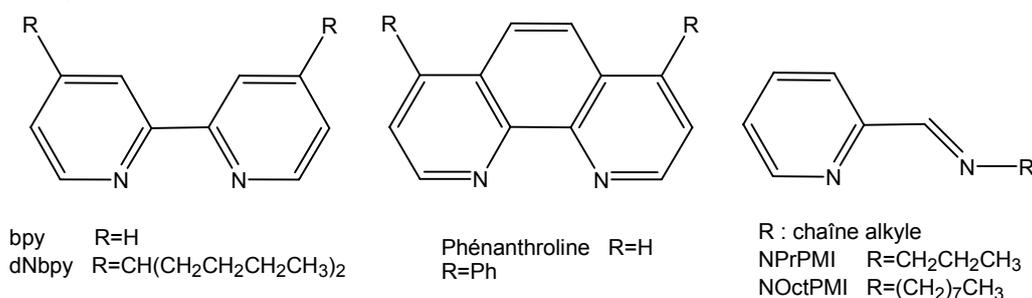
Les sels de cuivre halogénés, CuBr et CuCl, sont majoritairement utilisés. On peut citer l'utilisation d'autres sels de cuivre (I) ([9]) associés à des ligands azotés, qui accélèrent la polymérisation mais parfois diminuent le contrôle, comme le triflate de cuivre Cu(OCF₃SO₂), CuPF₆, le carboxylate de cuivre Cu(2-thiophèncarboxylate), Cu(OAc) ou CuSCN. D'autres sels comportant deux atomes de cuivre (I), Cu₂O, Cu₂S, Cu₂Se, Cu₂Te ont été utilisés pour les polymérisations du MMA et du méthacrylate de *n*-butyle amorcées par un chlorure de sulfonyle. L'apparition d'une période d'induction est observée et CuCl est supposé être formé par réaction avec l'amorceur. Le même échange est remarqué avec l'utilisation de CuC≡CPh, CuSPh ou CuSBu accompagné d'une faible efficacité dans le cas de l'ATRP du MMA avec le même type d'amorceur sulfoné. Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux halogénures de cuivre.

2.4.b. Le ligand

Les sels d'halogénures de cuivre sont associés à des ligands azotés car les ligands oxygénés, sulfurés ou phosphorés amènent des effets électroniques ou des constantes de liaison ne convenant pas. Ces ligands ont pour but de permettre la solubilisation du sel dans le milieu réactionnel et d'ajuster le potentiel redox du catalyseur. Ils peuvent être bidentés, tridentés ou tétradentés. Les ligands monodentés ne conviennent pas pour l'ATRP. Le cuivre (I) possède 4 sites de coordination et le cuivre (II) en possède 4 ou 5 suivant le ligand qui lui est associé.

L'activité du catalyseur est d'autant plus importante que l'état d'oxydation Cu(II) est stabilisé par le ligand. Elle augmente avec le nombre d'atomes d'azote coordinant du ligand et avec leur caractère donneur d'électrons. Mais, elle diminue avec un encombrement stérique important autour du métal et la présence de substituants fortement électroattracteurs dans la structure du ligand. Une étude de Tang et al. ([13]) détermine des constantes d'activation k_{act} dans l'acétonitrile à 35°C avec pour amorceur l'éthyl 2-bromoisobutyrate en piégeant les radicaux formés avec le TEMPO. Il classe ainsi différents ligands suivant l'activité du catalyseur décroissante : tétradentés cycliques et pontés > tétradentés branchés > tétradentés cycliques > tétradentés linéaires > tridentés > bidentés. De plus, la nature de l'azote coordinant est important pour l'activité du catalyseur qui diminue dans le sens pyridine ≥ amine aliphatique > imine.

Les ligands bidentés sont introduits à raison de 2 équivalents par rapport au sel de cuivre. Les plus utilisés sont les suivants :

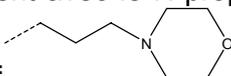


L'ajout de longues chaînes alkyles à la 2,2'-bipyridine permet de dissoudre le catalyseur dans des solvants peu polaires mais le rend moins actif ([13]). Dans les solvants non

polaires la forme $[Cu^I(bpy)X]_2$, avec $X=Cl$ ou Br , est prédominante, alors que dans un solvant polaire il s'agit de la forme $[Cu^I(bpy)_2X]$. Ces formes structurales prédominantes coexistent avec d'autres formes comme $[Cu^I(bpy)_2]^+[Cu^IX_2]^-$ dans un solvant non polaire. De plus, dans un solvant non polaire la bipyridine, ou ses dérivés, peuvent être substitués par le monomère qui est présent en plus grande quantité sur un ou deux sites de coordination. Pour le cuivre (II), les structures prédominantes sont $[Cu^{II}(dNbpy)_2Br]^+[Br]^-$ dans un milieu polaire et $[Cu^{II}(dNbpy)Br_2]$ dans un solvant apolaire ([14]).

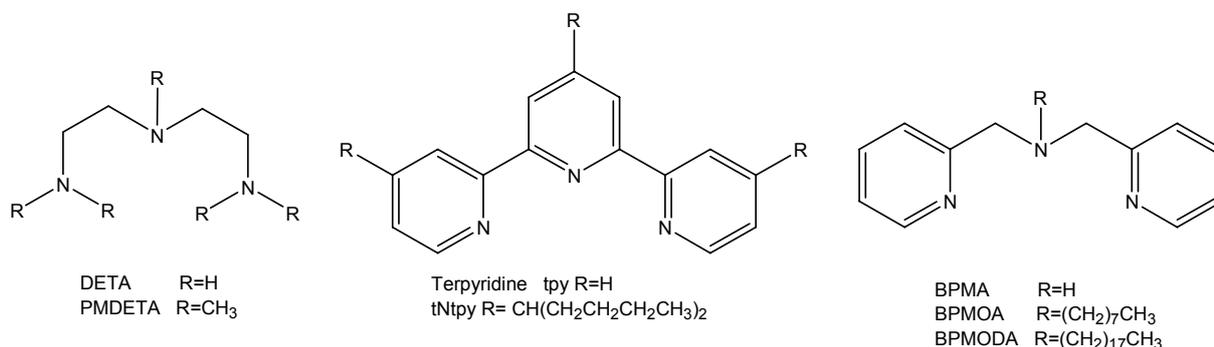
La phénanthroline ou son dérivé permettent la polymérisation contrôlée du styrène respectivement en phase hétérogène ou en masse avec $CuBr$ et en phase homogène avec $CuCl$ dans le 1,2 diméthoxybenzène.

Les ligands de type pyridinimine sont utilisés pour la polymérisation contrôlée des méthacrylates dans des solvants non polaires comme le toluène ou le *p*-xylène avec $CuBr$ et un amorceur bromé. Le styrène peut également être polymérisé par ATRP dans ces conditions mais en masse. Egalement avec le N-propyl-(2-pyridyl)méthanimine (NPrPMI) et

le même type de ligand où $R=$  associés à $CuCl$ et un amorceur oligo(éthylène glycol) bromé, la polymérisation contrôlée de méthyl poly(éthylèneglycol) méthacrylate est réalisée dans l'eau à 20°C jusqu'à 90% de conversion en 4 heures ([15]).

Les complexes formés avec ces ligands sont supposés avoir la même structure que ceux de la bipyridine.

Les ligands tridentés sont introduits en quantité stoechiométrique par rapport au sel de cuivre. Ils ont pour formule :



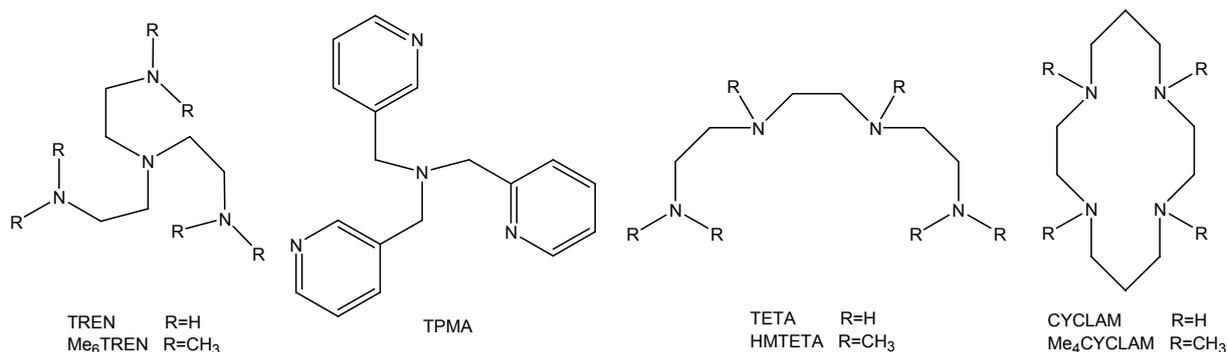
Le ligand tridenté le plus utilisé, puisqu'il est commercial et peu cher, est le PMDETA qui a permis la polymérisation contrôlée de nombreux monomères comme le MMA, le styrène et le MA avec, dans le cas des deux derniers monomères, une vitesse de polymérisation supérieure à celle obtenue en utilisant la bipyridine.

Le quatrième site de coordination libre du complexe de cuivre (I) peut être occupé par le monomère, au lieu d'un halogène, par l'intermédiaire de sa double liaison C=C si il n'y a pas dans le milieu de contre-ion coordinant. Le complexe catalytique a une forme prédominante neutre $[Cu^I(PMDETA)Br]$ coexistant avec d'autres structures comme $[Cu^I(PMDETA)]^+[Br]^-$ ou $[Cu^I(PMDETA)(S)]^+[Br]^-$ avec S : solvant ou monomère, ainsi que $[Cu^{II}(PMDETA)X_2]$ ([14]).

Le ligand tNtpy, dérivé de la terpyridine, est utilisé pour la polymérisation contrôlée en phase homogène du styrène et de l'acrylate de méthyle alors que l'utilisation de terpyridine conduit à un milieu hétérogène et à aucun contrôle de l'ATRP. La structure du complexe est la même que pour le PMDETA.

Le ligand constitué de deux unités pyridine et une unité amine, noté BPMA, a également permis la polymérisation par ATRP du styrène, du MMA et du MA.

Les ligands tétradentés sont également ajoutés en quantité stoechiométrique par rapport au ligand. Des exemples de ces ligands sont les suivants :



Les ligands à trois branches Me₆TREN et TPMA sont très efficaces pour la polymérisation des acrylates et du styrène. Ceci est dû à la très faible perte d'entropie lors du réarrangement du Cu^I en Cu^{II} ([13]). La structure prédominante la plus probable en solution avec Cu^IBr est [Cu^I(Me₆TREN)]⁺[Br]⁻ qui coexiste avec d'autres formes dont la forme neutre [Cu^I(Me₆TREN')Br] où le Me₆TREN coordine l'atome de cuivre avec seulement trois atomes d'azote. Pour le cuivre(II), la forme prédominante est [Cu^{II}(Me₆TREN)Br]⁺[Br]⁻ ([14]).

Le HMTETA, linéaire, est également très utilisé puisqu'il permet de réaliser la polymérisation rapide et contrôlée du MMA, du MA et du styrène. La structure du complexe avec Cu^ICl est dans ce cas [Cu^I(HMTETA)]⁺[Cu^ICl₂]⁻ et avec Cu^IBr, l'espèce désactivante a pour structure [Cu^{II}(HMTETA)Br]⁺[Br]⁻ ([14]).

Par contre, le Me₄CYCLAM n'a pas permis de polymériser plusieurs monomères de façon contrôlée dont le N,N diméthylacrylamide.

2.4.c. L'élimination du catalyseur

L'extraction du catalyseur du milieu réactionnel final est souvent problématique et est un frein au développement industriel de l'ATRP. A la fin de la polymérisation, le milieu réactionnel est mis à l'air et donc la totalité du Cu(I) est oxydé en Cu(II). Généralement, le polymère synthétisé contient une quantité de cuivre suffisante pour lui donner une couleur verte. Plusieurs méthodes de purification existent suivant les solubilités du polymère ([16]) :

- précipitation dans un solvant polaire, comme l'eau ou le méthanol, puisque Cu(II) y est très soluble. L'opération doit être répétée plusieurs fois pour être efficace.
- extraction par lavage du polymère une solution aqueuse d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), agent complexant le métal
- filtration du catalyseur par passage sur une colonne de silice ou d'alumine, ou adsorption sur une surface de gel de silice
- utilisation d'une résine échangeuse d'ions.

Par ces méthodes, il est cependant très difficile de purifier des polymères fonctionnalisés. De plus, elles ne sont pas utilisables à grande échelle. De nouveaux procédés ont donc été développés pour diminuer la concentration de cuivre dans le polymère en se basant sur la séparation du catalyseur par filtration ou décantation à l'aide de :

- la polymérisation dans un milieu biphasique avec un solvant de polymérisation classique, contenant le monomère, et un solvant fluoré ([17]) ou un liquide ionique ([18, 19]), contenant le complexe catalytique avec un ligand adapté fluoré ou ionique. Avec un solvant fluoré, à la température de polymérisation les deux phases deviennent miscibles. Les inconvénients sont que les solvants fluorés sont très

chers. Les liquides ioniques sont des sels organiques, liquides à températures ambiantes et stables jusqu'à 200°C. Soit la polymérisation se déroule en phase homogène et à la fin de la polymérisation un solvant apolaire est ajouté pour extraire le polymère synthétisé, qui est alors précipité ; soit le polymère forme une phase séparée au cours de la polymérisation. Les liquides ioniques conduisent à des polymérisations peu contrôlées car l'efficacité d'amorçage est souvent faible.

- la polymérisation sur phase solide, par exemple les résines Wang ([20]), mais il faut généralement s'arrêter à de faibles taux de conversion (15%) pour éviter le couplage des chaînes et la réticulation
- l'utilisation de catalyseur supporté par adsorption physique sur des particules de silice ou de polymère (PS) par exemple : ils peuvent être conditionnés dans des colonnes pour réaliser des polymérisations dans un procédé continu ([21])
- l'utilisation de catalyseur supporté par liaison chimique : ceci nécessite d'introduire des motifs entre le support et le catalyseur pour éloigner l'halogène afin qu'il soit plus accessible pour la réaction. Le support peut être des résines spécifiques comme les résines JandaJel ([22]).
- l'utilisation de catalyseur soluble à la température de polymérisation mais insoluble à température ambiante : il s'agit par exemple d'un copolymère à bloc de polyéthylène de faible masse molaire et de poly(éthylène glycol) sur lequel le ligand est ajouté par réaction chimique ([23])
- l'utilisation d'un catalyseur hybride solubilisé/supporté : pour palier la diminution du contrôle par l'utilisation de catalyseurs supportés, qui ne permettent pas de désactiver suffisamment rapidement les radicaux en croissance, un complexe catalytique désactivant CuX_2/L est ajouté en très faible quantité dans le milieu réactionnel, par exemple le système supporté $CuBr/4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine sur des billes de polystyrène avec en solution le couple $CuBr_2/Me_6TREN$ pour la polymérisation du MMA ([24]).

D'autres systèmes particuliers ont été mis au point pour faciliter l'élimination du catalyseur. Par exemple, Ding et al. ([25]) utilisent des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer Fe_3O_4 pour immobiliser leur ligand tétraéthyl diéthylène triamine, noté TEDETA, associé à $CuBr$ pour la polymérisation du MMA dans le toluène à 70°C amorcée par l'acétate de méthyl α -bromophényle. Les nanoparticules de catalyseur sont ainsi, selon les auteurs, « quasi-solubles » dans le milieu réactionnel car leur diffusivité est améliorée. L'efficacité d'amorçage de 50% est supérieure à celle de la polymérisation avec un complexe catalytique non supporté dans les mêmes conditions et peut même être portée à 85% en ajoutant dans le milieu réactionnel un peu de Cu_2Br . La polymérisation est contrôlée. Le catalyseur est séparé en créant un champ magnétique au fond du réacteur de polymérisation avec un barreau magnétique qui provoque la sédimentation des nanoparticules de catalyseur. Ainsi, dans le milieu réactionnel incolore séparé, la concentration en $CuBr$ n'est que de 6 ppm.

L'utilisation de catalyseurs supportés permet d'atteindre des concentrations en cuivre résiduel dans le polymère final inférieures à 5 ppm dans certains cas, fait industriellement intéressant ([3]). Ils peuvent être régénéré à l'aide de cuivre (0) ou d'un réducteur comme le 2-éthylhexanoate d'étain $Sn(EH)_2$ ou la triéthylamine pour reformer un complexe de cuivre (I) et être réutilisés au moins deux fois sans diminution notable du contrôle obtenu.

Pour améliorer le contrôle de la polymérisation, d'autres éléments peuvent être ajoutés dans le milieu réactionnel en faible quantité.

2.5. Utilisation d'un amorceur sacrificiel ou d'un désactivant

L'objectif est d'ajuster la concentration en espèces désactivantes de cuivre (II) pour déplacer l'équilibre entre les espèces dormantes et actives, et améliorer le contrôle. Un amorceur sacrificiel est un autre composé possédant une liaison C-halogène permettant d'amorcer la polymérisation. Le désactivant permettant d'ajuster le contrôle de la polymérisation est tout simplement un complexe de cuivre (II).

L'ajout de ces composés dans le milieu réactionnel a été réalisé, en premier lieu, quand le polymère est greffé sur une surface solide (plaques de silicium [26-30], particules de silice [31, 32], nanoparticules magnétiques [33], nanotubes hybrides peptide/polymère [34] ou cellulose [35], surfaces recouvertes d'or [26, 36]...). Ces surfaces sont modifiées chimiquement pour créer des sites d'amorçage et pouvoir réaliser la polymérisation par ATRP.

Tout d'abord, Ejaz et ses collaborateurs ([27]) montrent que le greffage de PMMA sur une plaque de silicium, possédant des sites d'amorçage chlorés, dans le diphényl éther à 90°C avec pour complexe catalytique CuBr/4,4'-di-*n*-heptyl-2,2'-bipyridine (dHbpy) conduit à la formation de PMMA non greffé en solution dont l'indice de polymolécularité est supérieur à 3. L'ajout d'un autre amorceur, le chlorure de *p*-toluènesulfonyle, permet d'obtenir des chaînes de PMMA libres d'indice de polymolécularité inférieur à 1,4 (étalonnage PS) et une évolution linéaire de l'épaisseur des greffons sur la plaque de silicium avec les masses molaires moyennes en nombre des polymères « libres » de PMMA. Mais les auteurs n'ont pu aller plus loin.

A contrario, Matyjaszewski et al. ([28]) préfèrent ajouter du cuivre (II) au début de la polymérisation pour le greffage du styrène sur des plaques de silicium, possédant des sites d'amorçage bromés, en masse à 100°C. Le cuivre (II) est introduit sous la forme CuBr₂/(dNbpy)₂ à raison de 5% par rapport à la quantité de cuivre (I) présente par le complexe catalytique CuBr/2(dNbpy). Ils observent également la présence de chaînes de PS dans la solution et une évolution linéaire de l'épaisseur des greffons sur la plaque de silicium avec les masses molaires moyennes en nombre des polymères « libres » de PS ainsi qu'avec le temps de polymérisation.

L'ajout de cuivre (II) est également choisi pour le greffage de méthoxy poly(éthylène glycol) méthacrylate dans l'eau à des températures inférieures ou égales à 30°C, à partir de surface d'or ou de plaque de silicium comportant des sites d'amorçage bromé, avec pour catalyseur CuBr/bpy et CuBr₂/bpy à raison de 10% à 30% par rapport à CuBr ([26, 36]).

Von Werne et al. ([32]) comparent les deux méthodes de contrôle de la polymérisation pour le greffage de PMMA et de styrène sur des particules de silice, possédant des sites d'amorçage bromés, dans le *p*-xylène catalysées par CuBr/2(dNbpy) respectivement à 90°C et 110°C. Cette équipe parvient à décrocher les greffons et montre que l'ajout de 5% à 15% de CuBr₂/2(dNbpy) par rapport à la quantité de complexe de cuivre (I) ralentit considérablement la polymérisation et ne permet pas d'obtenir le contrôle. En revanche, l'ajout d'un amorceur sacrificiel, l'éthyl 2-bromopropionate, permet d'améliorer le contrôle des polymérisations déjà contrôlées ou d'obtenir le contrôle du greffage. De plus, les masses molaires moyennes en nombre et les indices de polymolécularité des greffons et des chaînes polymères formées en solution sont quasiment identiques prouvant que toutes les chaînes polymères, greffées ou non, croissent de façon identique. Ce dernier point est confirmé par la suite par d'autres auteurs ([31, 33]).

Certains auteurs choisissent d'ajouter un amorceur sacrificiel plutôt que du cuivre (II) car ce dernier ralentit la polymérisation. De plus, par cette méthode ils peuvent estimer les masses molaires et indices de polymolécularité de leur greffons sans les décrocher en analysant les polymères « libres » formés en solution ([29, 34, 35]).

Du cuivre à l'état d'oxydation (II) est ajouté dans le cas de la polymérisation de divers monomères, par exemple : du MMA dans le xylène à 90°C ([37]), de l'acrylate de *n*-butyle dans le carbonate d'éthylène à 80°C ([38]) ou du 2-hydroxyéthyl méthacrylate dans le mélange 2-butanone/1-propanol à 50 et 70°C ([39]).

Du cuivre (II) est également utilisé lors de la copolymérisation en phase homogène du MMA à partir d'amidon acétylé dans le tétrahydrofurane à 70°C ([40]), du pullulane dans un mélange diméthylformamide (DMF)/eau à 50°C ([41]), de l'acétate de cellulose dans le dioxane à 75 et 90°C ([42]), du copolymère greffé d'acétate de cellulose-*g*-caprolactone dans le dioxane à 110°C ([43]), d'hydropropyl cellulose dans le toluène à des températures comprises entre 50 et 80°C ([44]) puis de l'acrylate de tert-butyle à partir du copolymère obtenu. Il est aussi introduit pour la copolymérisation du styrène à partir l'acétate de cellulose dans le dioxane à 110°C ([42]) et du méthacrylate d'hydroxyéthyle à partir du pullulane dans un mélange DMF/eau à 20°C ([41]). Dans ces cas, la quantité de complexe de cuivre (II) représente 10 à 80% de la quantité du complexe de cuivre (I).

La grande variété de solvants et de températures mis en jeu dans les exemples ci-dessous montre que l'ajout d'un amorceur sacrificiel ou d'un désactivant se fait au cas par cas.

2.6. Influence de la température ([5, 10])

La température des polymérisations par ATRP est comprise entre 20 et 110°C. Elle peut avoir une influence sur la solubilité et la structure du complexe catalytique. De plus, la vitesse de polymérisation augmente avec la température par l'augmentation à la fois de la constante de propagation et de la constante d'équilibre *K*. Le rapport de la constante de propagation et de la constante de terminaison augmente également avec la température. Donc le contrôle pourrait être amélioré par augmentation de la température. En revanche, la vitesse des réactions de transfert et d'autres réactions secondaires augmente aussi avec la température, ce qui peut favoriser les réactions de terminaison et diminuer le contrôle de la polymérisation par ATRP. Ainsi, il existe un optimum de température qui dépend des composants du milieu réactionnel (monomère, solvant, complexe catalytique).

2.7. Les différents modèles cinétiques en ATRP

Deux modèles cinétiques principaux ont été développés pour décrire l'évolution des concentrations pendant la polymérisation : le modèle général, le plus simple, et le modèle de Hanns Fischer. Le schéma cinétique suivant est utilisé :



Plusieurs hypothèses sont alors posées :

- l'amorçage est très rapide par rapport à la propagation, c'est-à-dire que toutes les chaînes polymères sont amorcées en même temps
- les réactions de transfert et autres réactions secondaires sont négligées
- les constantes de vitesse sont indépendantes de la longueur de la chaîne polymère donc **tous les radicaux sont notés R'**.

2.7.a. Le modèle général, le plus simple

Le modèle général ([5, 9, 10]) est suivi par la quasi-totalité des systèmes de polymérisation contrôlée par ATRP décrits dans la littérature. Il néglige les réactions de terminaison. Ainsi, la vitesse de polymérisation s'écrit $R_p = k_p [R^*][M]$. La polymérisation radicalaire contrôlée permettant d'avoir un nombre constant d'espèces radicalaires dans le milieu, on a donc $\frac{d[R^*]}{dt} = 0 = k_{act}[RX][Cu^I Y/L] - k_{deact}[R^*][XCu^{II} Y/L]$ soit

$$[R^*] = \frac{K[RX][Cu^I X/L]}{[XCu^{II} Y/L]}$$

$$\text{Ainsi } R_p = k_p K [M] \frac{[RX][Cu^I X/L]}{[XCu^{II} Y/L]} \quad (\text{eq 1})$$

Cette équation montre que la vitesse de polymérisation est du premier ordre par rapport à la concentration en monomère et à celles du complexe catalytique et de l'amorceur.

De plus, $\frac{d[M]}{dt} = -R_p = -k_p K [M] \frac{[RX][Cu^I X/L]}{[XCu^{II} Y/L]}$. L'intégration de cette équation conduit à :

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p [R^*] t = \frac{k_p K [RX][Cu^I Y/L]}{[XCu^{II} Y/L]} t \quad (\text{eq 2})$$

avec $\frac{k_p K [RX][Cu^I Y/L]}{[XCu^{II} Y/L]}$ étant une constante.

Dans la littérature, pour montrer que la concentration en radicaux est constante, les auteurs montrent l'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps de polymérisation.

De plus, le degré de polymérisation moyen en nombre est égal à $DP_n = \frac{\text{nombre d'unités monomères ayant polymérisé}}{\text{nombre de chaînes amorcées}} = \frac{X_M \cdot [M]_0}{[RX]_0}$ où X_M est la conversion du monomère. Ainsi, la masse molaire moyenne en nombre du polymère obtenu est $M_n = X_M \cdot M_M \frac{[M]_0}{[RX]_0}$ avec M_M : masse molaire du monomère. La masse molaire moyenne en nombre augmente donc linéairement avec la conversion du monomère.

L'indice de polymolécularité des chaînes synthétisées est décrit par la

$$\text{relation } I = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p [RX]_{t=0}}{k_{deact} [Cu^{II}]} \right) \left(\frac{2}{X_M} - 1 \right) \quad (\text{eq 3})$$

Cette équation démontre que pour de courtes chaînes ($[RX]_{t=0}$ grand) l'indice de polymolécularité est plus important que pour de plus longues et, dans tous les cas, il diminue avec la conversion. De plus, si du désactivant, complexe de cuivre (II), est ajouté dès le début de la polymérisation, l'indice de polymolécularité devient plus faible.

2.7.b. Le modèle de Hanns Fischer

Le modèle de Hanns Fischer ([45]) prend en compte l'existence de deux types de radicaux : les radicaux transitoires et les radicaux persistants, qui ne peuvent pas intervenir dans une réaction de propagation ou de terminaison. Dans le cas de l'ATRP, le radical

transitoire est R^\cdot et le « radical persistant » est $YCu^I X/L$, par analogie au modèle initialement décrit pour les nitroxydes.

On considère qu'à $t=0$, début de la polymérisation, il n'y a pas de radicaux dans le milieu réactionnel ni de cuivre (II) et que la propagation n'a lieu qu'une fois l'équilibre atteint.

D'après la réaction (1), les radicaux transitoires et persistants sont formés ensemble en quantité stoechiométrique et à la même vitesse. Les radicaux transitoires croissent par propagation (2). Les radicaux persistants ne réagissent pas entre eux mais se couplent aux radicaux transitoires par la réaction inverse de (1), notée (-1). La concentration des deux types de radicaux augmente d'abord linéairement, gouvernée par k_{act} , jusqu'à ce que les concentrations en radicaux deviennent telles que les réactions de terminaison (3) et la réaction inverse de décomposition (-1) concurrencent la formation de radicaux. En effet, les réactions de terminaison (3) provoquent un excès en radicaux persistants par rapport aux radicaux transitoires et cet excès augmente avec le temps. Ainsi, la réaction entre les radicaux transitoires et persistants (-1), présents en plus grand nombre, devient prépondérante. L'équilibre entre espèces dormantes et espèces actives se trouve ainsi déplacé vers la gauche, c'est-à-dire vers la formation des espèces dormantes. La concentration en radicaux transitoires ne cesse donc de diminuer. Donc, les réactions de terminaison s'inhibent pendant qu'elles se déroulent, bien qu'elles ne cessent jamais. Le système fonctionne un peu comme une boucle de rétroaction permettant le contrôle.

L'effet de radical persistant traduit cette préférence de couplage entre les radicaux persistants et transitoires. Il induit aussi une diminution de la concentration en radicaux transitoire, à l'origine de la croissance de la macromolécule, au cours du temps. La courbe $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps n'est donc plus une droite. Fischer établit le graphique en figure 1-2 qui permet de comprendre le phénomène.

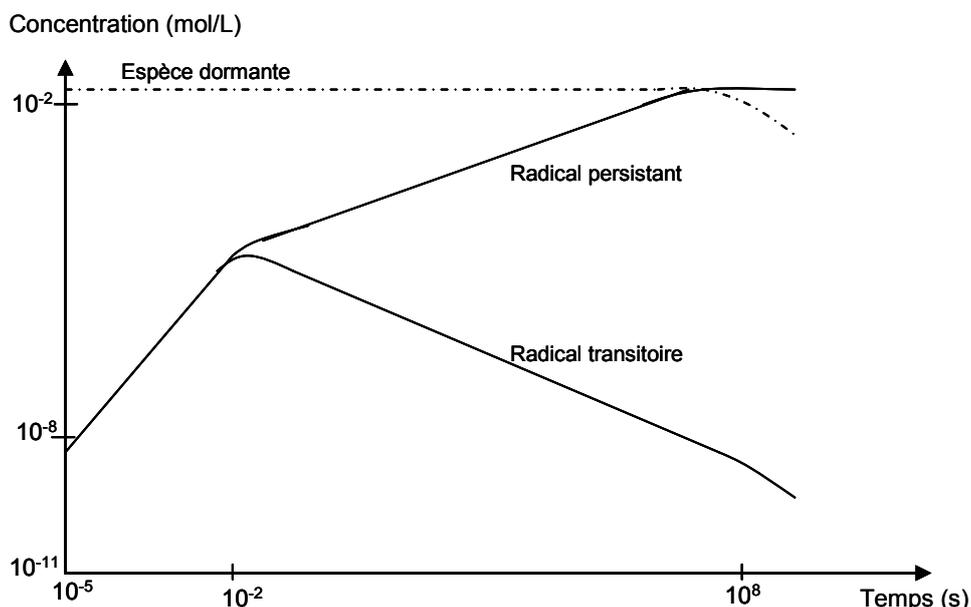


Figure 1-2 – Evolution des concentrations des radicaux et de l'espèce dormante dans le cas de l'effet de radical persistant

Dès les premiers instants de la polymérisation s'installe un équilibre décrit par l'équation : $k_a[RX][Cu^I X/L] = k_d[RX]_0$.

Dans le milieu, trois concentrations qui dépendent du temps : $[R^\cdot]$, $[Cu^I X/L]$ et $[M]$.

Les équations cinétiques correspondantes sont :

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_{act}([RX]_0 - [YCu^{II}X/L])([Cu^I X/L]_0 - [YCu^{II}X/L]) - k_{deact}[R^*][YCu^{II}X/L] - k_t[R^*]^2$$

$$\frac{d[YCu^{II}X/L]}{dt} = k_{act}([RX]_0 - [YCu^{II}X/L])([Cu^I X/L]_0 - [YCu^{II}X/L]) - k_{deact}[R^*][YCu^{II}X/L]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[R^*][M]$$

Après résolution mathématique, on obtient : $[YCu^{II}X/L] = (3k_t K^2 [RX]_0^2 [Cu^I X/L]_0^2)^{1/3} t^{1/3}$ et

$$[R^*] = \left(\frac{K[RX]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \text{ ainsi que } \frac{[M]}{[M]_0} = \exp\left(-\frac{3}{2} k_p \left(\frac{K[RX]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \right)$$

$$\text{Soit } \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{K[RX]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad (\text{eq 4})$$

Donc, selon le modèle de l'effet de radical persistant de Hanns Fischer, $\ln([M]_0/[M])$ ne varie pas linéairement avec le temps mais avec $t^{2/3}$.

De plus, le temps nécessaire pour obtenir 90% de conversion pendant la période d'équilibre est

$$t_{90} = \frac{(2\ln 10)^{3/2}}{3k_p^{3/2}} \times \left(\frac{k_t}{K[RX]_0[Cu^I X/L]_0} \right)^{1/2} \quad (\text{eq 5})$$

avec les restrictions correspondant au contrôle dans l'équilibre : $8\ln 10 \times \frac{K \times k_t}{k_p} < 1$ et

$$\frac{k_p^2}{k_{act} k_t} \leq [Cu^I X/L]^2.$$

En combinant les équations (4) et (5), on obtient :

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \frac{\ln 10}{t_{90}^{2/3}} t^{2/3} \quad (\text{eq 6})$$

De plus, l'indice de polymolécularité vaut :

$$I = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{[M]_0}{DP_n^2 [RX]_0} \left(\frac{\pi k_p^3 [Cu^I X/L]_0}{k_{act} k_{deact} k_t [RX]_0} \right) \operatorname{erf} \left[\sqrt{3k_p} \left(\frac{K[RX]_0 [Cu^I X/L]_0}{3k_t} \right)^{1/6} t^{1/3} \right] \quad (\text{eq 7})$$

Comme dans le cas du modèle général plus simple décrit précédemment, il diminue donc quand le temps de polymérisation augmente.

En outre, l'évolution de M_n avec la conversion du monomère est la même que pour le précédent modèle.

Shipp et al. ([46]) remarquent que l'effet de radical persistant permet de décrire des polymérisations en solution et/ou en utilisant un macroamorceur. Dans le cas du macroamorceur, la formation du désactivant est lente pendant toute la polymérisation.

Ainsi la différence majeure entre ces deux cinétiques est l'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps de polymérisation pour le modèle simple et avec $t^{2/3}$ pour le modèle de Hanns Fischer.

2.8. Les différents procédés de polymérisation

L'ATRP peut être réalisée en masse, en solution, en phase hétérogène (émulsion, suspension).

Une polymérisation en solution peut être nécessaire pour obtenir un milieu de polymérisation homogène pendant toute la polymérisation. Le choix du solvant est crucial car il peut être source de réaction de transfert ou d'autres réactions secondaires comme l'élimination de l'halogène de la chaîne dormante pour former HX, réaction plus prononcée dans les solvants polaires. De plus, il ne doit pas avoir d'interactions trop fortes avec le catalyseur, ce qui est généralement le cas avec les cétones. Par ailleurs, le solvant peut modifier la structure du complexe catalytique.

Une grande variété de solvants sont utilisés : des solvants apolaires (toluène, *p*-xylène,...), aprotiques polaires (diphényléther, diméthylformamide, acétone, tétrahydrofurane, acétonitrile...) ou protiques polaires (alcools, eau). Selon Tsarevsky et al. ([47]), les solvants protiques ne permettent pas une désactivation suffisante des radicaux actifs car le solvant peut coordonner de façon compétitive le centre métallique de cuivre (II) à la place de l'halogène. Ainsi, sans ajout de désactivant supplémentaire, les polymérisations sont alors rapides et souvent incontrôlées.

L'influence du solvant sur la polymérisation est démontrée par Matyjaszewski et al. ([38]) lors de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (BA) amorcée par le méthyl 2-bromopropionate, noté A, avec pour complexe catalytique CuBr/dNbpy avec un ratio $[BA]_0/[A]_0/[CuBr]_0/[bpy]_0=40/1/1/2$. Le benzène, le carbonate de diméthyle, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le 1,4-dioxane, le diphényl éther, le 1,4-diméthoxybenzène, l'anisole sont testés avec une concentration de monomère égale à 50% en masse. Ces polymérisations sont menées à 100°C pour tous les solvants sauf le benzène où la température de polymérisation est de 80°C. Les cinétiques sont du premier ordre pour ces polymérisations jusqu'à une durée de 8 heures mais le contrôle de la polymérisation n'est obtenu qu'avec l'anisole, le 1,4-diméthoxybenzène, le carbonate d'éthylène et de propylène. Un fait remarquable est que le carbonate d'éthylène augmente fortement la vitesse de polymérisation qui est alors supérieure à la vitesse de polymérisation en masse alors que ce devrait être l'inverse.

Cependant, une étude similaire pour la polymérisation du 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate (DMAEMA) amorcée par l'éthyl 2-bromoisobutyrate (EBriB) et catalysée par le couple CuBr/HMTETA avec $[DMAEMA]_0/[EBriB]_0/[CuBr]_0/[HMTETA]_0=127/1/1/1$ à 90°C montre que parmi l'anisole, le dichlorobenzène, l'acétate de butyle, le toluène et le carbonate d'éthylène, ce n'est pas le carbonate d'éthylène qui donne les meilleurs résultats mais le dichlorobenzène ([48]).

Des polymérisations contrôlées de méthacrylates ont été menées en phase aqueuse hétérogène.

La polymérisation par ATRP du méthacrylate de *n*-butyle en émulsion à 85°C amorcée par l'éthyl 2-bromopropionate, catalysée par le couple CuCl/2(dNbpy) avec le Brij75 (poly(oxyéthylène) lauryl éther avec 23 unités oxyéthylène) pour tensioactif est contrôlée ([49]). L'efficacité d'amorçage varie autour de 0,5. La conversion du monomère peut atteindre 80% sans perte de contrôle. La vitesse de polymérisation dépend des concentrations en complexe catalytique, en désactivant si il est ajouté, en amorceur et en tensioactif. Quand la température augmente, la taille des particules de polymère synthétisé et leur stabilité diminuent.

La polymérisation en suspension du MMA est réalisée, dans un premier cas, par Jousset et al. ([50]) à 60°C avec un complexe catalytique CuX/dNbpy (X=Br ou Cl) amorcée par l'éthyl 2-bromoisobutyrate avec divers tensioactifs non ioniques. Le monomère est introduit à 15% en masse dans l'eau, le tensioactif à environ 10% en masse par rapport au monomère et on

a $[MMA]_0/[EBriB]_0/[CuX]_0/[dNbpy]_0=300/1/1/2$. Dans tous les cas, la polymérisation est contrôlée. La conversion du monomère dépend du tensioactif et peut atteindre 97%. La stabilité de la suspension dépend également du tensioactif utilisé et elle est maximale avec le HV25 ($C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{25}OH$). L'utilisation d'un complexe catalytique $CuCl/dNbpy$ permettant l'échange d'halogène permet d'améliorer l'efficacité d'amorçage et d'abaisser l'indice de polymolécularité des chaînes synthétisées.

Dans un autre exemple, Zhu et al. ([51]) utilisent un système très différent avec un complexe catalytique $CuCl/bpy$ et le 1-chloro-1-phényléthane (PECl) comme amorceur tel que $[MMA]_0/[PECl]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0=200/1/1/3$. La phase aqueuse contient 1% de poly(alcool vinylique) jouant le rôle d'agent dispersant, et également NaCl pour éviter la migration du complexe catalytique dans la phase aqueuse. Les conditions du contrôle sont quasiment respectées à 90 et 95°C, avec 20% de NaCl, puisque l'indice de polymolécularité des chaînes est légèrement supérieur à 1,5. Mais l'efficacité d'amorçage n'est comprise qu'entre 0,1 et 0,15. Dans ces conditions, plus de 80% du monomère a polymérisé.

De plus, Ali et al. ([52]) ont copolymérisé le MMA et le poly(éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA) en suspension à 70°C amorcé par le chlorure de tosylé catalysé par le couple $CuBr/2(dNbpy)$. Dans un premier temps, tous les constituants sont polymérisés dans le diphényléther pour obtenir un faible taux de conversion, puis transvasés dans une solution aqueuse de poly(vinyl pyrrolidone) pour obtenir un bon contrôle. Les taux de conversion en monomère sont identiques à ceux obtenus par la polymérisation en solution et peuvent aller jusqu'à 70%.

Le dioxyde de carbone supercritique est également un solvant utilisé en ATRP. En plus d'être un solvant « vert », il a une très faible viscosité et est inerte vis-à-vis des radicaux, c'est-à-dire qu'il n'est pas la source de réaction de transfert.

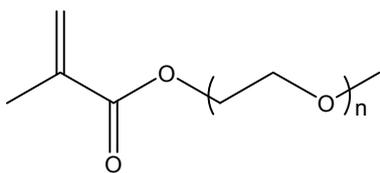
Il permet de polymériser en phase homogène des monomères fluorés comme l'acrylate et le méthacrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle (notés FOA et FMOA) avec un catalyseur fluoré de la bipyridine, le 4,4'-di(tridécafluoro-1,1,2,2,3,3-hexahydrone)-2,2'-bipyridine noté $dR_{16}bpy$, pour avoir un milieu de polymérisation homogène ([53]). Du cuivre (0) est ajouté dans le milieu de polymérisation pour qu'elle soit plus rapide. A 85°C, avec une pression de CO_2 de 30,6MPa et un amorceur classique, le méthyl 2-bromopropionate, le taux de conversion du FMOA atteint plus de 80%. Le polymère synthétisé est utilisé comme macroamorceur pour la polymérisation du DMAEMA et du MMA pour démontrer le caractère vivant de la polymérisation. Le poly(MMA), tout comme le copolymère poly(FOMA-*b*-MMA), est insoluble dans le CO_2 supercritique. Une polymérisation contrôlée en phase dispersée du MMA est réalisée en utilisant un polymère de poly(FOA) comme stabilisant stérique.

Villarroya et al. ([54]) ont utilisé la ϵ -caprolactone comme cosolvant pour solubiliser des chaînes polymères méthacrylates et ont synthétisé à 40°C sous une pression de CO_2 de 24,1M Pa avec un système catalytique $CuBr/bpy$ des copolymères de poly(MMA-*co*-HEMA) ayant un faible indice de polymolécularité.

Le milieu réactionnel de la polymérisation par ATRP comporte au minimum quatre composés : le monomère, l'amorceur, le catalyseur et son ligand. Pour un monomère donné, plusieurs combinaisons d'amorceur et de complexes catalytiques différents peuvent permettre d'obtenir le contrôle. L'exercice difficile imposé par cette polymérisation contrôlée est de les trouver et de sélectionner la plus performante. Pour orienter la sélection, effectuer une étude bibliographique peut s'avérer utile.

3. Polymérisation par ATRP des monomères apparentés au MDEGMA

Le monomère méthyl diéthylène glycol méthacrylate (MDEGMA), dont la polymérisation par ATRP sera étudiée dans cette thèse (cf chapitre 2), a très peu été étudié dans la littérature. Mais d'autres monomères de la famille des méthyl poly(éthylène glycol) méthacrylates (MPEGMA) ont été plus étudiés. Leur formule est la suivante :



Le MDEGMA correspond au cas $n=2$. Des MPEGMA ayant un nombre d'unités éthylène glycol allant jusqu'à 45 ont été polymérisés par ATRP.

Le méthacrylate de méthyle, pour lequel $n=0$, est le monomère apparenté le plus étudié dans la littérature.

3.1. Cas des méthyl poly(éthylène glycol) méthacrylates

Les poly(éthylène glycol)s sont des polymères hydrosolubles, hydrophiles, biocompatibles et non toxiques. Ils ne sont pas reconnus comme corps étrangers par notre organisme et s'y éliminent facilement. Ils peuvent donc circuler longtemps dans le sang et sont étudiés pour encapsuler des médicaments ([55]). Ils peuvent empêcher l'adsorption de protéines sur des surfaces solides et sont étudiés pour modifier les propriétés de surface de matériaux implantés dans le corps humain, notamment par greffage.

Les polymères comportant des chaînes poly(éthylène glycol) conservent une partie de ces propriétés. Les MPEGMA ont été étudiés pour la synthèse par polymérisation par ATRP :

- d'électrolytes pour batteries solides lithium-polymère ([56-58])
- de membranes sélectives pour la séparation du mélange de gaz CO_2/N_2 ([59])
- de polymères thermosensibles pour des applications biomédicales ([60-62])
- de tensioactifs ([63, 64])
- de surfaces modifiées résistantes aux protéines ([26, 65, 66]).

Une étude de Lad et al. ([67]) sur les rapports de réactivité de différents monomères (dans le toluène) suggère que les groupements poly(éthylène glycol) interagissent fortement avec le catalyseur de l'ATRP. Ces interactions sont maximales et jouent sur la réactivité de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ du monomère quand $n=6$.

3.1.a. Les conditions opératoires utilisées

Les conditions opératoires des polymérisations de MPEGMA menées **en milieu homogène** sont répertoriées dans le tableau 1-1 suivant.

Tableau 1-1 - Conditions opératoires des polymérisations de MPEGMA par ATRP en phase homogène

Ref	n	T(°C)	Solvant	Amorceur	Catalyseur	Ligand	[M] ₀	[M] ₀ /[A] ₀ /[Cu] ₀ /[L] ₀ /[Cu] ^{II} ₀	Conversion maximale	I (étalonnage)
[68]	7-8 45	20	sans eau	A1	CuCl	bpy HMTETA bpy	2,4 M 1,4 M nr 0,2 M	33/1/1/2 33/1/1/1 10/1/1/2	95% en 15h 99% en 30min 96% en 9min 95% en 15min	1,27 (PMMA) 1,19 (PMMA) 1,29 (PMMA) nr
[69]	8-9	25 90 25 90	toluène	PhBriB	CuBr	<i>n</i> -Pr-L <i>n</i> -Oct-L	nr 1 m/m	10/1/1/2 10/1/1/3	81% en 15h 95% en 3h 81% en 18h 95% en 4h	1,16 (PMMA) 1,14 (PMMA) nr nr
[15]	7-8	20 50 80 20	sans eau	OEGBr	CuCl	<i>n</i> -Pr-L2 <i>n</i> -Pr-L bpy	1,2 M	33/1/1/2	<5% en 4h 93% en 4h 90% en 1h 90% en 30min 75% en 5h >95% en 30min	nr 1,18 (PMMA) 1,25 (PMMA) 1,35 (PMMA) 1,45 (PMMA) 1,25 (PMMA)
[58]	9	90	DMF	PBA-Br	CuBr	HMTETA	nr	nr	nr	1,22 (nr)
[64]	4-5	88 84	2-butanone	EBriB	CuBr	PMDETA	0,73M	33,6/1/1/1 20/1/1/1	92,3% en 45h 76,3% en 2h	1,07 (PS) 1,11 (PS)
[70]	23	90	anisole	EBriB	CuCl	Me ₆ TREN	1 m/v	450/1/2/2	71,8%, pas de durée	1,06 (PMMA)
[56]	2 4-5 8-9	amb 90 90	acétone	PMMA-Br	CuBr+CuBr ₂	PMDETA	2,65M	200/1/1/3/0,05	nr nr nr	1,25 (PMMA) 1,31 (PMMA) 1,30 (PMMA)
[57]	5 9	90	MePyr	Copo1-Cl	CuCl	dMbpby	nr	nr	nr	nr
[61]	2 8-9	60	éthanol	MBrP	CuBr CuCl CuBr CuCl	bpy	0,8 v/v	100/1/1/2	90% en 3h 97% en 10h 91% en 3h 83% en 10h	1,72 (PS) 1,27 (PS) 1,18 (PS) 1,07 (PS)
[71]	23	70	anisole	EBriB	CuBr	PMDETA HMTETA	1 m/v 1 m/v	250/1/2/2 400/1/2/2 250/1/2/2 100/1/2/2	97% en 24h 78,6% en 24h 78,1% en 24h 95,7% en 24h	1,55 (nr) 1,73 (nr) 1,46 (nr) 1,31 (nr)
[62]	2 3	40	anisole	PBIEMA Copo2-Br PBIEMA	CuBr+CuBr ₂	dNbpy	0,67v/v	500/1/0,9/2/0,1	23% en 4h 20% en 3h 18%, pas de durée	1,06 (MALLS) 1,14 (MALLS) 1,09 (MALLS)
[63]	8-9	90	toluène	Zonyl-Br	CuBr	<i>n</i> -Pr-L	1,1 M	42/1/1/2	47% en 26h	1,20 (PMMA)

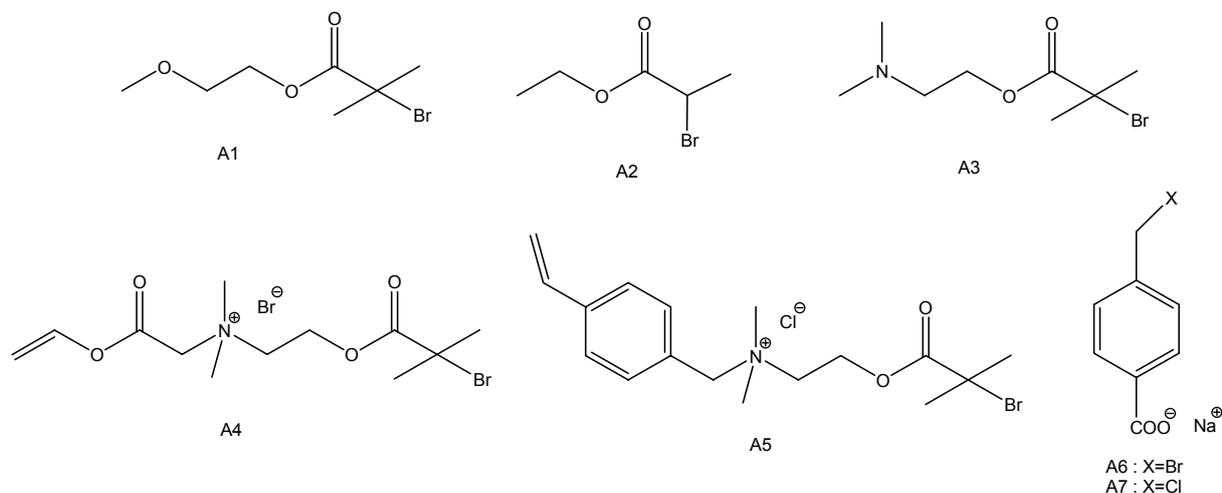
Ref : référence, nr : non renseigné, T : température, amb : ambiante, M : monomère, A : amorceur, L : ligand, I : indice de polymolécularité, M : mol/L, m/m : masse de monomère (g) par gramme de solvant, m/v : masse de monomère (g) par millilitre de solvant, v/v : volume de monomère (mL) par millilitre de solvant

Solvants : MePyr : 1-méthyl-2- pyrrolidone, DMF : diméthylformamide

Amorceurs : PhBriB : phényl α-bromoisobutyrate, EBriB : éthyl 2-bromoisobutyrate, MBrP : méthyl-2-bromopropionate, PBA-Br : poly(acrylate de butyle) à bouts de chaînes bromés, OEGBr : oligo(éthylène glycol) à bouts de chaînes bromés, PMMA-Br : poly(méthacrylate de méthyle) à bouts de chaînes bromés, BIEMA : 2-(2-bromoisobutyryloxy)éthyl méthacrylate, Copo1-Cl : poly(MMA-co-chlorométhylstyrène) à bouts de chaînes chlorés, Copo2-Br : poly(MMA-stat-BIEMA), Zonyl-Br : Zonyl FSO 100 ((CF₃)₇CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₆H) fonctionnalisé par le bromure de 2-bromoisobutyryle

Ligands : *n*-Pr-L : N-(*n*-propyl)-2-pyridylméthanimine, *n*-Oct-L : N-(*n*-octyl)-2-pyridylméthanimine, *n*-Pr-L2 : 2-pyridylméthanimine substitué par (CH₂)₃-N(CH₂)₂O, PMDETA : pentaméthyl diéthylène triamine, HMTETA : hexaméthyl triéthylène tétramine, bpy : 2,2'-bipyridine, dMbpby : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine, Me₆TREN : tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine

La première publication sur l'ATRP des MPEGMA de Wang et al. ([68]) est très complète et étudie l'influence de l'amorceur et du système catalytique sur la vitesse et le contrôle des polymérisations de MPEGMA de $n=7-8$ et $n=45$ dans l'eau à 20°C. Sept amorceurs différents A1-A7 sont testés en présence de CuCl/2(bpy) pour la polymérisation du MPEGMA avec $n=7-8$:



Tous les amorceurs permettent d'obtenir un taux de conversion du monomère proche de 100%.

Les amorceurs A6 et A7 permettent d'apprécier la différence de réactivité entre un amorceur chloré et un amorceur bromé. Avec ces deux amorceurs un taux de conversion du monomère de 99% est atteint en 10 heures avec A7 et en 15 minutes avec A6. En effet, la liaison C-Cl est plus forte que la liaison C-Br et sa rupture est plus difficile. Les amorceurs bromés présentent l'avantage de conduire à des vitesses d'amorçage et de polymérisation plus rapides que les mêmes amorceurs chlorés.

Les amorceurs A1 à A5 sont tous des amorceurs esters bromés et forment des systèmes mixtes R-Br/CuCl. D'après Matyjaszewski et al. ([72]), ces systèmes mixtes améliorent le contrôle sur la masse molaire moyenne en nombre par rapport aux systèmes R-Br/CuBr. Ceci est dû à un échange entre l'halogène porté par l'amorceur et celui du catalyseur qui va vers la formation de liaisons C-Cl plus fortes que les liaisons C-Br sur l'espèce dormante. La concentration en chaînes actives diminue et donc également la vitesse de propagation, ce qui améliore le contrôle. L'équilibre est atteint pour un pourcentage d'éléments R-Cl de l'ordre de 80-90%.

L'amorceur A5 conduit à des chaînes polymères de masse molaire moyenne double de celle attendue et ayant un indice de polymolécularité proche de 1,9. La polymérisation n'est pas contrôlée dans ces conditions. Les autres amorceurs permettent d'obtenir des polymères aux caractéristiques contrôlées.

Les auteurs montrent qu'avec l'amorceur A1 le rapport $[bpy]_0/[CuCl]_0$ peut être augmenté à 1/2 et que le rapport $[amorceur]_0/[CuCl]_0$ peut être abaissé à 1/0,1 sans perte de contrôle.

Avec ce même amorceur, selon les auteurs ([68]), l'utilisation du ligand tétradenté HMTETA à la place de la 2,2'-bipyridine ne modifie pas la vitesse de polymérisation mais l'indice de polymolécularité des chaînes augmente légèrement sans perte de contrôle.

Pour les références citées dans le tableau 1-1, les polymérisations sont menées à des températures modérées entre 20 et 90°C. Haddleton et al. ([69]) étudient les polymérisations à des températures comprises entre 25 et 90°C et montrent que la vitesse de polymérisation augmente avec la température pour des conversions inférieures à 80%. Wang et al. ([15]) font la même observation entre 20 et 80°C mais l'indice de polymolécularité augmente également avec l'augmentation de la température. Mais pour la copolymérisation du MPEGMA de $n=2$ à partir de PMMA-Br, Chang et al. ([56]) exposent

qu'ils ne peuvent pas réaliser la polymérisation à des températures supérieures à la température ambiante sans obtenir des chaînes avec un grand indice de polymolécularité donc sans perdre le contrôle.

Les solvants utilisés sont des solvants polaires, mis à part deux cas où il s'agit du toluène ([63, 69]). L'utilisation d'eau comme solvant par Wang et al. ([15]) permet d'accélérer considérablement la polymérisation du MPEGMA de $n=7-8$ par rapport la polymérisation menée en masse à 20°C tout en ayant le contrôle.

Pour toutes les polymérisations, les amorceurs utilisés sont des amorceurs bromés sauf pour l'étude de Higa et al. ([57]). Quand le rapport $[M]_0/[A]_0$ augmente, la vitesse de polymérisation diminue comme l'observent Neugebauer et al. ([71]).

Neugebauer et al. ([70]) et Lutz et Hoth ([61]) ont par ailleurs étudié la différence entre les deux systèmes d'amorçage R-Br/CuBr et R-Br/CuCl pour des MPEGMA ayant un nombre d'unités éthylène glycol de 2 et de 8-9. Dans les deux cas, l'utilisation du système R-Br/CuCl diminue la vitesse de polymérisation de plus de trois fois mais aussi l'indice de polymolécularité des chaînes synthétisées par rapport au système R-Br/CuBr. Pour la polymérisation du MPEGMA de $n=2$, seul le système d'amorçage R-Br/CuCl permet d'obtenir le contrôle de la polymérisation.

Le rapport $[A]_0/[Cu]_0$ est de 1/1 dans la majorité des cas. Neugabauer et al. ([70, 71]) utilisent un rapport 1/2 et dans les travaux de Sawamoto et al. c'est le rapport $[A]_0/[Cu^{I}+Cu^{II}]_0$ qui est de 1/1.

Du cuivre (II) est ajouté dans le cas de la copolymérisation à partir d'un macroamorceur par Chang ([56]) et Yamamoto ([62]).

Les ligands utilisés sont en grand nombre des ligands bidentés introduits avec un rapport $[CuX]_0/[L]_0=1/2$ ou $1/3$, $X=Cl$ ou Br , exceptionnellement par Haddleton et al. ([69]). Le seul ligand tridenté utilisé, le PMDETA, et les deux ligands tétradentés, HMTETA et Me_6TREN , sont introduits avec un rapport $[CuX]_0/[L]_0=1/1$. D'après les travaux de Wang et al. ([15]), à 20°C, le ligand bidenté le plus efficace parmi les trois testés pour le système étudié est la 2,2'-bipyridine.

Les polymères ainsi synthétisés ont des indices de polymolécularité inférieurs à 1,5 dans presque toutes les références.

Les polymérisations de notre monomère ($n=2$) avec des amorceurs bromés sont contrôlées à température ambiante dans l'acétone avec comme complexe catalytique CuBr/PMDETA en présence de CuBr₂ ([56]), à 60°C dans l'éthanol catalysée par CuCl/2(bpy) ([61]) et à 40°C dans l'anisole avec pour catalyseur CuBr/2(dNbpy) en présence de CuBr₂ ([63]).

D'autres polymérisations ont été menées **en phase hétérogène** pour greffer les MPEGMA sur des surfaces solides. Les conditions opératoires sont consignées dans le tableau 1-2 suivant.

Les conditions de polymérisation sont proches. Les températures de polymérisation sont inférieures ou égales à 30°C. Les solvants utilisés sont protiques polaires : il s'agit d'eau ou d'un mélange eau/méthanol. Les sites d'amorçage sont bromés. Brown et al. ([26]) constatent une même évolution de l'épaisseur des greffons, mesurée par ellipsométrie, en fonction du temps pour les trois amorceurs bromés.

Dans un seul cas, un système mixte R-Br/CuCl est utilisé. Le ligand utilisé est uniquement la bipyridine. Le ratio $[CuX]_0/[L]_0$ varie entre 1/2 et 1/3. L'utilisation de cuivre (II) est plus courante qu'en phase homogène.

Zheng et al. ([36]) étudient la cristallisation des polymères synthétisés. Seuls les poly(MPEGMA) avec n=22-23 cristallisent en lamelles perpendiculaires à la surface d'or dès une épaisseur de 20 nm.

Tableau 1-2 - Conditions opératoires des polymérisations de MPEGMA par ATRP en phase hétérogène

Ref	n	T(°C)	Solvant	A	Catalyseur	L	[M] ₀	[M] ₀ /[Cu] ^I ₀ /[L] ₀ /[Cu] ^{II} ₀
[26]	6-7	30	eau	Si1-Br Si2-Br Or1-Br	CuCl+CuBr ₂	bpy	1 m/v	1/0,02/0,05/0,002
[66]	9	amb	eau/MeOH (20/80 v)	Or2-Br	CuBr	bpy	0,53m/v	16,7/1/2
[65]	9	amb	eau/MeOH (20/80 v)	SiO ₂ -Br	CuBr	bpy	0,53m/v	16,7/1/2
[73]	9	amb	eau/MeOH (20/80V)	Or1-Br	CuBr	bpy	0,1 M	1/1/2
[36]	4-5 8-9 22-23	amb	eau	Or1-Br	CuBr+CuBr ₂	bpy	1,6 M	154/1/3/0,3

T : température, A : amorceur, L : ligand, amb : ambiante, v : en volume, nr : non renseigné, m/v : masse de monomère (g) par millilitre de solvant, M : mol/L

Amorceur : Si1-Br : plaque de silicium oxydée au plasma possédant une monocouche d'amorceur O-SiO₂-(CH₂)₃-O-CO-C(CH₃)₂-Br

Si2-Br : plaque de silicium oxydée au plasma possédant une monocouche d'amorceur O-SiO₂-(CH₂)₃-NH-CO-C(CH₃)₂-Br

SiO₂-Br : plaque de silice possédant une couche d'amorceur S-(CH₂)₁₁-O-CO-C(CH₃)₂-Br par dépôt de vapeur

Or1-Br : plaque d'or possédant une couche d'amorceur S-(CH₂)₁₁-O-CO-C(CH₃)₂-Br

Or2-Br : plaque d'or possédant une couche mixte d'amorceur S-(CH₂)₁₁-O-CO-C(CH₃)₂-Br et de S-(CH₂)₁₁

Ligand : bpy : 2,2'-bipyridine

Ces polymérisations en phase hétérogène ne seront plus développées dans la suite de ce manuscrit.

3.1.b. Etudes cinétiques

Parmi toutes les références présentées dans le tableau 1-1, quatre ([63, 64, 68, 69]) réalisent l'étude cinétique de la polymérisation en phase homogène, c'est-à-dire étudient l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps de polymérisation.

La polymérisation du MPEGMA avec n=7-8 en masse ou dans l'eau réalisée par Wang et al. ([68]) suit une cinétique du premier ordre par rapport au monomère. Elle obéit donc au modèle cinétique général. Cependant, la polymérisation en masse démarre après une période d'induction de 2 heures inexplicée par les auteurs. De ces études cinétiques, il apparaît que la polymérisation est plus rapide dans l'eau qu'en masse. Pourtant, d'après la loi de vitesse donnée par l'équation (eq1), l'eau étant un solvant diluant le milieu réactionnel, la vitesse de polymérisation devrait diminuer. Les auteurs concluent alors que l'eau n'a pas le rôle de solvant mais d'accélérateur. De plus, comme la polymérisation en milieu aqueux permet également d'obtenir des chaînes polymères d'indice de polymolécularité inférieur à ceux des chaînes polymères obtenues par polymérisation en masse, l'eau permet également d'améliorer le contrôle.

L'étude cinétique de la polymérisation du MPEGMA avec 8-9 unités éthylène glycol est réalisée à différentes températures (25, 40, 60 et 90°C) par Haddleton et al. ([69]). Les auteurs testent l'adéquation de leurs points avec les deux lois cinétiques présentées au paragraphe 2.7. Ils déduisent que les points cinétiques sont mieux corrélés par la loi cinétique générale consistant en une évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps de polymérisation. Pourtant les coefficients de régression des deux modèles dans chaque cas sont très proches. Ce n'est que pour des températures élevées et à des hauts taux de

conversion du monomère qu'une déviation de ce modèle cinétique est observée à cause, selon les auteurs, de l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel et/ou de la présence de réactions de transfert. Les auteurs concluent que les modèles cinétiques conventionnellement étudiés sont trop simples par rapport à la réalité.

Shemper et al. ([64]) étudient la cinétique de polymérisation du MPEGMA avec $n=4-5$ à 76°C alors que les autres résultats fournis résultent de polymérisations menées à des températures supérieures à 80°C . A 76°C , les auteurs estiment qu'ils ont une cinétique de polymérisation du premier ordre jusqu'à 81% de conversion du monomère puis une légère déviation de la linéarité aux temps de réaction plus longs. La courbe $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps s'incurve vers le bas au-delà de ce taux de conversion mais les auteurs ne testent pas la loi cinétique de Hanns Fischer.

La cinétique de polymérisation du MPEGMA avec 8-9 unités éthylène glycol de Hansen et al. ([63]) est du premier ordre par rapport au monomère uniquement jusqu'à 30% de conversion du monomère puis la courbe s'incurve vers le bas à cause, selon les auteurs, d'une augmentation de la viscosité et d'une diminution de la solubilité. De plus, étrangement, la droite $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps ne passe pas par l'origine. Ici encore, le modèle cinétique de Hanns Fischer n'est pas testé.

Globalement, les polymérisations de MPEGMA suivent la loi cinétique générale mais pas sur la gamme totale des taux de conversion pouvant être atteints. La loi cinétique de Hanns Fischer est très peu souvent testée et elle n'est parfois pas en meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux.

3.1.c. Les différentes techniques de récupération du polymère

Dans la majorité des cas, le complexe catalytique est séparé du milieu réactionnel par passage sur une colonne d'alumine neutre ([62-64, 68, 70, 71]), basique ([56, 69]) ou sur une colonne de silice ([15, 61]). Ensuite, le polymère est précipité dans l'hexane ([56, 62, 64, 70]) ou récupéré par lyophilisation ([15, 68]), évaporation sous vide ([63]), ultrafiltration ([71]) ou dialyse dans l'eau suivie d'une distillation azéotropique ([61]).

Pour les applications d'électrolytes solides de batteries à ion lithium, les polymères sont uniquement précipités dans l'éther de pétrole seul ([58]) ou avec de l'éthanol ([57]).

3.1.d. Caractérisation du polymère obtenu

Les taux de conversion du monomère sont déterminés majoritairement par RMN ^1H en comparant les signaux du monomère et du polymère ([56, 61, 63, 68-71]) mais aussi par chromatographie en phase gazeuse ([62]), par gravimétrie ([64]) ou chromatographie d'exclusion stérique ([15]).

Les masses molaires moyennes et les indices de polymolécularité sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à partir d'un étalonnage PMMA dans la majorité des cas ou d'un étalonnage PS. Dans une référence ([62]), l'appareil de SEC est muni d'un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (multi angle laser light scattering ou MALLS) qui permet d'accéder aux masses molaires moyennes et à l'indice de polymolécularité vrais des chaînes.

Les masses molaires moyennes sont également calculées à partir des spectres RMN ^1H sauf dans l'étude de Wang et al. ([15]). Neugebauer et al. ([71]) remarquent une énorme différence entre les valeurs des masses molaires moyennes en nombre déterminées par RMN ^1H et SEC, de 6 à 8 fois inférieures aux premières, car l'étalonnage effectué à partir d'étalons poly(méthacrylate de méthyle)s linéaires ne correspond pas à leurs copolymères greffés ayant de longues chaînes pendantes ($n=23$).

De même, pour les résultats présentés par Lutz et al. ([61]) pour du poly(MPEGMA) avec $n=8-9$, les résultats de SEC avec un étalonnage PS sont quatre fois inférieurs à ceux calculés à partir de la RMN ^1H . Mais pour les poly(MPEGMA) de $n=2$, les résultats concordent.

Les résultats de Wang et al. pour les poly(MPEGMA) de $n=7-8$ et de Haddleton et al. ([69]) pour des poly(MPEGMA) de $n=8-9$ sont très proches ([68]).

Pour une polymérisation contrôlée, les chromatogrammes SEC sont monomodaux et dans un cas, un épaulement apparaît aux hautes masses molaires ([63]).

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion du monomère est rarement tracée. Wang et al. ([15, 68] à 20°C) obtiennent l'évolution linéaire attendue pour les MPEGMA avec $n=7-8$ en accord avec les valeurs théoriques. Les points de Hansen et al. ([63]) peuvent être corrélés par une droite entre 15 et 45% de conversion mais cette droite ne passe pas par l'origine du graphique (étalonnage PMMA). Dans les deux cas, l'indice de polymolécularité des chaînes augmente légèrement avec la conversion alors que l'inverse est attendu. Cependant à 50°C , pour la polymérisation des MPEGMA avec $n=7-8$ réalisée par Wang et al. ([15]) M_n mesurée est beaucoup plus importante que celle calculée de façon théorique. L'écart entre M_n mesurée et M_n théorique et l'indice de polymolécularité des chaînes synthétisées diminuent quand la conversion du monomère augmente.

D'autres méthodes ont également été mises en œuvre pour caractériser les polymères synthétisés vis-à-vis des applications visées : mesure de l'angle de contact ([63]) ou conductibilité ([56-58]) par exemple.

3.2. Cas du méthacrylate de méthyle

Etant donné le faible nombre de références portant sur le MDEGMA ou les monomères apparentés, nous avons également réalisé une étude bibliographique sur la polymérisation par ATRP du méthacrylate de méthyle qui est un monomère voisin, dont les études peuvent nous fournir des informations précieuses. Le méthacrylate de méthyle est en effet un monomère très utilisé pour les études fondamentales sur l'ATRP : influence du ligand, du solvant, etc. Ainsi de nombreuses publications concernent ce monomère.

3.2.a. Les conditions opératoires utilisées

Les conditions opératoires des polymérisations du MMA **en milieu homogène** sont répertoriées dans le tableau 1-3 suivant, qui est non exhaustif.

Plusieurs auteurs ont étudié l'**influence du ligand** sur la vitesse de polymérisation du MMA.

Haddleton et al. ([74]) s'intéressent aux ligands bidentés dit « de type Schiff » pour la polymérisation à 90°C amorcée par l'éthyl 2-bromoisobutyrate avec CuBr pour catalyseur et un rapport optimal $[\text{MMA}]_0/[\text{EBriB}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{L}]_0=100/1/1/2$. Pour les ligands N-(alkyl)-2-pyridylméthanimine, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle linéaire permet d'augmenter la solubilité du complexe catalytique dans les solvants non polaires. La vitesse de polymérisation dans le toluène diminue quand le substituant éthyle est remplacé par un substituant propyle mais elle reste ensuite identique pour tous les autres substituants alkyle linéaires avec un nombre d'atomes de carbone compris entre 3 et 18. L'indice de polymolécularité des chaînes varie très peu et reste inférieur à 1,35. De plus, si la chaîne alkyle n'est plus linéaire mais branchée, la vitesse de polymérisation diminue considérablement alors que l'indice de polymolécularité des chaînes, I estimé par un étalonnage PMMA, augmente et une perte de contrôle est possible. Egalement, si l'hydrogène de la fonction imine est remplacé par un groupement méthyle, la vitesse de polymérisation avec un substituant propyle est inchangée alors que I augmente. Pour les ligands N-alkyldiazabutadiène, la polymérisation est incontrôlée.

Tableau 1-3 – Exemples de conditions opératoires des polymérisations du MMA par ATRP en phase homogène

Ref	T(°C)	Solvant	A	Catalyseur	Ligand	[M] ₀	[M] ₀ /[A] ₀ /[Cu ^I] ₀ /[L] ₀ /[Cu ^{II}] ₀	Conversion maximale	I (étalonnage)
[75]	90 15 40 25	toluène sans	EBriB	CuBr	<i>n</i> -Pent-L <i>n</i> -Bu-L	0,25 m nr	100/1/1/3 200/1/1/3 100/1/1/3	94,6% en 9,1h 31,1% en 207h 62% en 15h 92% en 20h	1,31 (PMMA) 1,17 (PMMA) 1,24 (PMMA) 1,34 (PMMA)
[76]	80 100 120	pyridine	MCIP MBrP	CuCl CuBr CuCl	bpy	0,25 v	100/1/1/3	30% en 240min 70% en 75min 78% en 100min 91% en 100min 79% en 50min	1,40 (PMMA) 1,30 (PMMA) 1,27 (PMMA) 1,30 (PMMA) 1,15 (PMMA)
[77]	90	xylène	BMPE	CuCl	PMDETA dNbpy PCPIIm	40,2 M	800/1/1/2	28% en 50min 39% en 160min 14% en 340min	1,30 (uni) 1,19 (uni) 1,25 (uni)
[78]	90	DMF (33% vol)	EBriB	CuBr	<i>bis</i> (pyEtdiim)	0,67 v	100/1/0,5/0,5 100/1/0,5/1	88% en 210min 85% en 75min	1,50 (PMMA) 1,34 (PMMA)
[79]	90	<i>p</i> -xylène	TCE	CuCl+CuBr ₂	HMTETA	0,4 m	300/1/0,5/0,5/0,024	93% en 10h	1,14 (uni)
[80]	30 90	anisole	EBriB	CuBr	PMDETA	0,5 v	1000/1/1/1	80% en 52h 70% en 90min	1,35 (PS) 1,12 (nr)
[81]	90 60 90 60	toluène DMSO	EBriB	CuBr	<i>n</i> -Pr-L	0,5 v	127/1/1/2,1	77% en 4h 27% en 6h 39% en 1h 51% en 6h	1,11 (PMMA) nr nr 1,23 (PMMA)
[82]	35	éthanol/eau (5/1 vol.)	EBriB	CuBr CuCl	bpy PMDETA HMTETA <i>o</i> -phen <i>o</i> -phen	0,5 v	200/1/1/0,5	75,5% en 150min 31% en 18h30 90% en 4h 80% en 190min 70% en 8h20	1,20 (PMMA) 1,48 (PMMA) 1,64 (PMMA) 1,15 (PMMA) 1,21 (PMMA)
[83]	85	sans	BPN	CuCl	PMDETA	nr	100/1/1/1	92% en 1h	1,20 (PS)
[84]	35	acétone/eau (91,4/8,6 vol.)	EBriB	CuCl	bpy	0,38 v	160/1/1/2	89% en 22h30	1,15 (PMMA)
[85]	90	toluène	MBB	CuBr	PMDETA BPIEP HMTETA	4,68 M	100/1/1/2	98% en 5h30 73% en 5h30 98% en 5h30	1,34 (PMMA) 1,26 (PMMA) 1,41 (PMMA)

Chapitre 1 : Bibliographie sur la synthèse par ATRP de copolymères greffés à partir de la cellulose et de ses dérivés

Ref	T(°C)	Solvant	A	Catalyseur	Ligand	[M] ₀	[M] ₀ /[A] ₀ /[Cu ^I] ₀ /[L] ₀ /[Cu ^{II}] ₀	Conversion maximale	I (étalonnage)
[86]	90	toluène	EBP PBMP BBMP	CuCl	bpy	10 M	20/1/1/3	74% en 24h 93% en 24h 74% en 24h	1,92 (MALLS) 1,30 (MALLS) 1,23 (MALLS)
[87]	90	toluène	tBuBriB	CuBr	<i>n</i> -Oct-L	0,5 v	100/1/1/2,2 200/1/1/2,2	89,9% en 255min 61,4% en 255min	1,07 (PMMA) 1,09 (PMMA)
[63]	90	toluène	Zonyl- Br	CuBr	<i>n</i> -Pr-L	0,5 v	50/1/1/2 100/1/1/2 200/1/1/2	89% en 3h 83% en 5h 88% en 7h	1,17 (PMMA) 1,21 (PMMA) 1,24 (PMMA)

Ref : référence, nr : non renseigné, T : température, amb : ambiante, M : monomère, A : amorceur, L : ligand, I : indice de polymolécularité, uni : étalonnage universel, m : fraction massique de monomère dans la solution, v : fraction volumique de monomère dans la solution, M : mol/L

Solvants : DPE : diphenyléther, DMF : diméthylformamide, DMSO : diméthylsulfoxyde

Amorceurs : EBriB : éthyl 2-bromoisobutyrate, MXP : méthyl 2-halopropionate (X=Br ou Cl), BMPE : phényl 2-bromo-2-méthylpropionate, TCE : trichloroéthanol, BPN : 2-bromopropionitrile, MBB : 3-bromo-3-méthyl-2-butanone, EBP : éthyl-2-bromopropionate, PBMP : phényl 2-bromo-2-méthylpropionate, BBMP : benzyl 2-bromo-2-méthylpropionate, tBuBriB : *ter*-butyl-2-bromoisobutyrate

Zonyl-Br: Zonyl FSO 100 ((CF₃)₇CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)₈H) fonctionnalisé par le bromure de 2-bromoisobutyryle

Ligands : PMDETA : pentaméthyl diéthylène triamine, HMTETA : hexaméthyl triéthylène tétramine, bpy : 2,2'-bipyridine, PCPIIm : 2-pyridinecarboxaldéhyde pentylimine, bis(pyEtdiim) : bis(2-pyridinyl)éthylènediimine, *o*-phen : ortho-phénanthroline, BPIEP : 2,6-*bis*(1-(2,6-diisopropylphénylimino)éthyl)pyridine, *n*-Pent-L : N-(*n*-pentyl)-2-pyridylméthanimine, *n*-Bu-L : N-(*n*-butyl)-2-pyridylméthanimine, *n*-Oct-L : N-(*n*-octyl)-2-pyridylméthanimine, *n*-Pr-L : N-(*n*-propyl)-2-pyridylméthanimine

Zhang et al. ([88]) étudient la polymérisation du MMA dans le *p*-xylène à 90°C en testant différents amorceurs, catalyseurs et ligands bidentés avec $[MMA]_0/[A]_0/[CuBr]_0/[L]_0=150/1/1/2$ à l'aide d'un synthétiseur automatique. Les auteurs testent les combinaisons CuX (X=Cl ou Br)/dérivés de la bipyridine avec pour amorceur le chlorure de *p*-toluènesulfonyle. Les systèmes ayant un complexe catalytique constitué de bipyridine ou 4,4'-méthyl-2,2'-bipyridine sont hétérogènes. La substitution par des chaînes alkyle plus longues permet d'obtenir un milieu homogène. Pourtant, les auteurs remarquent que l'hétérogénéité du système n'a pas d'influence notable sur la vitesse de polymérisation. Les ligands dérivés de la bipyridine par introduction de groupements linéaires nonyle, hexyle et tridécanyle permettent d'obtenir une polymérisation contrôlée, la vitesse de polymérisation diminuant avec la longueur de la chaîne alkyle. Les meilleurs résultats sont ainsi obtenus avec le complexe CuBr/4,4'-dihexyl-2,2'-bipyridine avec 55% de conversion du monomère en 215 minutes et $I=1,11$ (étalonnage PMMA). Les auteurs remarquent que les systèmes utilisant CuBr ont une vitesse de polymérisation plus élevée et des indices de polymolécularité plus faibles si un amorceur bromé lui était associé plutôt qu'un amorceur chloré à cause de l'échange d'halogène.

Pour la polymérisation du MMA à 35°C dans l'acétone amorcée par l'éthyl 2-bromoisobutyrate, Chatterjee et al. ([84]) remarquent que le complexe catalytique $CuCl_2/2,2'$ -bipyridine devient insoluble dans le milieu réactionnel, ce qui conduit à sa précipitation au cours de la polymérisation. L'ajout de 8,6% à 12% d'eau en volume dans l'acétone permet d'avoir un milieu homogène avec ce catalyseur. L'acétone contenant 8,6 % d'eau est optimale pour obtenir une polymérisation la plus rapide et un indice de polymolécularité le plus faible. Pour les autres compositions, $1,10 < I < 1,20$. Les auteurs comparent également les systèmes R-Br/CuBr et R-Br/CuCl dans des milieux réactionnels acétone/eau contenant 0 et 12% d'eau en volume. Dans les deux cas, le complexe catalytique CuBr/bpy ne se dissout pas totalement dans le milieu réactionnel et donc I est plus élevé mais toujours inférieur à 1,5. Ainsi, d'autres ligands sont testés dans un milieu aqueux (12% en volume) : l'orthophénanthroline, le PMDETA, le HMTETA et le Me₆TREN. Le Me₆TREN ne permet pas d'obtenir le contrôle. Parmi les trois autres ligands, l'orthophénanthroline donne les meilleurs résultats (95% de conversion du monomère en 21 heures et $I=1,22$).

Les ligands les plus utilisés sont donc des ligands bidentés dérivés de la pyridine, de type N-(alkyl)-2-pyridylméthanimine ou l'orthophénanthroline. Les rapports $[CuX]_0/[L]_0$ sont compris entre 1/0,5 et 1/3, large gamme, mais permettant toujours d'obtenir le contrôle. Le PMDETA est le seul ligand tridenté commercial et le 2,6-bis(1-(2,6-diisopropylphénylimino)éthyl)pyridine est synthétisé, ils sont ajoutés dans un rapport $[CuX]_0/[L]_0$ allant de 1/0,5 à 1/2. Les ligands tétradentés, le HMTETA et le bis(2-pyridinyl)éthylènediimine, sont utilisés dans les mêmes proportions mais dans les travaux de Iovu et al. ([78]) un rapport $[CuX]_0/[L]_0$ de 1/1 conduit à des chaînes d'indice de polymolécularité de 1,5 qui s'abaisse à 1,34 quand le rapport $[CuX]_0/[L]_0$ est de 1/2.

D'après le tableau 1-3, les **températures** de polymérisation du MMA sont comprises entre 15 et 120°C, gamme plus large que pour les MPEGMA. L'augmentation de la température augmente la vitesse de polymérisation tout en conservant le contrôle ([75, 76, 80, 81]). L'effet de la température est également étudié par Noda et al. ([87]) qui ont mis au point un système de polymérisation par ATRP en continu du MMA. L'augmentation de la température entre 60 et 100°C augmente fortement la vitesse de polymérisation. L'indice de polymolécularité varie peu pour des températures de polymérisation de 75 à 100°C mais diminue de 1,26 à 1,06 pour 120 minutes de polymérisation quand la température augmente de 60 à 75°C.

Les polymérisations du MMA sont majoritairement menées dans des **solvants** apolaires, toluène ou xylène, mais aussi dans des solvants hydroorganiques (éthanol ou acétone, eau) ou des solvants polaires (pyridine, DMF, DMSO).

Les **amorçeurs** sont, à une exception près ([79]), tous des esters bromés et majoritairement associés à CuBr. Les travaux de Bouhier et al. ([86]) montrent que le contrôle de la polymérisation est obtenu avec des amorçeurs haloesters tertiaires mais pas secondaires. Seul dans quatre études ([77, 83, 84, 86]) un système mixte est utilisé permettant l'échange d'halogène. De La Fuente et al. ([76]) étudient les trois systèmes R-Br/CuX et R-Cl/CuCl à trois températures. Le système R-Cl/CuCl conduit à une polymérisation moins rapide et des masses molaires très éloignées de leurs valeurs théoriques, signe d'une faible efficacité d'amorçage, par rapport aux deux autres systèmes. Ces derniers donnent des vitesses de polymérisation semblables mais des masses molaires moyennes plus proches de leurs valeurs théoriques. De plus, des indices de polymolécularité plus faibles sont obtenus en utilisant le système mixte R-Br/CuCl. A contrario, les résultats de Jewrajka et al. ([82]) avec pour ligand l'orthophénanthroline, montrent que le système R-Br/CuBr permet d'obtenir une vitesse de polymérisation plus grande et des indices de polymolécularité plus faibles qu'avec le système R-Br/CuCl à cause, selon les auteurs, de la perte de l'ion Cl^- dans le solvant protique polaire du désactivant $\text{CuCl}_2/o\text{-phen}$ utilisé diminuant donc sa concentration et le contrôle.

La vitesse de polymérisation diminue avec l'augmentation du rapport $[\text{M}]_0/[\text{A}]_0$ comme le démontrent les travaux de Noda ([87]) et Hansen ([63]). De plus, le rapport $[\text{A}]_0/[\text{Cu}]_0$ est de 1/1 dans la majorité des cas sauf dans les travaux de Iovu ([78]) et de Karanam ([79]) où ce rapport est de 1/0,5.

Du cuivre (II), désactivant, est ajouté dans une seule référence ([79]) avec un système d'amorçage R-Cl/CuCl réputé incontrôlé ([72]).

Le MMA a également été greffé sur des surfaces solides et polymérisé à l'aide de catalyseurs supportés formant des milieux de polymérisation hétérogènes. Ces cas étant beaucoup plus nombreux que pour les MPEGMA, nous ne les répertorions pas.

3.2.b. Etudes cinétiques

La quasi-totalité des travaux répertoriés dans le tableau 1-3 réalisent le tracé de $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ en fonction du temps de polymérisation sauf dans quelques références ([37, 79, 83, 86, 88]). L'évolution est linéaire, indiquant que la polymérisation par ATRP du MMA suit le modèle cinétique général, sauf pour quelques cas particuliers que nous allons détailler. Parmi les polymérisations ayant une cinétique du premier ordre par rapport au monomère, dans deux cas il y a un temps d'induction pouvant atteindre quelques heures qui, selon Haddleton et al. ([74]), peut être dû à une présence d'oxygène ou d'une autre impureté dans le milieu réactionnel. De La Fuente et al. ([76]) ne tentent pas d'expliquer ce phénomène mais remarquent que le temps d'induction diminue quand la température de polymérisation augmente.

Dans le cas de la polymérisation du MMA dans le DMSO à 90°C ([81]), $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ en fonction du temps a une valeur constante pour des temps supérieurs à une heure avec une valeur de conversion du monomère correspondant à seulement 39%. L'abaissement de la température à 60°C permet de retrouver l'adéquation avec la cinétique générale et d'atteindre des taux de conversion de plus de 50%. De plus, à cette température, la polymérisation dans le DMSO est plus rapide que dans le toluène car, selon les auteurs, le DMSO stabilise la séparation de charge dans l'état de transition et modifie la structure du catalyseur.

Parmi les ligands étudiés par Jewrajka et al. ([82]), le PMDETA conduit à une déviation de la droite $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ en fonction du temps de polymérisation qui s'incurve très rapidement vers le bas et ne permet pas d'atteindre des taux de conversion très élevés

(<40%). Les auteurs attribuent ce phénomène à la dismutation du complexe catalytique CuBr/PMDETA visible par le changement de couleur du milieu réactionnel de marron à bleu à l'ajout de l'amorceur.

Les mêmes déviations sont observées par Chatterjee et al. ([84]) avec les ligands PMDETA, HMTETA et Me₆TREN et le même changement de couleur est constaté à l'ajout de l'amorceur avec le PMDETA et le HMTETA indiquant la dismutation du complexe catalytique. Seul l'orthophénanthroline, malgré qu'il soit partiellement soluble dans le milieu réactionnel, permet d'adhérer au modèle cinétique général.

3.2.c. Les différentes techniques de récupération du polymère

Le complexe catalytique est séparé du milieu réactionnel par passage sur une colonne d'alumine neutre ([63, 76, 81, 83]), basique ([74, 87]) ou sur une colonne de silice ([79]). Ensuite, le polymère est précipité dans l'hexane ([74, 76, 83]) puis purifié par extraction à l'aide d'un solvant organique([86]), ou précipité dans un mélange eau/méthanol ([82, 84]) ou encore récupéré par évaporation sous vide du milieu réactionnel ([63, 79]).

Dans certains cas, le polymère est uniquement précipité dans l'hexane ([78, 80, 85]).

Nous remarquons par ailleurs que pour les études fondamentales de l'ATRP, le polymère synthétisé est analysé mais n'est pas nécessairement purifié et isolé.

3.2.d. Caractérisation du polymère obtenu

Les taux de conversion du monomère sont déterminés majoritairement de façon gravimétrique ([74-76, 78, 80, 83, 85, 86]) mais aussi par chromatographie en phase gazeuse ([37, 77, 88]) ou par RMN ¹H ([63, 87]).

Les masses molaires moyennes et les indices de polymolécularité sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à partir d'un étalonnage PMMA dans la majorité des cas. L'utilisation d'un étalonnage PS ([80, 83]) ne paraît pas adapté. Les masses molaires moyennes et l'indice de polymolécularité vrais des chaînes sont également obtenus par utilisation d'un détecteur MALLS ([86]) ou de l'étalonnage universel ([77, 79]).

Les masses molaires moyennes en nombre, M_n, augmentent linéairement avec la conversion dans toutes les références où les auteurs ont réalisé l'étude cinétique (cf paragraphe 3.2.b). Un écart existe pourtant entre les valeurs théoriques calculées à partir du taux de conversion du monomère et les valeurs déterminées par chromatographie d'exclusion stérique. Dans la majorité des cas, l'écart est constant quel que soit le taux de conversion et est attribué à l'efficacité d'amorçage qui est inférieure à 1. Mais, la différence entre M_n théorique et M_n mesurée peut augmenter avec la conversion du monomère, comme constaté dans les travaux de Noda ([87]), de Mittal ([85]) et de De La Fuente ([76]) dans le cas du système R-Cl/CuCl à 80 et 100°C. Le phénomène inverse, à savoir la différence entre M_n théorique et M_n mesurée diminuant avec la conversion du monomère, est observé dans les travaux de Iovu et al. ([78]) pour les polymérisations homogènes en solutions avec 33% en volume de DMF et n'est pas expliqué.

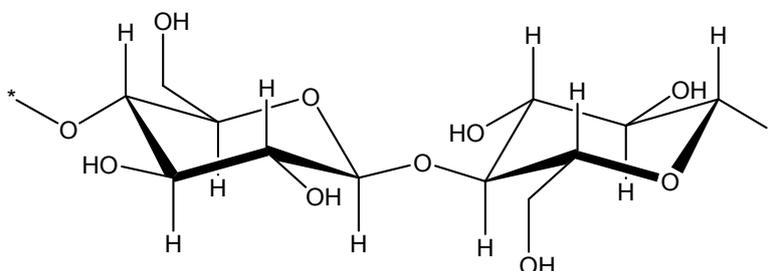
L'indice de polymolécularité, I, est inférieur à 1,5 quand la polymérisation est contrôlée, ce qui est le cas dans la majorité des références du tableau 1-3. Suivant les conditions réactionnelles, I diminue avec la conversion du monomère comme le prédit le modèle cinétique général ([77, 78, 82, 84]), il reste constant ([76, 87]) ou il augmente avec la conversion ([63, 80, 85]). Selon Ramakrishnan et al. ([80]), l'augmentation de l'indice de polymolécularité est dû à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel. Dans les cas

où I diminue avec la conversion, les résultats de Xue et al. ([77]) montrent que pour des conversions du monomère inférieures à 10%, I est supérieur à 1,5 mais les autres auteurs n'indiquent les indices de polymolécularité qu'au-delà de 10% de conversion.

Après avoir étudié les polymérisations par ATRP des méthyl poly(éthylène glycol) méthacrylates et donné les éléments principaux concernant celle du méthacrylate de méthyle, nous allons maintenant nous intéresser aux copolymérisations par ATRP de la cellulose et ses dérivés.

4. Copolymérisation par ATRP de la cellulose et de ses dérivés

Découverte par Payen en 1838, la cellulose est un polymère naturel présent dans un tiers des végétaux de la planète ([4, 5]), dont le motif de répétition est formé de deux unités D-glucose liés en β -1,4 selon :



Elle est extraite du coton et du bois pour être commercialisée et intervient dans la composition du papier. Régénérée, elle est utilisée sous la forme de rayonne dans les textiles ou sous forme de film Cellophane pour l'emballage. La présence de trois fonctions hydroxyle par cycle glucosidique permet de modifier la cellulose par réaction chimique, notamment pour améliorer sa solubilité dans les solvants organiques, et a conduit à la synthèse d'un grand nombre de dérivés produits industriellement. Le premier est le nitrate de cellulose ou nitrocellulose découverte en 1846, en premier lieu employé comme explosif, puis comme peinture sous sa forme stable ou membrane de microfiltration. Plastifié par le camphre, ce dérivé cellulosique breveté sous le nom de Celluloïd en 1870 fut le premier polymère plastique utilisé sous forme de film pour l'industrie cinématographique. Puis, les esters cellulosiques organiques se sont développés, se substituant peu à peu à la nitrocellulose. La cellulose peut également être modifiée pour former des éthers, qui ont une large gamme d'application allant des émulsions aux adhésifs. ([4])

Parmi les esters cellulosiques organiques, l'acétate de cellulose découvert en 1865, est le plus important. Il est très largement présent dans notre vie quotidienne ou l'industrie dans :

- les matrices d'encapsulation de médicaments, d'insecticides, de cosmétiques et de stabilisants pour les pneus
- des composites : de fibres naturelles pour le textile ou l'automobile, de papier, de panneaux isolants transmettant la lumière et de générateur de gaz dans les airbags et les gilets de sauvetage
- les supports de films photographiques et cinématographiques et sous forme de film pour protéger les écrans LCD
- les filtres de cigarettes et les couches pour bébé
- les chromatographes sur lit simulé
- les membranes de microfiltration, d'ultrafiltration, d'osmose inverse, d'hémodialyse ainsi que pour la séparation de gaz et de pervaporation.

Il est intéressant de noter que les membranes synthétisées à partir d'esters cellulosiques permettent de couvrir tout le spectre de filtration.

De plus, l'acétate de cellulose est intrinsèquement biodégradable : il faut seulement 18 jours pour qu'un film d'acétate de cellulose avec 2,5 groupements acétate par cycle glucosidique disparaisse totalement par compostage. ([89])

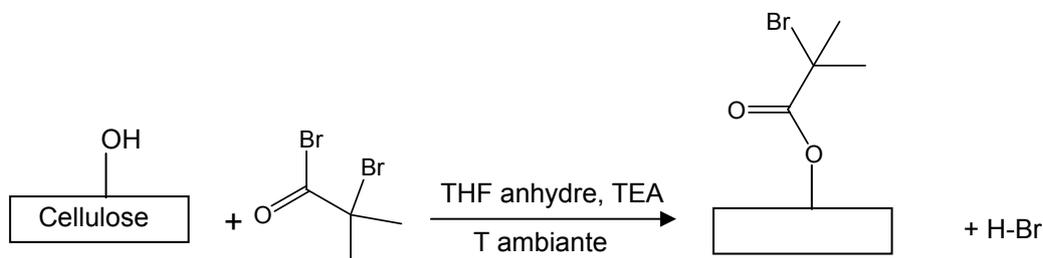
D'autres modifications de la cellulose et de ses dérivés sont étudiées par greffage d'un autre polymère par l'intermédiaire des fonctions hydroxyle restantes. Pour effectuer la polymérisation par ATRP, il faut introduire des sites d'amorçage, c'est-à-dire des liaisons C-halogène, sur le dérivé cellulosique qui devient alors un macroamorceur. Puis la copolymérisation peut être menée en phase hétérogène, si la cellulose est le polymère précurseur, ou en phase homogène, si il s'agit d'un dérivé cellulosique.

4.1. En phase hétérogène

La synthèse de copolymères permet de modifier les propriétés de surface de la cellulose pour la rendre hydrophile ou hydrophobe ([90-92]), antibactérienne ([93]), pour augmenter l'absorption des couleurs ([92]), ou pour modifier la taille des pores des membranes d'ultrafiltration ([94]).

4.1.a. Synthèse du macroamorceur

Le macroamorceur est synthétisé par estérification de fonctions hydroxyle de la cellulose selon le schéma suivant, représentatif de la synthèse la plus fréquemment réalisée :



Les conditions opératoires correspondantes sont répertoriées dans le tableau 1-4 suivant.

L'acide bromhydrique formé durant la réaction est neutralisé par une base, la triéthylamine.

L'examen de la littérature montre que la synthèse de macroamorceurs bromés s'effectue toujours dans des conditions voisines, à savoir : dans le tétrahydrofurane à température ambiante à l'aide de bromure de 2-bromoisobutyryle pendant une durée de une à 24 heures. Quelques fois, la diméthylaminopyridine est ajoutée en quantité catalytique ([90, 91, 95]) pour catalyser l'estérification.

Cependant, la synthèse du macroamorceur chloré par Coskun et al. ([92]) est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, la poudre de cellulose est immergée dans l'acétonitrile une nuit puis une solution de *tert*-butoxide de potassium est ajoutée et le milieu réactionnel est sous agitation pendant quatre heures pour remplacer les fonctions hydroxyles de la cellulose par des groupements -OK. Ensuite, une solution de chlorure de chloracétyle dans l'acétonitrile est ajoutée goutte à goutte et la réaction est menée pendant 12 heures à reflux.

Tableau 1-4 – Conditions de fonctionnalisation de la cellulose pour la préparation de macroamorceurs ATRP

Ref	Forme de la cellulose	Agent fonctionnalisant	Base	Catalyseur	Solvant	T (°C)	Durée
[90]	Papier filtre Whatman 1	BriBuBr	TEA	DMAP	THF	ambiante	1 à 24h
[93]	Papier filtre Whatman 1	BriBuBr	nr	nr	nr	ambiante	24h
[91]	- Papier filtre Whatman 1 - Cellulose microcristalline - Membrane de dialyse	BriBuBr	TEA	DMAP	THF	ambiante	4h
[96]	Jute	BriBuBr	TEA	DMAP	THF	ambiante	18h
[92]	Poudre de cellulose traitée	ClAcCl	nc	Non	acétonitrile	ébullition	12h
[95]	Papier filtre Whatman 1	BriBuBr	TEA	DMAP	THF	ambiante	2h
[94]	Membrane d'ultrafiltration	BriBuBr	TEA	Non	THF	nr	2h

Ref : référence, T : température, nr : non renseigné, nc : non concerné

Les fibres de jute contiennent entre 45 et 70% de cellulose.

TEA : triéthylamine, DMAP : diméthylaminopyridine, THF : tétrahydrofurane

Agent fonctionnalisant : BriBuBr : bromure de 2-bromoisobutyryle, ClAcCl : chlorure de chloroacétyle

Le macroamorceur est le plus souvent purifié par lavage dans divers solvants (dichlorométhane, éthanol, acétone, eau, THF, diéthyle éther), parfois par ultrasonication ([90, 95]). Plusieurs auteurs ne peuvent vérifier l'immobilisation des fragments amorceurs sur la cellulose par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier ([90, 91, 94]) car ceux-ci sont introduits en trop faible quantité. Cependant, Westlund et al. ([95]) notent l'apparition de la bande d'absorption de la liaison C=O du fragment amorceur à 1730 cm⁻¹. Plackett et al. ([96]) remarquent une nouvelle bande d'absorption à 1649 cm⁻¹ et les analyses élémentaires et par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) confirment la présence d'atomes de brome dans le polymère. Pour le macroamorceur chloré ([92]), la présence des fragments amorceurs induit l'apparition des bandes d'absorption C=O à 1750 cm⁻¹ et C-Cl à 790 cm⁻¹. Les auteurs notent également des changements des valeurs fractions massiques des atomes de carbone et d'hydrogène, déterminés par analyse élémentaire, des capacités de prise d'eau et d'humidité et également des propriétés thermogravimétriques par rapport la cellulose.

Carlmark et al. ([90]) ne parviennent qu'à démontrer que le fragment amorceur est bien lié à la cellulose par spectroscopie d'électrons pour analyses chimiques (ESCA) qui permet d'obtenir les quantités d'atomes de brome et de carbone de la fonction carbonyle. Les deux quantités évoluent de façon similaire avec la durée de la réaction d'estérification et sont constantes après 6 heures de réaction, qui est donc la durée minimale pour que la quantité de fonctions hydroxyle estérifiées soit maximale.

Lee et al. ([93]) ajoutent en plus du bromure de 2-bromoisobutyryle, le bromure de propyle qui ne permet pas d'amorcer une polymérisation par ATRP. Ainsi, la quantité de fonctions hydroxyle estérifiées par un groupement amorceur est fixée par le rapport entre les concentrations des deux bromures d'acide et elle varie entre 0 et 100%.

Zhou et al. ([97]), quant à eux, adsorbent à la surface de papier filtre Whatman 1 un macroamorceur bromé issu de la fonctionnalisation du xyloglucane (XG), noté XG-INI. Le filtre est ensuite lavé à l'eau et le dosage de la quantité de XG-INI dans l'eau de lavage

comparée à celle initialement introduite permet de connaître la quantité d'amorceur adsorbé. Il s'agit du seul cas où le nombre de sites d'amorçage est connu.

4.1.b. Les conditions opératoires utilisées pour la copolymérisation par ATRP

Les conditions de copolymérisation par ATRP sur la cellulose sont répertoriées dans le tableau 1-5 suivant.

Les copolymérisations sont menées sur une large gamme de températures allant de l'ambiante, pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle, à 130°C.

Les solvants utilisés sont majoritairement aprotiques polaires, comme l'acétate d'éthyle, mais également protique polaire, comme l'eau, et apolaire comme le toluène. Cependant, la copolymérisation du polystyrène avec les fibres de jute est réalisée en masse ([96]).

Une grande variété de monomères a été utilisée pour le greffage : le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle mais aussi l'acrylomorpholine, le diméthylaminométhacrylate, le 11-(4'-cyanophényl-4''-phénoxy)undécyl acrylate et le poly(éthylène glycol) méthacrylate.

Les systèmes d'amorçage R-Br/CuBr sont très majoritairement employés. Coskun et al. ([92]) choisissent le système R-Cl/CuBr tandis que Singh et al. ([94]) choisissent le système mixte R-Br/CuCl permettant l'échange d'halogène.

Les ligands associés sont soit bidentés, dérivés de la bipyridine ou le 1,2-dipipéridinoéthane, ajoutés dans un rapport $[Cu^I]_0/[L]_0$ de 1/2 à 1/3 ; soit tridentés, le PMDETA, introduits dans un rapport $[Cu^I+Cu^{II}]_0/[L]_0$ de 1/1 ou 1/2,8 ; soit tétradentés, le Me₆TREN, ajoutés dans un rapport $[Cu^I+Cu^{II}]_0/[L]_0$ de 1/1.

Tous les groupes de travail ajoutent dans le milieu un amorceur sacrificiel ou un désactivant à l'aide de cuivre (II) à l'exception de Coskun ([92]) et Plackett ([96]). Selon Carlmark et al. ([90]), l'ajout d'un amorceur sacrificiel sert à affiner la masse molaire des greffons car la polymérisation se déroule à la fois dans le milieu réactionnel et également sur le macroamorceur. La quantité d'amorceur en solution étant largement supérieure à celle des sites d'amorçage sur le macroamorceur, le rapport $[M]_0/[amorceur\ sacrificiel]_0$ fixe la longueur des chaînes libres et greffées. Cependant, selon les auteurs, la cinétique de la polymérisation en solution et sur la surface de cellulose ne pouvant être identiques, les deux types de polymères synthétisés ne peuvent pas être identiques. Les amorceurs sacrificiels sont des amorceurs identiques à ceux utilisés en homopolymérisation dont l'éthyle 2-bromoisobutyrate, très couramment employé. Malgré le fait qu'ils n'utilisent pas d'amorceur sacrificiel, Plackett et al. ([96]) observent la formation de chaînes homopolymères d'indice de polymolécularité de 2 dans des conditions où le milieu est très concentré en monomère. Le cuivre (II) permet, selon Lindqvist et al. ([91]), que de l'homopolymère ne soit pas formé en solution. Il est introduit à des concentrations égales à 20 à 25% de celles du cuivre (I).

Tableau 1-5 – Conditions de greffage par ATRP en phase hétérogène à partir de la cellulose

Ref	Macro	T (°C)	Solvant	Amorceur sacrificiel	Monomère	Catalyseur	Ligand	[M] ₀	[M] ₀ /[A] ₀ /[Cu] ^I ₀ /[L] ₀ /[Cu] ^{II} ₀	Durée	Conversion / I (étalonnage)
[90]	bromé	amb	AcOEt	EBriB	MA	CuBr	Me ₆ TREN	0,67m/m	100/1/1/1	18 h	nr
[93]	bromé	80	DCB	sans et avec EBriB	DMAEMA	CuBr	bpy	1 m/m	130/nr/1/2	48h	nr
[91]	PF-Br MD-Br MC-Br	amb	AcOEt	EBriB	MA	CuBr	Me ₆ TREN	0,67 m/m	100/1/1/1	18 h	76% / 1,10 (uni) 77% / 1,02 (uni) 77% / 1,15 (uni) 81% / 1,07 (uni)
	MC-Br	90	toluène	sans PhEtBr	styrène	CuBr+CuBr ₂ CuBr	PMDETA		300/1/1/1 100/0/0,8/1/0,2 100/1/1/1 300/1/1/1 100/0/0,8/1/0,2	1 à 8h 18h	116% / 1,05(uni) 92% / 1,05 (uni)
				sans		CuBr+CuBr ₂				1 à 8h	
[96]	jute-Br	110	sans	sans	styrène	CuBr	PMDETA	nr	4700/0/1/2,8 420/0/1/1	1h30	81% / 1,26 (PS) 85% / 1,18 (PS)
[92]	chloré	130	DMF	sans	styrène MMA AM MAA	CuBr	PiEt	nr	60/0/1/3	20h	nr
[95]	bromé	100	toluène	EBriB	LC-A	CuBr	PMDETA	2,2 M	50/1/1/1,1 100/1/1/1,1	5h	77% / 1,20 (PS) 79% / 1,82 (PS)
		amb	AcOEt	sans EBriB	MA	CuBr+CuBr ₂ CuBr	Me ₆ TREN	0,94 M 20,1 M	100/0/1/1/0,2 50/1/0,1/0,1	18h 20h	97% / 1,07 (PS)
[94]	bromé	amb	eau	sans	PEGMA	CuCl+CuCl ₂	bpy	0,5 M	1000/0/1/2/0,2	0,5-2,5 h	
[97]	bromé	90	DPE	MBrP	MMA	CuBr	dHbpy	1 v/v	1055/1/2,2/4,4	240 min	75% / 1,40 (PS)

Ref : référence, macro : macroamorceur, T : température, M : monomère, A : amorceur, L : ligand, I : indice de polymolécularité, nr : non renseigné, amb : ambiante, m/m : masse de monomère (g) par gramme de solvant, M : mol/L, v/v : volume de monomère (mL) par millilitre de solvant

Forme de la cellulose : PF : papier filtre Whatman 1, MD : membrane de dialyse, MC : cellulose microcristalline

Solvant : AcOEt : acétate d'éthyle, DCB : dichlorobenzène, DPE : diphenyl éther, DMF : diméthyl formamide

Amorceur sacrificiel : EBriB : éthyle de 2-bromoisobutyrate, PhEtBr : bromure de 1-phényl éthyle, MBrP : méthyl 2-bromopropionate

Monomère : MA : acrylate de méthyle, DMAEMA : diméthylaminométhacrylate, AM : acrylomorpholine, MAA : méthacrylamide, LC-A : 11-(4'cyanophényl-4''-phénoxy)undécyl acrylate, PEGMA : poly(ethylene glycol) méthacrylate, MMA : méthacrylate de méthyle

Ligand : PiEt : 1,2-dipipéridinoéthane, bpy : 2,2'-bipyridine, PMDETA : pentaméthyl diéthylène triamine, Me₆TREN : tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine, dHbpy : 4,4'-di-n-heptyl-2,2'-bipyridine

La conversion du monomère est calculée par le rapport du degré de polymérisation moyen en nombre déterminé par SEC et du degré de polymérisation moyen en nombre maximum visé.

4.1.c. Méthode de purification des copolymères greffés

A la fin de la copolymérisation, le copolymère insoluble est séparé du milieu réactionnel et lavé par une combinaison de solvants adaptée. Parfois, cette opération est suivie d'ultrasonication ([90, 91]). Lee et al. ([93]) mentionnent que leur procédure de lavage ne permet pas d'enlever totalement les homopolymères physisorbés. Dans les cas où un amorceur sacrificiel est ajouté et où un polymère libre est synthétisé, ce dernier est purifié par passage sur une colonne d'alumine puis les espèces volatiles sont éliminées par évaporation sous vide ([90, 91, 95]) ou le polymère est précipité dans le méthanol ([91]).

4.1.d. Caractérisation des greffons

Pour déterminer les véritables caractéristiques des greffons et s'assurer que la polymérisation est contrôlée, il faut les couper en hydrolysant ou en méthanolysant la liaison ester formée lors de la synthèse du macroamorceur. Carlmark et al. ([90]) rapportent que la méthanolyse en présence d'hydroxyde de potassium ne permet pas d'obtenir assez de greffons pour l'analyse puisque la quantité de poly(acrylate de méthyle) greffé est très faible.

Dans d'autres travaux, l'hydrolyse des greffons est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse ([93, 97]) ou méthanolique ([96]) d'acide chlorhydrique pendant une nuit.

Les masses molaires moyennes en nombre et les indices de polymolécularité des greffons coupés, ou des homopolymères formés en parallèle de la copolymérisation, sont obtenus par chromatographie d'exclusion stérique étalonnée à l'aide d'étalons de polystyrène ou d'un étalonnage universel. Nous avons de plus calculé le taux de conversion du monomère correspondant en faisant le rapport du degré de polymérisation moyen en nombre DP_n mesuré et du DP_n maximum visé.

Les résultats obtenus pour les copolymérisations de Lindqvist et al. ([91]) donnent des taux de conversion du monomère supérieurs à 100%, ce qui est impossible. Mais, selon les auteurs, la raison de cette longueur excessive des chaînes est due à une efficacité d'amorçage inférieure à 100% ou à la présence de réaction de terminaison.

Les indices de polymolécularité des homopolymères ainsi obtenus ou des greffons coupés sont inférieurs à 1,5 sauf pour la polymérisation du 11-(4'cyanophényl-4''phénoxy)undécyl acrylate en milieu concentré parce qu'il s'agit d'un monomère ayant un encombrement stérique important ([95]).

Lee et al. ([93]) démontrent que l'utilisation d'un amorceur sacrificiel permet d'obtenir des chaînes de mêmes masses molaires que si il n'est pas ajouté, mais avec un indice de polymolécularité qui diminue de 2,22 à 1,62. Il permet donc d'améliorer le contrôle de la polymérisation.

De plus, la comparaison par Zhou et al. ([97]) des caractéristiques des greffons coupés et des chaînes d'homopolymères correspondantes de poly(méthacrylate de méthyle) formées en parallèle dans le milieu réactionnel montre qu'elles sont similaires.

Pour les autres références, les variations de propriétés par rapport à la cellulose permettent de s'assurer de la présence des greffons comme avec la mesure de l'angle de contact ([91, 92, 94]). Egalement, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge est observée dans tous les travaux et les clichés de microscopie à force atomique ([94]) ou de microscopie électronique à balayage ([90, 91, 94, 96]) démontrent une modification de la surface.

4.2. En phase homogène

Les copolymères ainsi synthétisés à partir de dérivés de la cellulose organosolubles ont des caractéristiques amphiphiles ([98]), ou des propriétés dépendant de la longueur d'onde lumineuse pour une utilisation comme capteur ou matériel optique ([99]). Ils ont aussi des applications potentielles dans les lessives ou le traitement des textiles ([100]).

4.2.a. Synthèse du macroamorceur

Les différentes conditions décrites pour la fonctionnalisation des dérivés cellulosiques en phase homogène sont répertoriées dans le tableau 1-6 suivant. Elles sont très proches. Ces réactions d'estérification ont pour but de former des macroamorceurs bromés dans la quasi-totalité des cas par réaction avec le bromure de 2-bromoisobutyryle. Elles sont menées dans un solvant polaire et anhydre. Le composé servant à neutraliser l'acide est la pyridine ou la triéthylamine.

Dans trois cas, un catalyseur (la diméthylaminopyridine) est ajouté en quantité stoechiométrique par rapport à l'agent fonctionnalisant ([44]) ou à hauteur de 10% de la concentration de l'agent fonctionnalisant ([42, 43]). Ce dernier est toujours ajouté goutte à goutte à 0°C, pour éviter une élévation importante de la température du milieu réactionnel, ou à température ambiante dans deux cas ([44, 101]).

La réaction d'estérification est menée à température ambiante, ou à 40°C dans deux références ([98, 101]), et pendant une durée variant de quelques heures à plusieurs jours.

Le macroamorceur est isolé par précipitation dans le méthanol ([102]), dans l'eau ([42-44, 98, 101, 103]) ou l'hexane ([99]) après avoir ôté le sel d'ammonium ou de pyridinium résultant de la neutralisation de l'acide, par filtration ([42, 43, 102]) ou lavage à l'eau ([44, 99, 103, 104]). Kang et al. ([98],[101]) obtiennent deux phases, une trouble et une limpide et ils précipitent uniquement la phase limpide. Après une précipitation dans l'eau, Ostmark et al. ([44]) purifient le macroamorceur par redissolution dans un volume minimum de dichlorométhane puis reprécipitation dans l'heptane.

Le degré de substitution en fragment amorceur, DS_x (nombre moyen de fragments amorceurs par cycle glucosidique), est déterminé par RMN 1H ([42, 98, 99, 101-104]) ou par analyse élémentaire des atomes d'halogène ([42-44]). La présence des fragments amorceurs est également vérifiée par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier ([44, 98, 102-104]), par RMN 1H et ^{13}C et par chromatographie par exclusion stérique ([44]).

Shen et al. ([102]) montrent, par leur étude sur l'acétate de cellulose, que l'augmentation du temps de fonctionnalisation permet d'augmenter le degré de substitution du fragment amorceur, DS_{Br} . Mais la multiplication par 4 de la concentration de l'agent fonctionnalisant n'augmente que peu DS_{Br} . Notamment après 24h de réaction, que le rapport $[-OH]_0/[AF]_0$ soit de 1/0,5 ou de 1/2, les DS_{Br} obtenus sont semblables. Cependant, leur étude sur l'éthyl cellulose ([103]) montre une évolution plus importante de DS_{Br} avec l'augmentation de la concentration en agent fonctionnalisant AF, notamment quand le rapport $[-OH]_0/[AF]_0$ augmente de 1/0,2 à 1/1, qui est également confirmé par d'autres résultats de ces auteurs ([104]) et ceux de Kang et al. ([101]). Pourtant, avec un fort excès d'agent fonctionnalisant par rapport aux fonctions hydroxyle à substituer ($[-OH]_0/[AF]_0=1/6$) et après un temps de réaction de 60 heures, toutes les fonctions hydroxyle ne sont toujours pas substituées : $DS_{Br}=0,526$ alors qu'il devrait pouvoir atteindre une valeur proche de 0,9. Ainsi, la substitution totale semble inaccessible car, selon Shen et al. ([102, 103]) la substitution de l'acétate de cellulose et de l'éthyl cellulose en positions C2 et C3 est difficile mais a contrario, selon Kang et al. ([98]), la substitution en ces deux positions est facilitée pour l'éthyl cellulose.

Tableau 1-6 – Conditions de fonctionnalisation des dérivés cellulosiques en phase homogène pour la préparation de macroamorceurs ATRP

Ref	Dérivé	Agent Fonctionnalisant	Base	Catalyseur	Solvant	T d'ajout d'AF (°C)	T de réaction (°C)	Durée	[-OH] ₀ /[AF] ₀	DS _x obtenu
[102]	CA (DS _{Ac} =2,37)	BriBuBr	pyridine	Non	THF	0	ambiante	12 h 24 h 12 h 24 h	1/0,5 1/0,5 1/2 1/2	0,43 0,506 0,499 0,508
[103]	EC (DS _{Et} =2,1)	BriBuBr	pyridine	Non	THF	0	ambiante	48 h 60 h	1/0,2 1/1 1/1,5 1/3 1/6	0,041 0,369 0,461 0,516 0,527
[98]	EC (DS _{Et} =2,1)	BriBuBr	pyridine	Non	THF	0	40	3h	nr	0,04 0,25
[42]	CA (DS _{Ac} =2,0)	BriBuBr ClAcCl	TEA	DMAP	1,4- dioxane Acétone	0	ambiante	24 h 24 h 20 h 22 h	1/3,1 1/0,3 1/1 1/4	0,52 0,12 0,10 0,41
[99]	EC (DS _{Et} =2,1)	BriBuBr	TEA	Non	THF	0	ambiante	une nuit	1/3	0,52
[104]	EC (DS _{Et} =2,1)	BriBuBr	pyridine	Non	THF	0	ambiante	48 h 48 h	1/3 1/0,2	0,5 0,04
[43]	CA (DS _{Ac} =2,0)	BriBuBr	TEA	DMAP	1,4- dioxane	0	ambiante	nr	nr	0,10 0,50
[44]	CPrOH (DS _{PrOH} =2,9)	BriBuAn	pyridine	DMAP	DMF	ambiante	ambiante	12 h	nr	2,26
[101]	EC (DS _{Et} =2,1)	BriBuBr	pyridine	Non	THF	0	40	48 h 48 h	1/1 1/2	0,04 0,09

Ref : référence, T : température, AF : agent fonctionnalisant, DS_x : nombre moyen de fragments amorceurs par cycle glucosidique (liaison C-X avec X : halogène), Ac : acétyle, Et : éthyle, PrOH : hydroxypropyle

TEA : triéthylamine, DMAP : diméthylaminopyridine, DMF : diméthylformamide, THF : tétrahydrofuranne

Dérivé : CA : acétate de cellulose, EC : éthyl cellulose, CPrOH : hydroxypropyl cellulose

Agent fonctionnalisant : BriBuBr : bromure de 2-bromoisobutyryle, ClAcCl : chlorure de dichloroacétyle, BriBuAn : anhydride de 2-bromoisobutyryle

Dans tous les cas, il apparaît qu'il existe un maximum de substitution des fonctions hydroxyle et donc un nombre de fragments amorceurs maximum que l'on peut fixer par unité glucosidique.

4.2.b. Les conditions opératoires utilisées pour la copolymérisation par ATRP

Ces conditions sont répertoriées dans le tableau 1-7 suivant et forment de nombreuses combinaisons. Les macroamorceurs utilisés couvrent une grande gamme de degrés de substitution en sites d'amorçage de 0,04 à 0,52.

Les copolymérisations sont généralement menées entre 60 et 110°C mais plus récemment la température a pu être abaissée à moins de 40°C avec des taux de conversion équivalent ([101]). Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la température conduit comme attendu à une augmentation de la vitesse de polymérisation ([43, 44, 101, 102]). Il est intéressant de noter que pour le greffage du 2-hydroxyéthyl méthacrylate à partir de l'éthyl cellulose ([101]) l'augmentation de la température de copolymérisation de 30 à 40°C s'accompagne d'une forte diminution de l'indice de polymolécularité des copolymères synthétisés. Pour ce résultat surprenant, aucune interprétation n'est donnée par les auteurs.

Les solvants utilisés sont majoritairement des solvants aprotiques polaires comme le 1,4-dioxane, l'anisole ou l'acétone mais également le méthanol, solvant protique polaire, ou le toluène, solvant apolaire. Kang et al. ([98]) ajoutent du cyclohexane dans le milieu réactionnel constitué de toluène pour améliorer la solubilité du macroamorceur EC-Br.

Les monomères utilisés pour le greffage sont couramment étudiés dans la littérature comme le méthacrylate de méthyle ou le styrène mais aussi l'acrylate de butyle, le *tert*-butyl acrylate, le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) ou le 6-(4-(4-méthoxyphénylazo)phénoxy)hexylméthacrylate. Ostmark et al. ([44]) n'ont pas réussi à maîtriser la copolymérisation de l'hexadécyl méthacrylate dans des conditions similaires à celles utilisées avec le MMA.

Les systèmes d'amorçage sont majoritairement des systèmes R-Br/CuBr. L'échange d'halogène intervenant avec le couple R-Br/CuCl n'est utilisé que par Vleck et al. ([42, 43]).

Le PMDETA, ligand tridenté, est le plus utilisé pour les copolymérisations et avec tous les monomères, sauf le HEMA, avec un rapport $[Cu]_0/[L]_0$ compris entre 1/1 et 1/2. La 2,2'-bipyridine, ligand bidenté, n'est utilisé que dans deux cas ([43, 101]), avec un rapport $[Cu]_0/[L]_0$ compris entre 1/1 et 1/2, tout comme le HMTETA ([42, 43, 101]), ligand tétradenté, toujours ajouté dans un rapport $[Cu]_0/[L]_0$ de 1/1.

Le rapport $[A]_0/[Cu]_0$ varie de 1/0,5 à 1/5,7, le rapport 1/1 étant le plus couramment utilisé. Shen et al. ([102]) préfèrent utiliser un rapport de 1/0,5 plutôt que de 1/1 pour diminuer la concentration en radicaux libres dans le milieu réactionnel et aussi limiter les réactions de terminaison. Ceci permet de diminuer la vitesse de copolymérisation et d'abaisser l'indice de polymolécularité des copolymères synthétisés.

De même, pour éviter les réactions de terminaison, les réactions de copolymérisation sont menées en milieu dilué et ce dernier sera d'autant plus dilué que le macroamorceur sera substitué en fragments amorceurs. Les taux de conversion du MMA sont volontairement limités à 15% dans les travaux de Shen et al. ([102]) sur le greffage de l'acétate de cellulose. De plus, Vleck et al. ([42]) remarquent que pour la copolymérisation du styrène à partir de l'acétate de cellulose, au-delà de 15% de conversion, les chromatogrammes des copolymères obtenus par chromatographie d'exclusion stérique font apparaître plusieurs pics et se rangent donc aux mêmes conclusions que Shen et al. dans ce cas.

Tableau 1-7 – Conditions de greffage par ATRP en phase homogène à partir de dérivés cellulosiques

Ref	Macro-amorceur	DS _x	T (°C)	Solvant	Monomère	Catalyseur	Ligand	[M] ₀	[M] ₀ /[A] ₀ /[Cu ^I] ₀ /[L] ₀ /[Cu ^{II}] ₀	Conversion maximale	I (étalonnage)
[102]	CA-Br	0,43	80 70	1,4-dioxane	MMA	CuBr	PMDETA	3,39 m/m	300/1/0,5/1 300/1/0,5/1 300/1/1/1	5,1% en 8h 4% en 8h 5,4% en 8h	1,45 (PS) 1,37 (PS) 1,45 (PS)
[103]	EC-Br	0,5	110 70	toluène	styrène MMA	CuBr	PMDETA	3,42 m/m 3,29 m/m	300/1/0,5/1	20% en 21h30 29% en 48h	1,28 ^c (PS) 1,34 ^c (PS)
[98]	EC-Br	0,04 0,25	80	toluène + cyclohexane	tBA	CuBr	PMDETA	0,97 m/m	3750/1/2/2 300/1/1/1/0,05	60% en 5h 45% en 2h30	1,56 (PS) 2,0 (PS)
[42]	CA-Br	0,12 0,52 0,52 0,12 0,10 0,41	110 60 70 90 75	1,4-dioxane acétone 1,4-dioxane	styrène BA MMA	CuCl+CuCl ₂ CuCl+Cu(0) CuCl+CuCl ₂	HMTETA PMDETA HMTETA bpy	0,55 v/v 1,75 v/v 1,22 v/v	270/1/1/1/0,5 680/1/1/1/0,5 230/1/1/1/0,5 440/1/1/1/0,5 440/1/1/2/[Cu ⁰]=3 410/1/1/2/[Cu ⁰]=1 380/1/2/2/1 710/1/2/2/1 1240/1/2/4/1	9% en 10h 14% en 12h 7% en 12h 13% en 9 h 15% en 8h30 25% en 5h 18% en 1h30 21% en 2h30 7% en 18h	1,93 (PS) 1,95 (PS) 1,74 (PS) 1,89 (PS) 1,51 (nr) 1,68 (nr) 2,04 (PMMA) 1,95 (PMMA) 1,52 (PMMA)
[99]	EC-Br	0,52	85	anisole	MMAzo	CuBr	PMDETA	0,19 M	25/1/2/4	19% en 24h	nr
[104]	EC-Br	0,5 0,04	110	toluène	styrène	CuBr	PMDETA	3,42 m/m 2 m/m	300/1/0,5/1 6000/1/1/1	20% en 21h30 10% en 10h30	1,27 ^c (PS) 1,16 ^c (PS)
[43]	CA-g-CL1-Br CA-g-CL2-Br CA-g-CL3-Br CA-g-CL1-Br CA-g-CL2-Br	0,5	110 70 60 70	1,4-dioxane anisole acétone	styrène MMA BA	CuCl+CuCl ₂ CuCl	HMTETA PMDETA	nr	570/1/1/1/0,5 500/1/1/1/0,5 500/1/1/1/0,5 800/1/1/1/0,5 500/1/1/2 750/1/1/2 400/1/1/2	7% en 8h30 7% en 8h ** 6% en 7h 5% en 15h 3% en 24 h 5% en 11h 10% en 8h 6% en 7h	1,50 ^c (PS) 2,20 ^c (PS) 2,25 ^c (PMMA) 1,51 ^c (PMMA) 1,87 ^c (nr) 1,47 ^c (nr) 2,64 ^c (nr) 2,56 ^c (nr)
[44]	CPrOH-Br	2,26	70 80	toluène	MMA	CuBr+CuBr ₂	PMDETA	0,5 m/m	357/1/2,8/3,6/0,7 714/1/5,7/7,1/1,4	24,8% en 48h 39% en 19h 10% en 20h **	nr nr nr
[101]	EC-Br	0,09 0,04	30 40 40	méthanol	HEMA	CuBr+CuBr ₂	bpy	3 M	510/1/1,5/2,6/0,24 1000/1/1/2	9,5% en 16h 13,3% en 12h 8,3% en 10h	1,75 (PS) 1,15 (PS) 1,18 (PS)

Ref : référence, T : température, DS_x : degré de substitution du fragment amorceur (liaison C-X avec X : halogène), m/m : masse de monomère (g) par gramme de solvant, v/v : volume de monomère (mL) par millilitre de solvant, M : mol/L, ** : non reproductible, nr : non renseigné, ^c : greffons hydrolysés

Dérivé : CA : acétate de cellulose, EC : éthyl cellulose, CPrOH : hydroxypropyle cellulose, CA-g-CL1-Br : acétate de cellulose fonctionnalisé greffé par du poly(ε-caprolactone) par polymérisation par ouverture de cycle de DPn=89, CA-g-CL2-Br : idem avec DPn=50, CA-g-CL3-Br : idem avec DPn=38

Monomère : MMA : méthacrylate de méthyle, MMAzo : 6-(4-(4-méthoxyphénylazo)phenoxy)hexylméthacrylate, HEMA : 2-hydroxyéthyl méthacrylate, BA : acrylate de butyle, tBA : *tert*-butyl acrylate

Ligand : PMDETA : pentaméthyl diéthylène triamine, HMTETA : hexaméthyl triéthylène tétramine, bpy : 2,2'-bipyridine

Cependant, quand la copolymérisation est menée avec le méthacrylate de méthyle ou l'acrylate de butyle, des taux de conversion du monomère plus élevés, mais inférieurs à 25%, sont obtenus et les copolymères synthétisés ont des chromatogrammes SEC unimodaux. Pour les greffages à partir de l'éthyl cellulose, des taux de conversion du monomère atteignent 60% sans qu'il soit fait mention de problèmes d'apparition d'épaulement ou d'autres pics sur les chromatogrammes SEC des copolymères ([98]).

Du cuivre (II) est ajouté dans le milieu réactionnel pour augmenter la concentration en espèces désactivantes et diminuer la vitesse de polymérisation pour améliorer le contrôle pour les copolymérisations du styrène ([42, 43]), du MMA ([42-44]) et du HEMA ([101]). A l'inverse, Vleck et al. ([42]) introduisent de la poudre de cuivre (0) pour accélérer la copolymérisation de l'acrylate de butyle avec l'acétate de cellulose.

4.2.c. Etudes cinétiques

A deux exceptions près ([43, 44]), les travaux répertoriés dans le tableau 1-7 tracent l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps et obtiennent une droite pour démontrer que la copolymérisation suit le modèle cinétique général, où la concentration en radicaux est constante pendant toute la polymérisation. Ceci est compréhensible puisque les taux de conversion maxima sont faibles. Malgré une cinétique du premier ordre par rapport au monomère pour la copolymérisation du styrène avec l'acétate de cellulose ayant 0,12 fragments amorceurs par cycle, il apparaît une période d'induction de plus de trois heures inexplicable par Vleck et al. ([42]). Pour la copolymérisation de l'HEMA avec l'éthyl cellulose ayant un $DS_{Br}=0,09$ ([101]), la droite $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps coupe l'axe des ordonnées, ce qui signifierait qu'à $t=0$ entre 2 et 3% du monomère ont polymérisé, ce qui est impossible. Les auteurs attribuent ce phénomène à un amorçage rapide qui n'a pas pu être détecté.

Cependant, malgré l'affirmation des auteurs de la publication correspondante, le greffage du MMA sur l'acétate de cellulose ([102]) ne suit pas une cinétique du premier ordre et il semblerait qu'il existe une période d'induction de 5 heures. Egalement, dans le cas de la copolymérisation du *tert*-butyl acrylate sur l'éthyl cellulose possédant 0,04 fragments amorceurs par cycle ([98]), $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps peut être corrélé par deux droites de pentes différentes, l'une pour des taux de conversion du monomère inférieurs à 40% et l'autre pour des taux de conversion de 40 à 60% que les auteurs ne mentionnent pas. Ces travaux montrent donc un comportement cinétique souvent complexe pour le greffage à partir des dérivés de la cellulose, généralement mal ou pas du tout explicité par les auteurs.

4.2.d. Méthodes de récupération des copolymères greffés

Les copolymères sont purifiés par passage sur une colonne d'alumine pour ôter le catalyseur puis précipités dans le méthanol ([44, 98]) ou dans l'eau ([101]), ou simplement précipités dans un mélange eau/méthanol ([42, 43]). Dans tous les autres cas, le copolymère n'est pas isolé mais simplement analysé pour déterminer ces caractéristiques.

4.2.e. Caractérisation des greffons

Les taux de conversion du monomère sont déterminés par gravimétrie ([42, 43, 98, 101-104]), RMN ^1H ([44]) ou SEC ([99]). Les compositions des copolymères sont exclusivement calculées à partir des spectres RMN ^1H des copolymères. De plus, l'analyse par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet de démontrer la présence des greffons pour toutes les références.

Les masses molaires moyennes en nombre, M_n , et les indices de polymolécularité, I , des copolymères greffés sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique, étalonnée avec des étalons de PS ou de PMMA linéaires selon les greffons. Ostmark et al. ([44]) n'ont pas réussi à caractériser leurs copolymères par SEC à cause de difficultés pour filtrer la solution à injecter. Les chromatogrammes des copolymères de Kang et al. ([101]) ont un épaulement aux faibles masses molaires. M_n et I ainsi caractérisés concernent soit le copolymère greffé soit les greffons coupés par hydrolyse ([43, 103, 104]).

M_n augmente linéairement avec la conversion du monomère ([98, 99, 101-104]). L'indice de polymolécularité diminue avec la conversion du monomère ([98, 102, 104]), comme le décrit le modèle cinétique général, ou est constant ([103]).

Il est plus pertinent de caractériser les greffons seuls et pour ce faire, il faut les « décrocher » du dérivé cellulosique. Cette opération est réalisée majoritairement par hydrolyse acide et le mode opératoire dépend du dérivé cellulosique précurseur. Dans le cas de l'éthyl cellulose, l'hydrolyse est réalisée à l'aide d'acide sulfurique à 70% dans le tétrahydrofurane à la température d'ébullition du mélange pendant 8 heures ([103, 104]) ou 24 heures ([98]). Quand le greffage est réalisé sur l'acétate de cellulose, le solvant utilisé est composé d'un mélange THF/acétone (3/2 en volume) et l'hydrolyse a lieu à reflux pendant 8 heures ([102]). Les greffons sont ensuite isolés par précipitation dans le méthanol. Il apparaît qu'en milieu acide la chaîne polysaccharidique est aussi dégradée.

Les greffons polystyrène du copolymère obtenu à partir de l'acétate de cellulose-g-caprolactone sont éthanolysés en milieu basique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium ([43]). L'alcoololyse est réalisée dans le THF à température ambiante pendant 3 jours. Le résidu obtenu par évaporation est alors lavé à l'eau, séché puis dissous dans du cyclohexane, séché et finalement dissous dans du THF et précipité dans un mélange méthanol/eau. Les greffons ainsi coupés sont une fois et demie plus longs par rapport à leurs estimations, signifiant selon les auteurs que l'efficacité d'amorçage est inférieure à 1.

Cependant, Östmark et al. ([44]) ne parviennent pas à hydrolyser les greffons du copolymère hydroxypropyl cellulose-g-poly(méthacrylate de méthyle) en milieu acide ni en milieu basique car, selon les auteurs, à la fois les greffons et le dérivé cellulosique se dégradent.

Les rendements de coupure des greffons ne sont jamais indiqués et uniquement des chromatogrammes SEC tronqués ([98, 102]) et un spectre RMN ^1H de greffons poly(méthacrylate de méthyle) coupés ([102]) sont fournis.

De plus, lors de la copolymérisation du styrène sur l'acétate de cellulose, Vleck et al. ([42, 43]) isolent 1% d'homopolymère de polystyrène formé en solution sur la totalité du polymère formé et concluent que l'homopolymérisation est négligeable vis-à-vis de la copolymérisation.

5. Conclusion

L'Atom Transfer Radical Polymerization, découverte il y a une quinzaine d'années, est de loin la méthode de polymérisation radicalaire contrôlée la plus utilisée avec environ 700 articles publiés par an ([3]). Elle implique un système réactionnel relativement complexe où chaque constituant (amorceur, catalyseur, ligand, éventuellement désactivant etc...) exerce une influence sur la vitesse et le contrôle de la polymérisation. Un des défis importants consiste donc à déterminer les conditions opératoires permettant le contrôle pour chaque système étudié, défi déjà relevé pour un certain nombre de systèmes impliquant des monomères courants comme le styrène ou les monomères (méth)acryliques.

Dans le cas des monomères un peu plus exotiques, comme les méthyl poly(éthylène glycol) méthacrylates qui nous intéressent dans le cadre de notre travail, les travaux apparaissent encore peu nombreux et révèlent le rôle particulier joué par les unités oxyéthylène. En effet, il apparaît que ces unités sont capables d'interagir avec le système catalytique et de conduire à des comportements cinétiques particuliers encore très peu discutés dans la littérature.

Comparée au nombre très important d'articles scientifiques publiés sur l'ATRP chaque année, cette étude bibliographique montre également que ceux qui portent sur le greffage par ATRP de la cellulose et de ses dérivés sont encore très rares : onze articles parus à la date du 10 avril 2008, dont 9 au cours de cette thèse.

Le greffage par ATRP de la cellulose et ses dérivés a été réalisé avec plusieurs types de monomères, mais ce sont le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle et le styrène qui prédominent très largement. Pour la cellulose, le greffage a lieu en phase hétérogène alors que pour les dérivés cellulosiques, les expériences sont réalisées en phase homogène. Dans ce dernier cas, on note un bon contrôle de la polymérisation que dans un nombre limité de cas car, le plus souvent, les indices de polymolécularité restent relativement élevés.

Sur le plan cinétique, de nombreux résultats décrits sur le greffage par ATRP de la cellulose et de ses dérivés montrent des déviations par rapport à la cinétique idéale d'une polymérisation radicalaire contrôlée. Les raisons de ces déviations ne sont pas explicitées dans la littérature. Il apparaît qu'une étude plus rigoureuse de la cinétique de l'ATRP pour ce type de systèmes serait intéressante pour mieux comprendre les phénomènes observés.

Une autre difficulté spécifique à ces systèmes est la caractérisation des greffons obtenus. En effet, l'obtention de paramètres relatifs à la distribution de leurs masses molaires impose en toute rigueur de les « couper » de la cellulose ou de ses dérivés, afin de pouvoir les analyser de manière séparée. Il apparaît que la coupure des greffons n'est pas toujours simple et qu'aucune information n'est rapportée en ce qui concerne l'efficacité des méthodes de coupure mises en œuvre. C'est donc également un point qui nécessite des approfondissements.

En conclusion sur ce premier chapitre, le greffage de la cellulose ou de ses dérivés par ATRP apparaît dans la littérature comme un sujet nouveau, en émergence à l'échelle internationale, avec des problèmes encore non résolus mais également de réelles perspectives pour la synthèse de copolymères avec des greffons de caractéristiques contrôlées. Dans la suite, nous allons explorer ses possibilités pour la préparation des premiers dérivés cellulosiques greffés par ATRP pour des applications en séparation membranaire.

6. Références

- 1 - Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T. **Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichloro tris-(triphenylphosphine) ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization.** *Macromolecules*, 1995, 28 (5), p.1721-3
- 2 - Wang, J.-S., Matyjaszewski, K. **Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes.** *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117 (20), p.5614-15
- 3 - Matyjaszewski, K., Spanswick, J. **Controlled/living radical polymerization.** *Materials Today*, 2005, 8 (3), p.26-33
- 4 - Carraher, C. E. J. **Polymer chemistry.** Sixth Edition revised and expanded. *Marcel Dekker*, 2003, 913 p. 0-8247-0806-7
- 5 - Odian, G. **Principles of Polymerization.** Fourth Edition. *John Wiley and Sons*, 2004, 812 p.
- 6 - Matyjaszewski, K. **New materials by atom transfer radical polymerization.** *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, 415, p.23-34
- 7 - Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E. **New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations.** *Chemical Reviews*, 2001, 101 (12), p.3661-3688
- 8 - Szkurhan, A. R., Georges, M. K. **Stable Free-Radical Emulsion Polymerization.** *Macromolecules*, 2004, 37 (13), p.4776-4782
- 9 - Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M. **Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization.** *Chemical Reviews*, 2001, 101 (12), p.3689-3745
- 10 - Matyjaszewski, K., Xia, J. **Atom transfer radical polymerization.** *Chemical Reviews*, 2001, 101 (9), p.2921-90
- 11 - Wang, J.-L., Grimaud, T., Shipp, D. A., Matyjaszewski, K. **Controlled/"living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems.** *Macromolecules*, 1998, 31 (5), p.1527-1534
- 12 - Mittal, A., Sivaram, S., Baskaran, D. **Unfavorable Coordination of Copper with Methyl Vinyl Ketone in Atom Transfer Radical Polymerization.** *Macromolecules*, 2006, 39 (16), p.5555-5558
- 13 - Tang, W., Matyjaszewski, K. **Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP.** *Macromolecules*, 2006, 39 (15), p.4953-4959
- 14 - Pintauer, T., Matyjaszewski, K. **Structural aspects of copper catalyzed atom transfer radical polymerization.** *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249 (11-12), p.1155-1184
- 15 - Wang, X. S., Malet, F. L. G., Armes, S. P., Haddleton, D. M., Perrier, S. **Unexpected viability of pyridyl methanimine-based ligands for transition-metal-mediated living radical polymerization in aqueous media at ambient temperature.** *Macromolecules*, 2001, 34 (2), p.162-164
- 16 - Shen, Y., Tang, H., Ding, S. **Catalyst separation in atom transfer radical polymerization.** *Progress in Polymer Science*, 2004, 29 (10), p.1053-1078
- 17 - Haddleton, D. M., Jackson, S. G., Bon, S. A. F. **Copper(I)-Mediated Living Radical Polymerization under Fluorous Biphasic Conditions.** *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122 (7), p.1542-1543
- 18 - Biedron, T., Kubisa, P. **Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: Atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids.** *Polymer International*, 2003, 52 (10), p.1584-1588
- 19 - Sarbu, T., Matyjaszewski, K. **ATRP of methyl methacrylate in the presence of ionic liquids with ferrous and cuprous anions.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202 (17), p.3379-3391
- 20 - Angot, S., Ayres, N., Bon, S. A. F., Haddleton, D. M. **Living Radical Polymerization Immobilized on Wang Resins: Synthesis and Harvest of Narrow Polydispersity Poly(methacrylate)s.** *Macromolecules*, 2001, 34 (4), p.768-774
- 21 - Shen, Y., Zhu, S., Pelton, R. **Packed column reactor for continuous atom transfer radical polymerization: methyl methacrylate polymerization using silica gel supported catalyst.** *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21 (14), p.956-959
- 22 - Honigfort, M. E., Brittain, W. J. **Use of JandaJel Resins for Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization.** *Macromolecules*, 2003, 36 (9), p.3111-3114
- 23 - Shen, Y., Zhu, S. **Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Copper Bromide-Tetraethyldiethylenetriamine Grafted on Soluble and Recoverable Poly(ethylene-b-ethylene glycol) Supports.** *Macromolecules*, 2001, 34 (25, k), p.8603-8609

- 24 - Hong, S. C., Matyjaszewski, K. **Fundamentals of Supported Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Application of an Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System to ATRP.** *Macromolecules*, 2002, 35 (20), p.7592-7605
- 25 - Ding, S., Xing, Y., Radosz, M., Shen, Y. **Magnetic nanoparticle supported catalyst for atom transfer radical polymerization.** *Macromolecules*, 2006, 39 (19), p.6399-6405
- 26 - Brown, A. A., Khan, N. S., Steinbock, L., Huck, W. T. S. **Synthesis of oligo(ethylene glycol) methacrylate polymer brushes.** *European Polymer Journal*, 2005, 41 (8), p.1757-1765
- 27 - Ejaz, M., Yamamoto, S., Ohno, K., Tsujii, Y., Fukuda, T. **Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use of the Langmuir-Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques.** *Macromolecules*, 1998, 31 (17), p.5934-5936
- 28 - Matyjaszewski, K., Miller, P. J., Shukla, N., Immaraporn, B., Gelman, A., Luokala, B. B., Siclovan, T. M., Kickelbick, G., Vallant, T., Hoffmann, H., Pakula, T. **Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers from Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator.** *Macromolecules*, 1999, 32 (26), p.8716-8724
- 29 - Muthukrishnan, S., Erhard, D. P., Mori, H., Mueller, A. H. E. **Synthesis and characterization of surface-grafted hyperbranched glycomethacrylates.** *Macromolecules*, 2006, 39 (8), p.2743-2750
- 30 - Ramakrishnan, A., Dhamodharan, R., Ruehe, J. **Growth of poly(methyl methacrylate) brushes on silicon surfaces by atom transfer radical polymerization.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44 (5), p.1758-1769
- 31 - Ohno, K., Morinaga, T., Koh, K., Tsujii, Y., Fukuda, T. **Synthesis of monodisperse silica particles coated with well-defined, high-density polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization.** *Macromolecules*, 2005, 38 (6), p.2137-2142
- 32 - Von Werne, T., Patten, T. E. **Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerizations from Surfaces.** *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123 (31), p.7497-7505
- 33 - Marutani, E., Yamamoto, S., Ninjbadgar, T., Tsujii, Y., Fukuda, T., Takano, M. **Surface-initiated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate on magnetite nanoparticles.** *Polymer*, 2004, 45 (7), p.2231-2235
- 34 - Couet, J., Biesalski, M. **Surface-Initiated ATRP of N-Isopropylacrylamide from Initiator-Modified Self-Assembled Peptide Nanotubes.** *Macromolecules*, 2006, 39 (21), p.7258-7268
- 35 - Carlmark, A., Malmstroem, E. **Atom Transfer Radical Polymerization from Cellulose Fibers at Ambient Temperature.** *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124 (6), p.900-901
- 36 - Zheng, Y., Bruening, M. L., Baker, G. L. **Crystallization of Polymer Brushes with Poly(ethylene oxide) Side Chains.** *Macromolecules (Washington, DC, United States)*, 2007, 40 (23), p.8212-8219
- 37 - Karanam, S., Goossens, H., Klumperman, B., Lemstra, P. **"Controlled" Synthesis and Characterization of Model Methyl Methacrylate/tert-Butyl Methacrylate Triblock Copolymers via ATRP.** *Macromolecules*, 2003, 36 (9), p.3051-3060
- 38 - Matyjaszewski, K., Nakagawa, Y., Jasieczek, C. B. **Polymerization of n-butyl acrylate by atom transfer radical polymerization. Remarkable effect of ethylene carbonate and other solvents.** *Macromolecules*, 1998, 31 (5), p.1535-1541
- 39 - Beers, K. L., Boo, S., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K. **Atom Transfer Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate.** *Macromolecules*, 1999, 32 (18), p.5772-5776
- 40 - Nurmi, L., Holappa, S., Mikkonen, H., Seppaelae, J. **Controlled grafting of acetylated starch by atom transfer radical polymerization of MMA.** *European Polymer Journal*, 2007, 43 (4), p.1372-1382
- 41 - Bontempo, D., Masci, G., De Leonardis, P., Mannina, L., Capitani, D., Crescenzi, V. **Versatile Grafting of Polysaccharides in Homogeneous Mild Conditions by Using Atom Transfer Radical Polymerization.** *Biomacromolecules*, 2006, 7 (7), p.2154-2161
- 42 - Vlack, P., Janata, M., Latalova, P., Kriz, J., Cadova, E., Toman, L. **Controlled grafting of cellulose diacetate.** *Polymer*, 2006, 47 (8), p.2587-2595
- 43 - Vlack, P., Janata, M., Latalova, P., Dybal, J., Spirkova, M., Toman, L. **Bottlebrush-shaped copolymers with cellulose diacetate backbone by a combination of ring opening polymerization and ATRP.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 46 (2), p.564-573

- 44 - Östmark, E., Harrisson, S., Wooley, K. L., Malmstroem, E. E. **Comb Polymers Prepared by ATRP from Hydroxypropyl Cellulose.** *Biomacromolecules*, 2007, 8, p.1138-1148
- 45 - Fischer, H. **The persistent radical effect in controlled radical polymerizations.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37 (13), p.1885-1901
- 46 - Shipp, D. A., Matyjaszewski, K. **Kinetic analysis of controlled/"living" radical polymerizations by simulations. 1. The importance of diffusion-controlled reactions.** *Macromolecules*, 1999, 32 (9), p.2948-2955
- 47 - Tsarevsky, N. V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K. **Deactivation Efficiency and Degree of Control over Polymerization in ATRP in Protic Solvents.** *Macromolecules*, 2004, 37 (26), p.9768-9778
- 48 - Zhang, X., Xia, J., Matyjaszewski, K. **Controlled/"Living" Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate.** *Macromolecules*, 1998, 31 (15), p.5167-5169
- 49 - Peng, H., Cheng, S., Fan, Z. **Atom transfer radical emulsion polymerization of n-butyl methacrylate.** *Polymer Engineering and Science*, 2005, 45 (3), p.297-302
- 50 - Jousset, S., Qiu, J., Matyjaszewski, K., Granel, C. **Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Water-Borne System.** *Macromolecules*, 2001, 34 (19), p.6641-6648
- 51 - Zhu, C., Sun, F., Zhang, M., Jin, J. **Atom transfer radical suspension polymerization of methyl methacrylate catalyzed by CuCl/bpy.** *Polymer*, 2004, 45 (4), p.1141-1146
- 52 - Ali, M. M., Stover, H. D. H. **Interfacial living radical copolymerization of oil- and water-soluble comonomers to form composite polymer capsules.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 44 (1), p.156-171
- 53 - Xia, J., Johnson, T., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., DeSimone, J. **Atom Transfer Radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide.** *Macromolecules*, 1999, 32 (15), p.4802-4805
- 54 - Villarroya, S., Zhou, J., Thurecht, K. J., Howdle, S. M. **Synthesis of Graft Copolymers by the Combination of ATRP and Enzymatic ROP in scCO₂.** *Macromolecules*, 2006, 39 (26), p.9080-9086
- 55 - Li, X., Ji, J., Shen, J. **Synthesis of hydroxyl-capped comb-like poly(ethylene glycol) to develop shell cross-linkable micelles.** *Polymer*, 2006, 47 (6), p.1987-1994
- 56 - Chang, S. M., Liao, H. W., Lin, C. L., Lee, J. T. **Synthesis of Well-defined Block Copolymer Electrolytes Using Atom Transfer Radical Polymerization.** *Synthetic Metals*, 2005, 154 (1-3), p.21-24
- 57 - Higa, M., Fujino, Y., Koumoto, T., Kitani, R., Egashira, S. **All solid-state polymer electrolytes prepared from a hyper-branched graft polymer using atom transfer radical polymerization.** *Electrochimica Acta*, 2005, 50 (19), p.3832-3837
- 58 - Trapa, P. E., Huang, B., Won, Y.-Y., Sadoway, D. R., Mayes, A. M. **Block copolymer electrolytes synthesized by atom transfer radical polymerization for solid-state, thin-film lithium batteries.** *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5 (5), p.A85-A88
- 59 - Higa, M., Egashira, S., Fujino, Y. **CO₂ selective membranes prepared from hyper-branched graft polymers by atom transfer radical polymerization.** *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2004, 29 (6), p.2603-2606
- 60 - Jonas, A. M., Glinel, K., Oren, R., Nysten, B., Huck, W. T. S. **Thermo-Responsive Polymer Brushes with Tunable Collapse Temperatures in the Physiological Range.** *Macromolecules (Washington, DC, United States)*, 2007, 40 (13), p.4403-4405
- 61 - Lutz, J.-F., Hoth, A. **Preparation of Ideal PEG Analogues with a Tunable Thermosensitivity by Controlled Radical Copolymerization of 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate.** *Macromolecules*, 2006, 39 (2), p.893-896
- 62 - Yamamoto, S.-i., Pietrasik, J., Matyjaszewski, K. **ATRP Synthesis of Thermally Responsive Molecular Brushes from Oligo(ethylene oxide) Methacrylates.** *Macromolecules (Washington, DC, United States)*, 2007, 40 (26), p.9348-9353
- 63 - Hansen, N. M. L., Haddleton, D. M., Hvilsted, S. **Fluorinated bio-acceptable polymers via an ATRP macroinitiator approach.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45 (24), p.5770-5780
- 64 - Shemper, B. S., Mathias, L. J. **Syntheses and characterization of statistical and block fluorinated copolymers with linear and star-like architectures via ATRP.** *European Polymer Journal*, 2004, 40 (4), p.651-665
- 65 - Ma, H., Li, D., Sheng, X., Zhao, B., Chilkoti, A. **Protein-Resistant Polymer Coatings on Silicon Oxide by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization.** *Langmuir*, 2006, 22, p.3751-3756

- 66 - Ma, H., Wells, M., Beebe, T. P., Chilkoti, A. **Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Oligo(ethylene glycol) Methyl Methacrylate from a Mixed Self-Assembled Monolayer on Gold.** *Advanced Functional Materials*, 2006, 16, p.640-648
- 67 - Lad, J., Harisson, S., Mantovani, G., Haddleton, D. M. **Copper mediated living radical polymerisation: interactions between monomer and catalyst.** *Dalton Transactions*, 2003, (21), p.4175-4180
- 68 - Wang, X. S., Armes, S. P. **Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(ethylene glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature.** *Macromolecules*, 2000, 33 (18), p.6640-6647
- 69 - Haddleton, D. M., Perrier, S., Bon, S. A. F. **Copper(I)-Mediated Living Radical Polymerization in the Presence of Oxyethylene Groups: Online 1H NMR Spectroscopy To Investigate Solvent Effects.** *Macromolecules*, 2000, 33 (22), p.8246-8251
- 70 - Neugebauer, D., Theis, M., Pakula, T., Wegner, G., Matyjaszewski, K. **Densely Heterografted Brush Macromolecules with Crystallizable Grafts. Synthesis and Bulk Properties.** *Macromolecules*, 2006, 39 (2), p.584-593
- 71 - Neugebauer, D. **Graft copolymers with hydrophilic and hydrophobic polyether side chains.** *Polymer*, 2007, 48 (17), p.4966-4973
- 72 - Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., Wang, J.-L., Grimaud, T., Patten, T. E. **Utilizing Halide Exchange To Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization.** *Macromolecules*, 1998, 31 (20), p.6836-6840
- 73 - Lee, B. S., Lee, J. K., Kim, W.-J., Jung, Y. H., Sim, S. J., Lee, J., Choi, I. S. **Surface-Initiated, Atom Transfer Radical Polymerization of Oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate and Subsequent Click Chemistry for Bioconjugation.** *Biomacromolecules*, 2007, 8 (2), p.744-749
- 74 - Haddleton, D. M., Crossman, M. C., Dana, B. H., Duncalf, D. J., Heming, A. M., Kukulj, D., Shooter, A. J. **Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Alkylpyridylmethanimine Type Ligands, Copper(I) Bromide, and Alkyl Halides in Hydrocarbon Solution.** *Macromolecules*, 1999, 32 (7), p.2110-2119
- 75 - Haddleton, D. M., Kukulj, D., Duncalf, D. J., Heming, A. M., Shooter, A. J. **Low-Temperature Living "Radical" Polymerization (Atom Transfer Polymerization) of Methyl Methacrylate Mediated by Copper(I) N-Alkyl-2-Pyridylmethanimine Complexes.** *Macromolecules*, 1998, 31 (16), p.5201-5205
- 76 - De La Fuente, J. L., Fernandez-Garcia, M., Fernandez-Sanz, M., Madruga, E. L. **Synthesis of poly(methyl methacrylate) in a pyridine solution by atom transfer radical polymerization.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39 (19), p.3443-3450
- 77 - Xue, L., Agarwal, U. S., Lemstra, P. J. **High Molecular Weight PMMA by ATRP.** *Macromolecules*, 2002, 35 (22), p.8650-8652
- 78 - Iovu, M., Maithufi, N., Mapolie, S. **Copper-mediated ATRP of methyl methacrylate in polar solvents using a bifunctional pyridinal diimine ligand.** *Macromolecular Symposia*, 2003, 193 (5th Annual UNESCO School & IUPAC Conference on Macromolecules & Materials Science, 2002), p.209-226
- 79 - Karanam, S., Goossens, H., Klumperman, B., Lemstra, P. **"Controlled" Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Methyl Methacrylate/tert-Butyl Methacrylate Diblock Copolymers via ATRP.** *Macromolecules*, 2003, 36 (22), p.8304-8311
- 80 - Ramakrishnan, A., Dhamodharan, R. **Facile synthesis of ABC and CBABC multiblock copolymers of styrene, tert-butyl acrylate, and methyl methacrylate via room temperature ATRP of MMA.** *Macromolecules*, 2003, 36 (4), p.1039-1046
- 81 - Monge, S., Darcos, V., Haddleton, D. M. **Effect of DMSO used as solvent in copper mediated living radical polymerization.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42 (24), p.6299-6308
- 82 - Jewrajka, S. K., Chatterjee, U., Mandal, B. M. **Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at Ambient Temperature in Aqueous Ethanol.** *Macromolecules*, 2004, 37 (11), p.4325-4328
- 83 - Krishnan, R., Srinivasan, K. S. V. **Synthesis and characterization of Amphiphilic block copolymers of methyl methacrylate with poly(ethylene oxide) macroinitiators formed by atom transfer radical polymerization.** *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97 (3), p.989-1000
- 84 - Chatterjee, U., Jewrajka, S. K., Mandal, B. M. **The beneficial effect of small amount of water in the ambient temperature atom transfer radical homo and block co-polymerization of methacrylates.** *Polymer*, 2005, 46 (5), p.1575-1582

- 85 - Mittal, A., Baskaran, D., Sivaram, S. **Copper catalyzed ATRP of methyl methacrylate using aliphatic a-bromo ketone initiator.** *Macromolecular Symposia*, 2006, 240 (Recent Trends in Ionic Polymerization), p.238-244
- 86 - Bouhier, M.-H., Cormack, P. A. G., Graham, S., Sherrington, D. C. **Synthesis of densely branched poly(methyl methacrylate)s via ATR copolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45 (12), p.2375-2386
- 87 - Noda, T., Grice, A. J., Levere, M. E., Haddleton, D. M. **Continuous process for ATRP: Synthesis of homo and block copolymers.** *European Polymer Journal*, 2007, 43 (6), p.2321-2330
- 88 - Zhang, H., Marin, V., Fijten, M. W. M., Schubert, U. S. **High-throughput experimentation in atom transfer radical polymerization: a general approach toward a directed design and understanding of optimal catalytic systems.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42 (8), p.1876-1885
- 89 - Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., Tindall, D. **Advances in cellulose ester performance and application.** *Progress in Polymer Science*, 2001, 26 (9), p.1605-1688
- 90 - Carlmark, A., Malmstroem, E. **ATRP Grafting from Cellulose Fibers to Create Block-Copolymer Grafts.** *Biomacromolecules*, 2003, 4 (6), p.1740-1745
- 91 - Lindqvist, J., Malmstroem, E. **Surface modification of natural substrates by atom transfer radical polymerization.** *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100 (5), p.4155-4162
- 92 - Coskun, M., Temuez, M. M. **Grafting studies onto cellulose by atom-transfer radical polymerization.** *Polymer International*, 2005, 54 (2), p.342-347
- 93 - Lee, S. B., Koepsel, R. R., Morley, S. W., Matyjaszewski, K., Sun, Y., Russell, A. J. **Permanent, Nonleaching Antibacterial Surfaces. 1. Synthesis by Atom Transfer Radical Polymerization.** *Biomacromolecules*, 2004, 5 (3), p.877-882
- 94 - Singh, N., Chen, Z., Tomer, N., Wickramasinghe, S. R., Soice, N., Husson, S. M. **Modification of regenerated cellulose ultrafiltration membranes by surface-initiated atom transfer radical polymerization.** *Journal of Membrane Science*, 2008, 311 (1-2), p.225-234
- 95 - Westlund, R., Carlmark, A., Hult, A., Malmstroem, E., Saez, I. M. **Grafting liquid crystalline polymers from cellulose substrates using atom transfer radical polymerization.** *Soft Matter*, 2007, 3 (7), p.866-871
- 96 - Plackett, D., Jankova, K., Egsgaard, H., Hvilsted, S. **Modification of jute fibers with polystyrene via atom transfer radical polymerization.** *Biomacromolecules*, 2005, 6 (5), p.2474-84
- 97 - Zhou, Q., Greffe, L., Baumann, M. J., Malmstroem, E., Teeri, T. T., Brumer, H., III. **Use of xyloglucan as a molecular anchor for the elaboration of polymers from cellulose surfaces: a general route for the design of biocomposites.** *Macromolecules*, 2005, 38 (9), p.3547-3549
- 98 - Kang, H., Liu, W., He, B., Shen, D., Ma, L., Huang, Y. **Synthesis of amphiphilic ethyl cellulose grafting poly(acrylic acid) copolymers and their self-assembly morphologies in water.** *Polymer*, 2006, 47 (23), p.7927-7934
- 99 - Tang, X., Gao, L., Fan, X., Zhou, Q. **Controlled grafting of ethyl cellulose with azobenzene-containing polymethacrylates via atom transfer radical polymerization.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45 (9), p.1653-1660
- 100 - Unilever. **Polysaccharide graft polymers and their synthesis using macroinitiators.** Rogers, S. H., Royles, B. J. L., White, M. S., *WO 2003010206*, 2003
- 101 - Kang, H., Liu, W., Liu, R., Huang, Y. **A Novel, Amphiphilic Ethyl Cellulose Grafting Copolymer with Poly(2-Hydroxyéthyl Methacrylate) Side Chains and Its Micellisation.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, 209, p.424-430
- 102 - Shen, D., Huang, Y. **The synthesis of CDA-g-PMMA copolymers through atom transfer radical polymerization.** *Polymer*, 2004, 45 (21), p.7091-7097
- 103 - Shen, D., Yu, H., Huang, Y. **Densely grafting copolymers of ethyl cellulose through atom transfer radical polymerization.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43 (18), p.4099-4108
- 104 - Shen, D., Yu, H., Huang, Y. **Synthesis of graft copolymer of ethyl cellulose through living polymerization and its self-assembly.** *Cellulose*, 2006, 13 (3), p.235-244

Chapitre 2 :

**Synthèse de copolymères greffés
acétate de cellulose-*g*-poly(MDEGMA)
par ATRP**

1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter et de discuter les résultats de synthèse des copolymères d'acétate de cellulose greffés par le poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate), poly(MDEGMA), qui serviront à des études de perméabilité.

Après le choix des réactifs, la première étape de la synthèse est l'introduction de sites d'amorçage sur l'acétate de cellulose. Le nombre de ces sites d'amorçage contrôle le nombre de greffons ultérieurs et nous avons opté pour l'étude de deux macroamorceurs, avec des nombres de sites d'amorçage différents.

Puis, le greffage par ATRP est étudié en solution homogène. L'étude cinétique et la caractérisation des greffons permettront d'établir si la polymérisation est contrôlée. Le greffage est réalisé à partir des deux macroamorceurs, pour conduire à deux familles de copolymères greffés d'architectures différentes (peu de greffons longs ou de nombreux greffons courts).

2. Principe de la synthèse

Dans ce travail, la synthèse de copolymères greffés par ATRP en phase homogène à partir d'un dérivé cellulosique comportant des fonctions hydroxyle est réalisée en deux étapes successives, comme nous l'avons observé dans la littérature (chapitre 1, paragraphe 4.2.), à savoir :

- introduction de liaisons C-halogène, permettant d'amorcer une polymérisation par ATRP sur le dérivé cellulosique, par fonctionnalisation des fonctions hydroxyle pour ainsi former un macroamorceur avec un nombre de sites d'amorçage fixé
- greffage d'un autre polymère par polymérisation par ATRP.

Ainsi, le nombre et la longueur des greffons peuvent théoriquement être contrôlés. Schématiquement, le principe de la synthèse est le suivant :

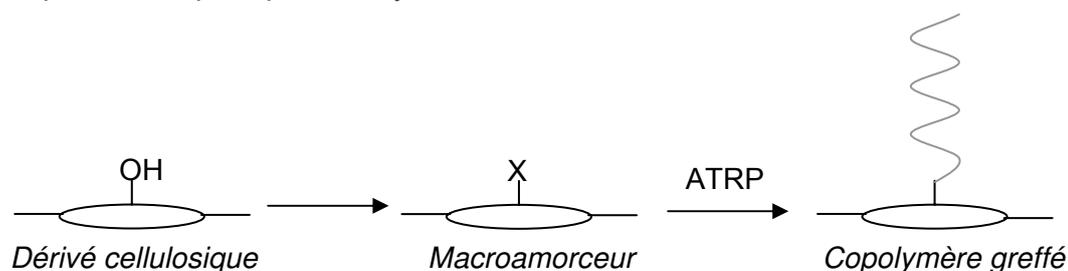


Figure 2-1 – Schéma de principe de la synthèse

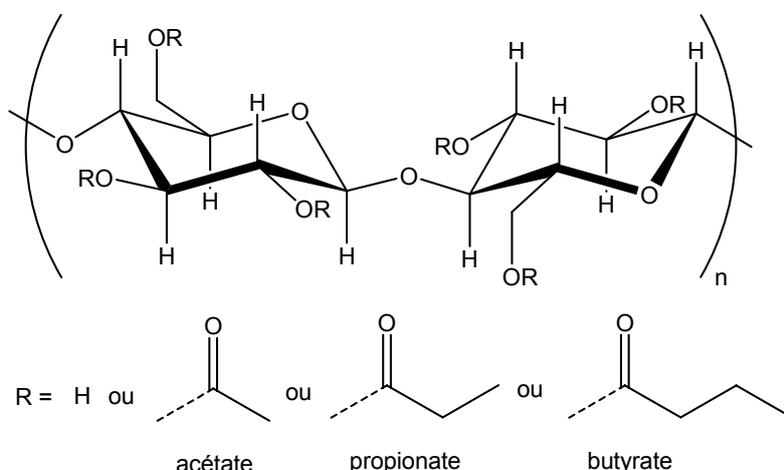
Dans un premier temps, nous allons expliquer le choix du dérivé cellulosique et du monomère pour espérer obtenir des copolymères adaptés à la séparation par pervaporation du mélange azéotrope carbonate de diméthyle (DMC)/méthanol. Puis, dans un deuxième temps, une simulation sera effectuée pour fixer les valeurs maximales du nombre et de la longueur des greffons pour atteindre l'objectif fixé en termes de matériaux, objectif qui sera précisé ultérieurement.

2.1. Choix des matériaux

Ce choix est déterminé par une analogie avec l'étude de la séparation par pervaporation du mélange azéotrope éthyl-*ter*-butyl éther (ETBE)/éthanol, de type aprotique/protique tout comme le mélange azéotrope DMC/méthanol. Cette étude, réalisée précédemment au laboratoire sur des alliages ou des réseaux semi-interpénétrés ([1-3]), met en jeu des dérivés cellulosiques et plus particulièrement les esters cellulosiques.

2.1.a. Choix du dérivé cellulósique

Les esters cellulósiques sont très étudiés car ils sont filmogènes. Ils ont pour formule :



Pour la séparation de l'azéotrope ETBE/éthanol par pervaporation, ils s'avèrent être extrêmement sélectifs mais peu perméables. Pour remédier à la faible perméabilité, le système peut être plastifié à l'aide d'un autre polymère soit sous forme de mélanges ([3]) ou de réseaux semi-interpénétrés, c'est-à-dire des systèmes où un polymère forme un réseau réticulé enfermant l'autre ([1, 2]).

Le travail de Nguyen et al. [2] établit que :

- l'acétate de cellulose (CA) est peu perméable et extrêmement sélectif (seul l'éthanol est présent dans le pervaporat)
- l'acétate de cellulose propionate (CAP) est environ dix fois plus perméable et un peu moins sélectif (le pervaporat contient 96% d'éthanol)
- l'acétate de cellulose butyrate (CAB) est environ dix fois plus perméable que le propionate mais encore moins sélectif (le pervaporat contient 90% d'éthanol).

Au vu de ces propriétés, notre premier choix s'est porté sur l'acétate de cellulose propionate puisqu'il représente un bon compromis entre la perméabilité et la sélectivité. Ce produit nous a été fourni par la société Eastman. Cet ester cellulósique possède 0,1 groupements acétyle et 2,5 groupements propionyle et donc 0,4 groupements hydroxyle par cycle glucosidique. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 75000 g/mol.

Cependant, le choix de l'ester cellulósique est aussi conditionné par la connaissance des solvants permettant de mettre en œuvre le greffage, mais également des non solvants qui permettront sa récupération par précipitation. Des tests visuels de solubilité sont donc réalisés. Il s'agit de tests à 10% en masse par volume. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2-1 suivant :

Tableau 2-1 - Solubilités de l'acétate de cellulose propionate (CAP) et de l'acétate de cellulose (CA)

Solvant	Ester cellulosique	
	CAP Eastman	CA Fluka
THF	S	S
DMC	S	PS
2-butanone	S	S
Acétate d'éthyle	S	S
Chloroforme	S	I
Dichlorométhane	S	S
Acétone	S	S
Ethanol	I	I
DMF	S	S
DMSO	S	S
Acétonitrile	S	S
Toluène	PS	I
MTBE	I	nd
Eau	I	I
Pyridine	nd	S
Mélange massique 30% DMC 70%méthanol	S	I

Légende : S : soluble
PS : partiellement soluble
I : insoluble
nd : non déterminé

Même si le greffage d'un polymère sur les dérivés cellulosiques peut changer leur solubilité, nous n'avons pas intérêt à choisir comme polymère de base un composé soluble dans le mélange à séparer par pervaporation, à savoir le mélange de 30% de DMC et de 70% de méthanol en masse.

Donc le choix du CAP est inadapté à notre problème, il faut se tourner vers un dérivé cellulosique insoluble dans le mélange azéotrope DMC/méthanol. C'est le cas des di et triacétates de cellulose. Cependant, un triacétate de cellulose n'est pas intéressant pour la modification envisagée car une hydrolyse (conduisant à un di ou mono acétate) serait nécessaire avant toute utilisation pour notre synthèse.

Notre choix s'est donc finalement porté sur le diacétate de cellulose, plus couramment nommé acétate de cellulose. L'acétate de cellulose utilisé nous est fourni par Fluka. Selon le fournisseur, il contient 40% en masse de groupements acétyle et a une masse molaire moyenne de 52000 g/mol. Le nombre de groupement acétyle par cycle est calculé à partir de la fraction massique de ces groupements et il a été vérifié à l'aide du spectre RMN ¹H de l'acétate de cellulose dans la pyridine deutériée. Sa valeur est de 2,47 induisant la présence de 0,53 fonctions hydroxyle par cycle.

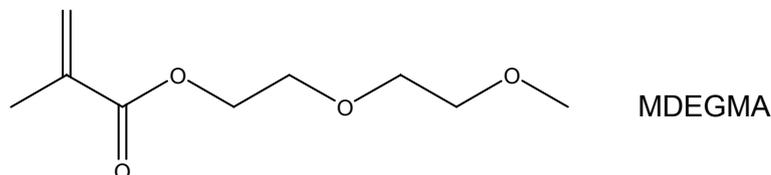
2.1.b. Nature des greffons

Dans leur étude, Nguyen et al. [2] parviennent également à la conclusion que dans le cas de la séparation du système azéotrope ETBE/éthanol, les esters de cellulose interpénétrés par un poly(méthacrylate) à chaîne latérale poly(éthylène glycol) (CH₂-CH₂-O)_n, avec n compris entre 1 et 12, sont particulièrement adaptés puisqu'ils augmentent le flux en ne diminuant que faiblement la sélectivité.

Notre système DMC/méthanol étant de nature voisine, nous choisissons donc d'utiliser des greffons à motif poly(éthoxy) méthacrylate. La chaîne greffée ne doit pas être trop courte pour bien augmenter la perméabilité. Mais elle ne doit également pas être trop longue sinon le greffage d'un faible nombre de motifs monomères induira une modification importante des

propriétés du copolymère par rapport à l'acétate de cellulose, ce qui rendrait les propriétés difficiles à maîtriser.

Une limite de modification imposée par la pervaporation est un copolymère constitué de 50% en masse de greffons car, au-delà, on peut anticiper une faible tenue mécanique des matériaux obtenus en raison des très faibles propriétés mécaniques de l'homopolymère correspondant aux greffons visés. Le choix s'est donc porté sur un monomère de masse molaire voisine à celle d'un motif répétitif de l'acétate de cellulose : le méthyl di(éthylène glycol) méthacrylate (MDEGMA) de formule suivante :



Connaissant les constituants de notre copolymère, nous avons désormais les données nécessaires pour simuler les différents copolymères obtenus par la voie de synthèse choisie.

2.2. Simulation du système choisi

Les copolymères synthétisés ont deux degrés de liberté : pour les caractériser entièrement, il suffit de connaître le nombre de sites d'amorçage, c'est-à-dire la fraction de fonctions hydroxyle converties en fragments amorceurs appelé taux de substitution, et la longueur des greffons, qui est caractérisée par le degré de polymérisation moyen en nombre DP_n du poly(MDEGMA). Un troisième paramètre lié aux deux cités précédemment est la fraction massique des greffons.

Avant toute chose, il est donc nécessaire de simuler le système étudié pour fixer ces paramètres de façon optimale. On note :

- DP_n : degré de polymérisation moyen en nombre des greffons poly(MDEGMA)
- DS_R : le degré de substitution de R sur un cycle glucosidique, c'est-à-dire le nombre de R sur un cycle
- TS : le taux de substitution des fonctions hydroxyle, c'est-à-dire la fraction de fonctions hydroxyle converties en fragments amorceurs
- M_{greffon} : masse molaire des greffons
- M_{linker} : masse molaire du fragment d'amorceur greffé (ici $M_{\text{linker}} = 150$ g/mol, cas d'une fonctionnalisation par le bromure de 2-bromoisobutyryle)
- $M_{\text{monomère}}$: masse molaire du monomère, ici $M_{\text{monomère}} = 188$ g/mol
- ω_g : fraction massique des greffons

La masse molaire d'un cycle d'acétate de cellulose est égale à : $M_{\text{cycle}} = 265,74 + TS \times 0,53 \times M_{\text{greffon}} - 9,01 \times TS$. La fraction massique de greffons est

$$\text{alors égale à } \omega_g = \frac{0,53 \times TS \times M_{\text{greffon}}}{265,74 + 0,53 \times TS \times M_{\text{greffon}} - 9,01 \times TS} .$$

$$\text{Ce qui conduit à : } M_{\text{greffon}} = \frac{\omega_g}{1 - \omega_g} \frac{265,74 - 9,01 \times TS}{0,53 \times TS} = M_{\text{linker}} + DP_n \times M_{\text{monomère}}$$

$$D'o\grave{u} : DP_n = \frac{1}{188} \left(\frac{\omega_g}{1 - \omega_g} \frac{265,74 - 9,01 \times TS}{0,53 \times TS} - M_{linker} \right)$$

Ceci permet de tracer les courbes représentant DP_n en fonction de la fraction massique de greffons ω_g pour différents taux de substitution des fonctions hydroxyle en figure 2-2.

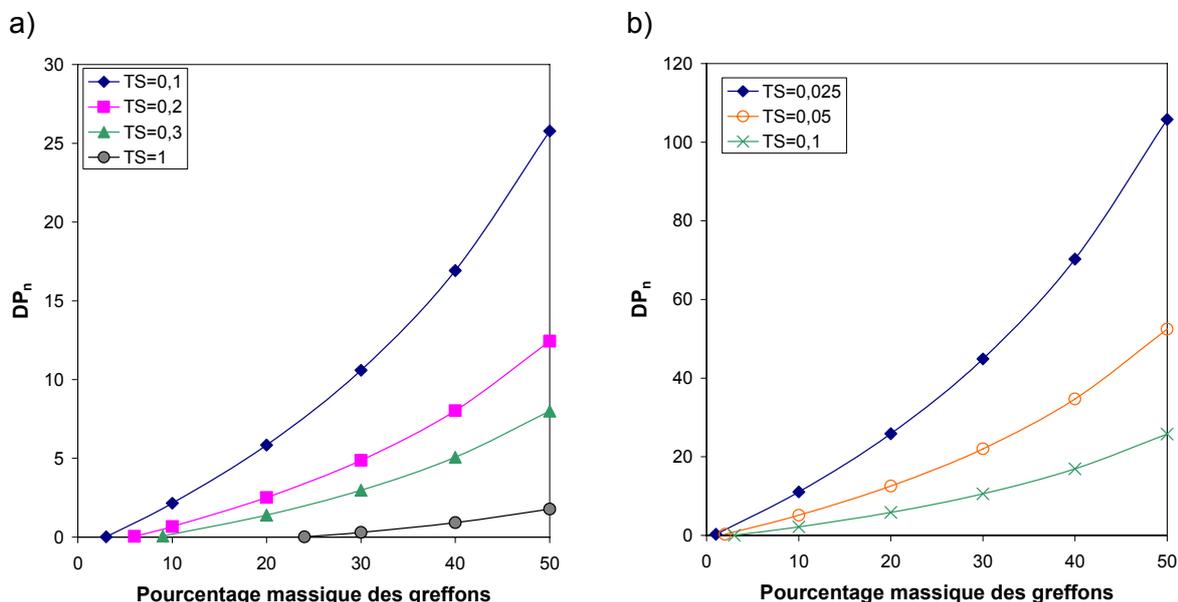


Figure 2-2 - DP_n en fonction de la fraction massique de greffons pour différents taux de substitution des fonctions hydroxyle dans le cas d'un macroamorceur bromé

On notera que la fraction massique du fragment amorceur dans le copolymère, représentée par la valeur de la fraction massique des greffons pour $DP_n=0$, augmente avec le taux de substitution des fonctions hydroxyle. Ce phénomène est aisément compréhensible et il n'est pas souhaitable que le fragment amorceur représente une part significative des greffons.

Pour conserver un caractère filmogène et de bonnes propriétés mécaniques à nos copolymères, nous choisissons de limiter la fraction massique des greffons de poly(MDEGMA) à 0,5. A cette fraction massique, le copolymère compte un cycle cellulosique natif pour une unité répétitive MDEGMA. Avec cette condition, nous remarquons alors à l'aide de la figure 2-2 que pour greffer un nombre significatif et maîtrisé de motifs MDEGMA, il est nécessaire d'avoir un taux de substitution faible. Pour un taux de substitution de 0,1, on constate que le DP_n est de 25 pour atteindre la fraction massique maximale fixée à 0,5 pour les greffons. C'est un nombre d'unités monomères relativement modéré que l'on espère pouvoir contrôler par ATRP.

Dans un premier temps, nous visons donc un macroamorceur avec un taux de substitution des fonctions hydroxyle de 0,1 et un DP_n maximum pour les greffons de 25. Pour faire varier la fraction massique en greffons dans les copolymères, nous ferons varier le temps de polymérisation pour le même macroamorceur, ce qui devrait nous conduire à des longueurs de greffons variables.

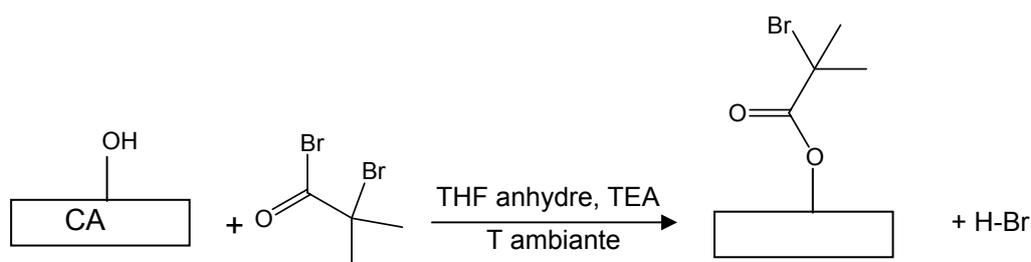
Ainsi, la première étape de la synthèse de nos copolymères consiste en la fonctionnalisation de l'acétate de cellulose pour obtenir un macroamorceur ayant un taux de substitution des fonctions hydroxyle de 0,1.

3. Synthèse du macroamorceur

D'après l'étude bibliographique sur la synthèse de copolymères par ATRP à partir de la cellulose et ses dérivés (chapitre 1, paragraphe 4), nous avons remarqué que les fragments amorceurs introduits sur le polysaccharide sont en très grande majorité bromés. De plus, il est préférable que le fragment amorceur ait une structure proche du radical greffon en propagation pour que la réactivité des deux entités soit comparable. Le monomère choisi étant de type méthacrylate, nous choisissons donc un fragment amorceur bromoester. Il sera obtenu par fonctionnalisation des fonctions hydroxyle de l'acétate de cellulose (CA) par le bromure de 2-bromoisobutyryle, agent de fonctionnalisation typique pour la synthèse de macroamorceurs bromés à partir de la cellulose et ses dérivés quel que soit le monomère choisi pour le greffage.

3.1. Conditions opératoires

Les conditions opératoires (détaillées dans le chapitre 4) sont similaires à celles de la littérature pour la synthèse de macroamorceurs bromés à partir de la cellulose ou ses dérivés (chapitre 1, paragraphe 4), à savoir :



La fonctionnalisation est réalisée en phase homogène à température ambiante pendant 24 heures dans le tétrahydrofuranne (THF) anhydre. Pour que le milieu ne soit pas trop visqueux, la concentration de l'acétate de cellulose doit être au maximum de 10% en masse par volume de THF.

L'acide bromhydrique formé durant la réaction est neutralisé par la triéthylamine (TEA) ajoutée en léger excès par rapport au bromure d'acide. L'eau pouvant réagir compétitivement avec le bromure d'acide, le milieu réactionnel doit être totalement exempt d'eau par utilisation de THF anhydre et d'acétate de cellulose séché, et placé sous atmosphère inerte d'Argon.

Pour vérifier la présence des fragments amorceurs et les quantifier, deux méthodes de caractérisation ont été testées.

3.2. Caractérisation

Les macroamorceurs ainsi synthétisés ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) ainsi que par analyse élémentaire.

3.2.a. RMN ¹H

Le spectre RMN ¹H du macroamorceur dans la pyridine deutériée fourni en figure 2-3 est identique à celui de l'acétate de cellulose. Aucun nouveau massif, justifiant que la fonctionnalisation est effective, n'apparaît.

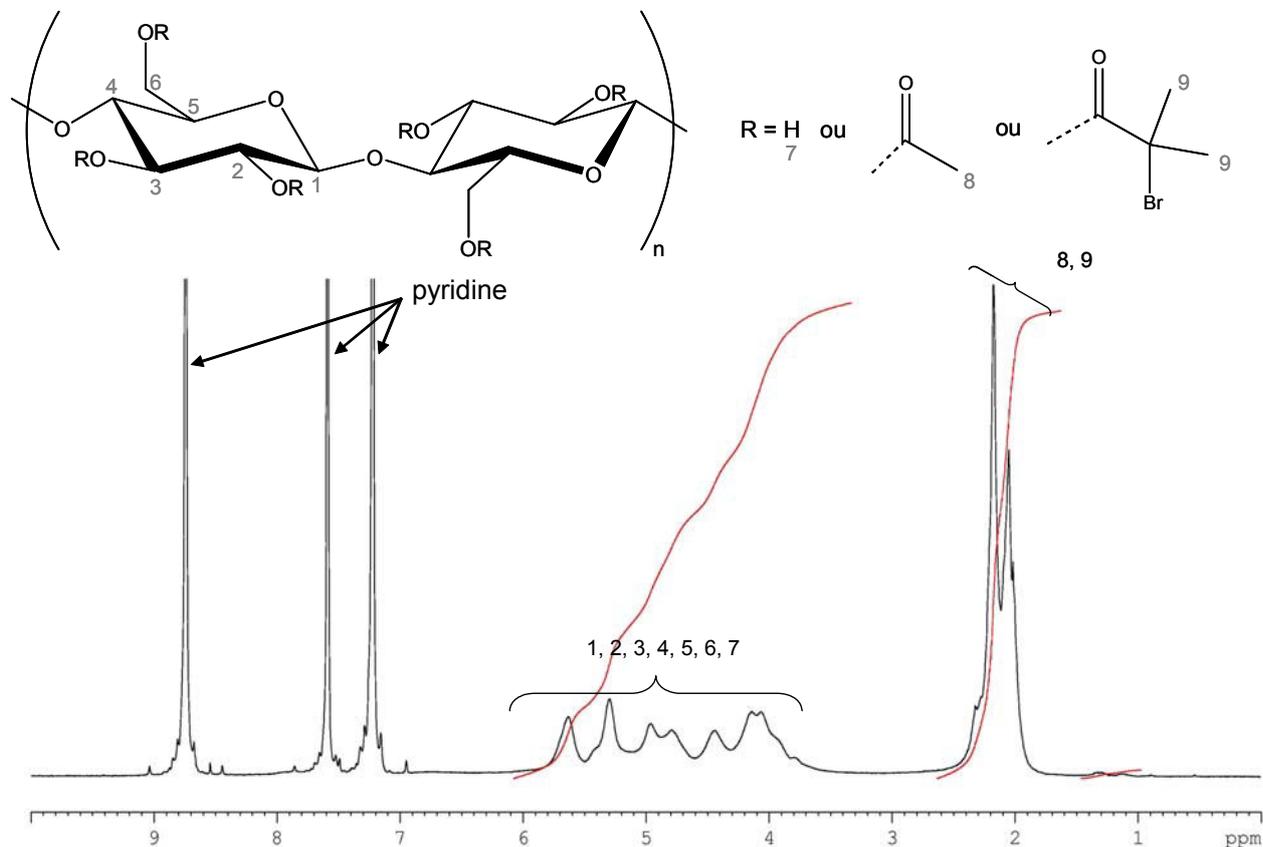


Figure 2-3 – Spectre RMN ¹H du macroamorceur dans la pyridine deutériée

En effet, les signaux caractéristiques des six protons magnétiquement équivalents du fragment amorceur se situent dans le même massif que les protons acétyle de l'acétate de cellulose entre 1,8 et 2,5 ppm. Ce massif d'aire A_1 correspond donc à $3 \times 2,47 + 6 \times 0,53 \times TS$ protons.

Le massif d'aire A_2 situé entre 3,6 et 6 ppm correspond, quant à lui, aux protons liés au cycle cellulosique et aux protons hydroxyle au nombre total de $7 + 0,53 \times (1 - TS)$.

Le rapport $\frac{A_2}{A_1} = \frac{7,53 - 0,53 \times TS}{7,41 + 3,18 \times TS}$ permet de déterminer $TS = \frac{7,53 \times A_1 - 7,41 \times A_2}{3,18 \times A_2 + 0,53 \times A_1}$.

A_1 correspond à $7,41 + 3,18 \times TS$ protons donc $\ln(A_1)$ correspond à $\ln(7,41 + 3,18 \times TS) = \ln(7,41) + \ln\left(1 + \frac{3,18}{7,41} \times TS\right) \approx \ln(7,41) + \frac{3,18}{7,41} \times TS$ pour TS faible.

En différentiant, $\frac{dA_1}{A_1}$ correspond à $0,429 \cdot dTS$ soit $\frac{\Delta A_1}{A_1}$ correspond à $0,429 \cdot \Delta TS$. Donc en

calculant TS, l'erreur commise est de l'ordre de $\frac{1}{0,429} \frac{\Delta A_1}{A_1}$. Sachant que pour la RMN du proton, ΔA_1 est de 2,5%, $\Delta TS \approx 0,06$ si A_1 est normé à 1.

Dans notre cas, l'erreur due à la détection RMN est donc de l'ordre de grandeur du TS à déterminer. La méthode RMN n'est pas donc utilisable pour la détermination de faibles taux de fonctionnalisation des groupes hydroxyle, comme ceux que nous visons dans le cadre de notre travail.

3.2.b. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer la fraction massique de différents atomes dans un composé donné. Quand les fragments amorceurs sont introduits sur l'acétate de cellulose, ils apportent des atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et de brome. Ainsi, quand le taux de substitution des fonctions hydroxyle augmente, les fractions massiques des divers atomes constituant le macroamorceur vont changer par rapport à l'acétate de cellulose. Le tableau 2 suivant fournit les valeurs simulées des fractions massiques des différents atomes Br, O et C en fonction du taux de substitution du macroamorceur.

Tableau 2-2 – Fractions massiques des atomes Br, O et C en fonction de TS du macroamorceur

Taux de substitution	Fraction massique de brome	Fraction massique d'oxygène	Fraction massique de carbone
0	0	0,450	0,494
0,1	0,015	0,440	0,493
0,2	0,030	0,431	0,492
0,3	0,044	0,422	0,492
0,4	0,057	0,413	0,491
0,5	0,069	0,405	0,491
0,6	0,081	0,398	0,490
0,7	0,092	0,391	0,489
0,8	0,103	0,384	0,489
0,9	0,113	0,378	0,488
1	0,123	0,371	0,488

Ainsi, il apparaît que seule la fraction massique de brome varie significativement pour des taux de substitution compris entre 0 et 0,1 et elle servira à caractériser les macroamorceurs.

Parmi les deux méthodes envisagées, l'analyse élémentaire est donc la seule méthode permettant de calculer le taux de substitution des fonctions hydroxyle dans la gamme désirée. Pour des taux de substitution plus importants, les deux méthodes sont a priori utilisables mais la valeur calculée à partir des spectres RMN ¹H est relativement peu précise.

3.3. Résultats

Pour synthétiser un premier macroamorceur ayant un taux de substitution de 0,1 avec précision, nous avons tenté de déterminer dans un premier temps la réactivité des fonctions hydroxyle en introduisant un léger excès de bromure d'acide par rapport à la totalité des fonctions hydroxyle de l'acétate de cellulose. Puis, avec ce premier résultat nous avons adapté la quantité de bromure d'acide à introduire pour obtenir le taux de substitution souhaité. Ces premiers essais ont été menés sur une faible quantité d'acétate de cellulose puis la synthèse a été reproduite à grande échelle permettant d'obtenir une quantité

suffisante de macroamorceur pour les études de copolymérisation. Les résultats relatifs à ces différents essais sont répertoriés dans le tableau 2-3 suivant.

Tableau 2-3 – Macroamorceurs bromés synthétisés

Essai n°	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
TS visé	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Masse de CA (g)	2	2	2	40	40	29,3	31,3	30,8	31
V_{THF} (mL)	20	20	20	500	500	375	410	400	400
$V_{bromure\ d'acide}$ (mL)	0,59	0,099	0,2	5	0,75	1,1	2,32	4,6	3,45
$n_{bromure\ d'acide}/n_{OH\ à\ substituer}$	1,2	2	4	5	0,76	1,5	3	6	4,5
V_{TEA} (mL)	0,73	0,122	0,25	6,1	1	1,48	3,13	6,2	4,65
$n_{TEA}/n_{bromure\ d'acide}$	1,15	1,15	1,15	1,15	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
TS RMN 1H	0,47			0,33					
TS analyse élémentaire	0,48	0,02	0,074	0,25	0,003	0,021	0,033	0,115	0,048

TS : taux de substitution, V : volume, CA : acétate de cellulose, THF : tétrahydrofuranne, TEA : triéthylamine

Nous remarquons que les taux de substitution déterminés par RMN 1H et par analyse élémentaire sont d'autant plus proches que leur valeur est élevée, comme nous pouvions nous y attendre car la RMN 1H engendre trop d'incertitude pour des valeurs faibles de TS.

L'essai B1 permet d'établir que seule la moitié des fonctions hydroxyle a réagi et cet essai fixe les quantités de réactifs pour l'essai B2 pour obtenir un taux de substitution de 0,1. Mais, ce taux de substitution attendu n'est pas atteint. Pour les essais suivants, nous avons également varié l'excès de bromure d'acide par rapport aux nombres de fonctions hydroxyle à substituer et nous obtenons des taux de substitution faibles, en grande partie inférieurs à 0,05.

A partir de ces résultats, nous représentons le taux de substitution obtenu en fonction du nombre d'équivalents de bromure d'acide introduits par rapport aux fonctions hydroxyle à substituer en figure 2-4.

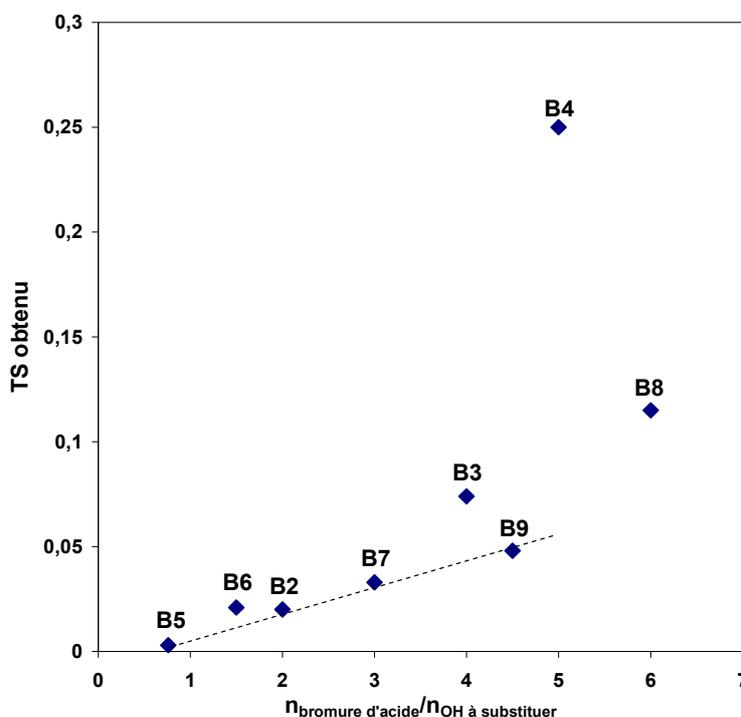


Figure 2-4 – TS obtenu en fonction du nombre d'équivalents de bromure d'acide par rapport aux fonctions hydroxyle à substituer pour un TS visé de 0,1

Il apparaît que pour un rapport $n_{\text{bromure d'acide}}/n_{\text{OH à substituer}}$ inférieur ou égal à 3, les points expérimentaux peuvent être corrélés par une droite qui coupe l'axe des abscisses à une valeur de 0,75. Ainsi, si la quantité de bromure d'acide est inférieure à 0,75 équivalent des fonctions hydroxyle, la fonctionnalisation n'a pas lieu. De plus, quand $n_{\text{bromure d'acide}}/n_{\text{OH à substituer}}$ est supérieur à 3, les points expérimentaux sont très épars. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les difficultés rencontrées.

Tout d'abord, la présence indésirable d'eau dans le milieu réactionnel qui consomme une partie du bromure d'acide. Par exemple, dans les conditions de l'essai B2, le nombre de moles d'acétate de cellulose dans le milieu est de $7,53 \cdot 10^{-3}$ moles, ce qui correspond à $4 \cdot 10^{-4}$ moles de fonctions hydroxyle à substituer. Deux équivalents de cette quantité de bromure d'acide sont introduits soit $8 \cdot 10^{-4}$ moles. La quantité d'eau qui pourrait consommer cet acide totalement est de 14 mg. Ce calcul prouve qu'il faut une quantité infime d'eau par rapport à celle de l'acétate de cellulose (0,7 % dans ce cas) pour perturber la fonctionnalisation de l'acétate de cellulose. Malgré toutes les précautions prises (séchage sous vide de l'acétate de cellulose, distillation des réactifs et conservation sur tamis moléculaire, réaction menée sous atmosphère d'argon), il est possible qu'une aussi petite quantité d'eau entre dans le milieu réactionnel. Le plus vraisemblable est qu'elle provienne en grande partie de l'eau liée à l'acétate de cellulose que nous ne sommes pas parvenus à éliminer totalement malgré un séchage prolongé (5 jours à 60°C sous vide). La présence d'eau liée a en effet été confirmée ultérieurement par des expériences de calorimétrie différentielle à balayage par le Professeur Serge Etienne du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy (cf chapitre 3, partie 5.2.).

Ensuite, la concentration en fonctions hydroxyle à substituer dans le milieu réactionnel est d'environ $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L, ce qui est faible et l'encombrement stérique dû au cycle cellulosique apporte une difficulté supplémentaire.

Dans la littérature (chapitre 1 paragraphe 4.2.a.), des problèmes de fonctionnalisation des fonctions hydroxyle sont également exposés dans des cas très voisins. Notamment, les travaux de Shen et al. ([4, 5]) montrent qu'un taux de substitution de 1 ne peut être atteint. Selon ces mêmes auteurs, pour l'acétate de cellulose, la fonctionnalisation se déroule préférentiellement en position C6 (carbone secondaire) et il est difficile de substituer les positions C2 et C3 puisque ces carbones sont tertiaires. Pour évaluer cette hypothèse, nous avons déterminé la répartition des fonctions hydroxyle de l'acétate de cellulose précurseur et du macroamorçeur B1 de TS=0,48 par RMN du carbone en nous basant sur un protocole décrit dans la littérature ([6]) et exposé en détails dans la partie expérimentale (chapitre 4). Les résultats sont consignés dans le tableau 2-4 suivant :

Tableau 2-4 – Répartition des fonctions hydroxyle sur l'acétate de cellulose (CA) et le macroamorçeur B1

Degré de substitution des fonctions hydroxyle	CA	macroamorçeur B1
en position C2	0,13	0,10
en position C3	0,15	0,14
en position C6	0,25	0,03
Total	0,53	0,27

Ainsi, il apparaît que la fonctionnalisation de l'acétate de cellulose a lieu préférentiellement en position C6, comme attendu et comme le supposaient également Shen et al. ([5]).

La réaction de fonctionnalisation de l'acétate de cellulose semble au moins dépendre en partie de la présence d'eau liée qui la rend difficilement contrôlable. En conséquence, il n'est pas du tout aisé de synthétiser un macroamorçeur avec un taux de substitution prédéfini. Cependant, nous avons réussi à obtenir un macroamorçeur de TS=0,115 (essai B8) très proche de l'objectif fixé et qui va être utilisé pour le greffage du poly(MDEGMA) par ATRP.

4. Synthèse des copolymères greffés

Préalablement à l'étude du greffage, il est nécessaire de connaître la réactivité du monomère à greffer dans le milieu considéré et donc d'étudier la polymérisation du méthyl di(éthylène glycol) méthacrylate (MDEGMA), en l'absence de macroamorceur en solution mais avec le même nombre de sites d'amorçage provenant d'un amorceur modèle moléculaire. Puis, nous étudierons la copolymérisation par ATRP dans le but de synthétiser des copolymères de fraction massique de greffons variant de 10 à 50 %.

4.1. Etude préliminaire de l'homopolymérisation du MDEGMA par ATRP

4.1.a. Conditions opératoires initiales

La recherche bibliographique sur les polymérisations par ATRP (chapitre 1, paragraphe 4) montre que les solvants les plus usités sont les solvants aprotiques polaires. Nous nous orientons également vers un solvant qui permettra d'avoir un milieu de polymérisation homogène et qui n'ait pas une trop grande volatilité. Ainsi, après quelques essais préliminaires dans différents solvants, la cyclopentanone est le solvant choisi.

L'amorceur moléculaire intervenant dans l'homopolymérisation doit avoir la même structure que le fragment amorceur du copolymère. Il s'agit donc du 2-bromoisobutyrate d'éthyle, noté EBriB. Il sera introduit dans le milieu réactionnel afin d'obtenir une concentration en sites d'amorçage identique à celle du macroamorceur de taux de substitution égal à 0,1 en concentration de 5% en masse par rapport au volume de solvant.

Nous choisissons d'utiliser un système d'amorçage mixte R-Br/CuCl pour que l'échange d'halogène ait lieu puisque, selon Matyjaszewski et al. ([7]), il donne un meilleur contrôle de la polymérisation par ATRP par rapport au système R-Br/CuBr. De plus, le ratio $[EBriB]_0/[CuCl]_0$ sera égal à 1/1.

Parmi les ligands existants et testés pour la polymérisation par ATRP, le PMDETA est très souvent employé puisqu'il est commercialisé et peu cher. Nous le choisissons donc et l'utiliserons avec un ratio $[CuCl]_0/[PMDETA]_0$ fixé à 1/2.

La polymérisation sera menée à 90°C, température courante pour ce type de polymérisation avec le méthacrylate de méthyle ou des monomères apparentés.

4.1.b. Caractérisation

Le taux de conversion du monomère est déterminé par gravimétrie et par RMN 1H du milieu réactionnel dans le chloroforme deutérié. Un exemple de spectre obtenu est présenté en figure 2-5. Il apparaît des signaux propres au monomère restant et au polymère formé aux déplacements chimiques suivants :

- monomère : à 4,25 ppm correspondant à deux protons
à 5,52 et à 6,07 ppm correspondant chacun à un proton
- polymère : de 0,7 à 1,3 ppm correspondant à trois protons
à 4 ppm correspondant à deux protons

Ces signaux permettent de calculer la conversion du monomère. En effet, en notant A_α l'aire correspondant à un proton du monomère et A_β celle de trois protons du polymère, le taux de conversion du monomère est donné par $X = \frac{A_\beta}{A_\beta + 3 \times A_\alpha}$.

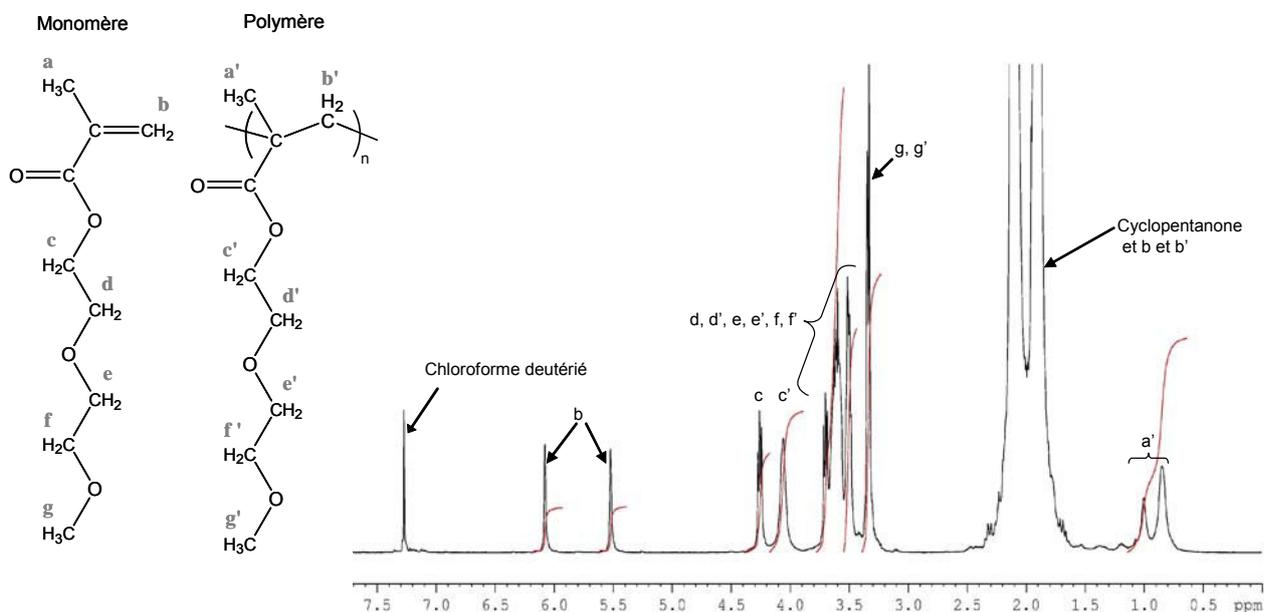
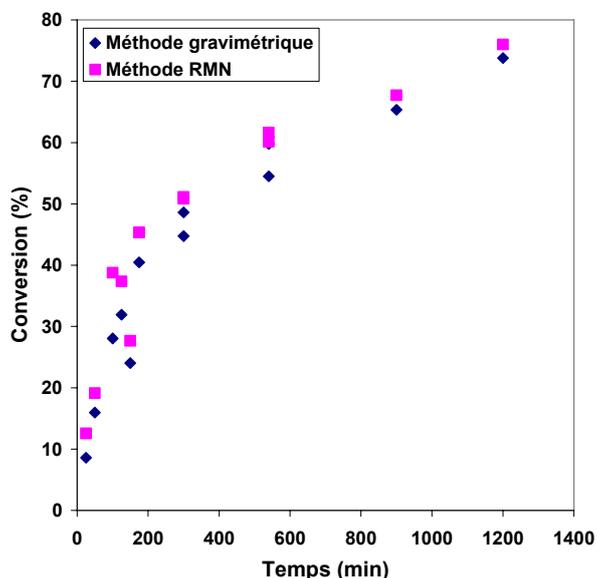


Figure 2-5 – Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutérié du milieu d'homopolymérisation

La comparaison des résultats entre les deux méthodes d'estimation du taux de conversion est présentée en figure 2-6.



$[\text{MDEGMA}]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[\text{EBriB}]_0 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{EBriB}]_0 / [\text{CuCl}]_0 / [\text{PMDETA}]_0 = 1/1/2$

Figure 2-6 – Conversion du monomère en fonction du temps. Comparaison des méthodes gravimétriques et RMN ^1H

Les résultats obtenus selon les deux méthodes sont cohérents, la RMN ^1H majorant très faiblement les résultats obtenus par gravimétrie de quelques pourcents. Ceci confirme également que la méthode gravimétrique est fondée et qu'elle donne de bons résultats.

Pour la suite, la conversion du monomère sera la valeur moyenne entre les valeurs données par les deux méthodes si elles ont toutes deux été employées.

Les masses molaires moyennes en nombre, noté M_n , et l'indice de polymolécularité, noté I , sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique, étalonnée avec des échantillons quasi-isomoléculaires linéaires de poly(méthacrylate d'éthyle) dans la diméthyl formamide. Les chromatogrammes obtenus avec un détecteur réfractomètre différentiel sont monomodaux comme le montre la figure 2-7 suivante.

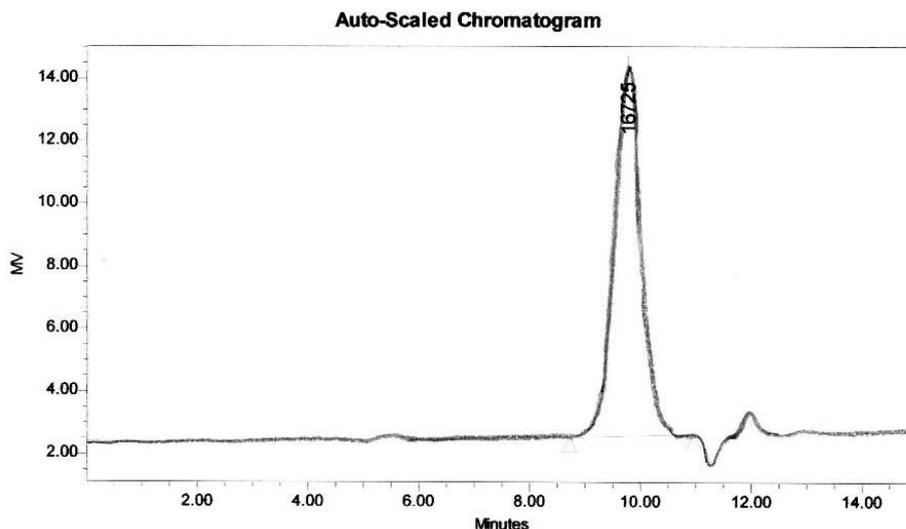


Figure 2-7 – Chromatogramme SEC des homopolymères

Pour quelques homopolymères, M_n et I ont également été obtenus par un autre montage de chromatographie d'exclusion stérique muni d'un détecteur à diffusion de lumière multi-angles (MALLS), qui permet d'accéder à des valeurs *réelles*, pour déterminer l'efficacité d'amorçage de nos chaînes. Cette dernière est calculée par le rapport de la masse molaire moyenne théorique, calculée à partir du taux de conversion par $M_n^{th} = X \times \frac{[MDEGMA]_0}{[EBriB]_0}$, et de la valeur réelle de M_n . Pour l'échantillon 30, nous avons $M_n^{MALLS}=25090$ g/mol, $M_n^{SEC}=30190$ g/mol et $M_n^{th}=14680$ g/mol. Nous en déduisons l'efficacité d'amorçage du 2-bromoisobutyrate d'éthyle dans les conditions de la synthèse égale à 59% et le facteur entre les masses molaires mesurées par SEC en équivalents poly(méthacrylate d'éthyle) et leurs valeurs vraies égal à 1,2.

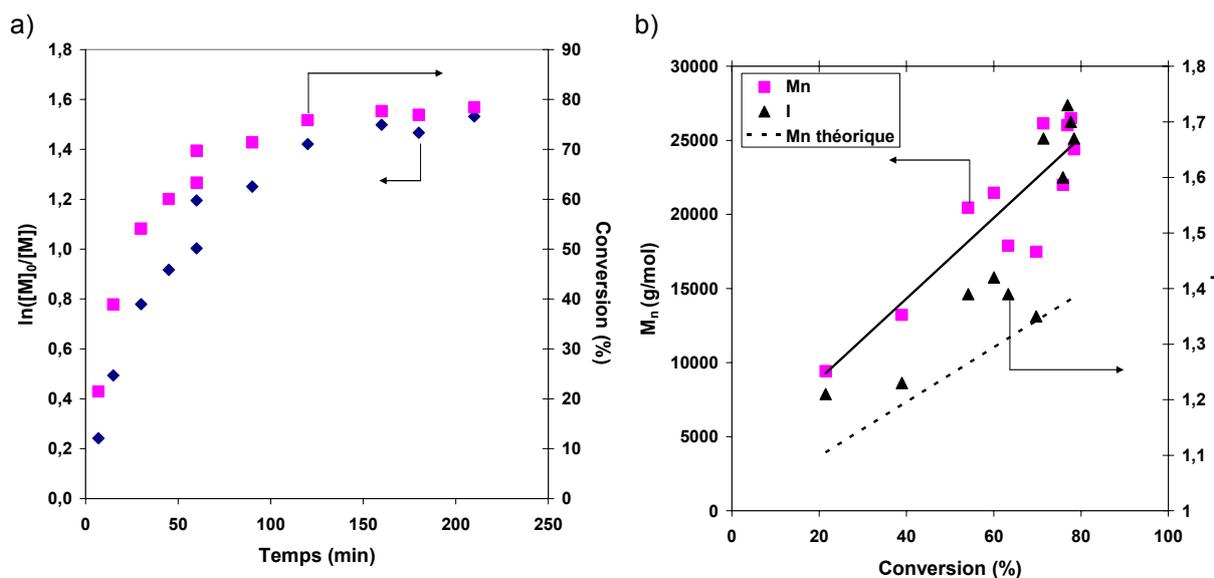
4.1.c. Etude cinétique et contrôle

Quatre courbes sont tracées pour permettre de caractériser la polymérisation par ATRP, il s'agit des évolutions de :

- la conversion en fonction du temps
- $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps
- la masse molaire moyenne en nombre, M_n , en fonction du taux de conversion du monomère
- l'indice de polymolécularité, noté I , en fonction du taux de conversion du monomère

Nous rappelons que pour une polymérisation dite « contrôlée », les courbes de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps et de M_n en fonction de la conversion deviennent des droites et I reste inférieur à 1,5.

Ces quatre courbes obtenues expérimentalement sont présentées pour les polymérisations menées à 90°C en figures 2-8-a et b.



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 1/1/2$

Figure 2-8 – a) $\ln([M]_0/[M])$ et conversion du monomère en fonction du temps, b) M_n et I en fonction de la conversion pour la polymérisation du MDEGMA à 90°C

Le taux de conversion, déterminé ici uniquement par gravimétrie, augmente en fonction de la température jusqu'à un palier pour environ 80% de conversion.

En premier lieu, $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps n'est pas une droite, ce qui signifie que la concentration en radicaux dans le milieu n'est pas constante pendant la polymérisation. La courbure obtenue montre que la concentration en macroradicaux diminue avec le temps et donc la présence de réactions de terminaisons ou de transfert qui ne permettent pas de contrôler la polymérisation par ATRP dans ces conditions.

Ensuite, M_n en fonction de la conversion augmente autour d'une droite majeure mais avec des écarts non négligeables, comme le montre la figure 2-8-b.

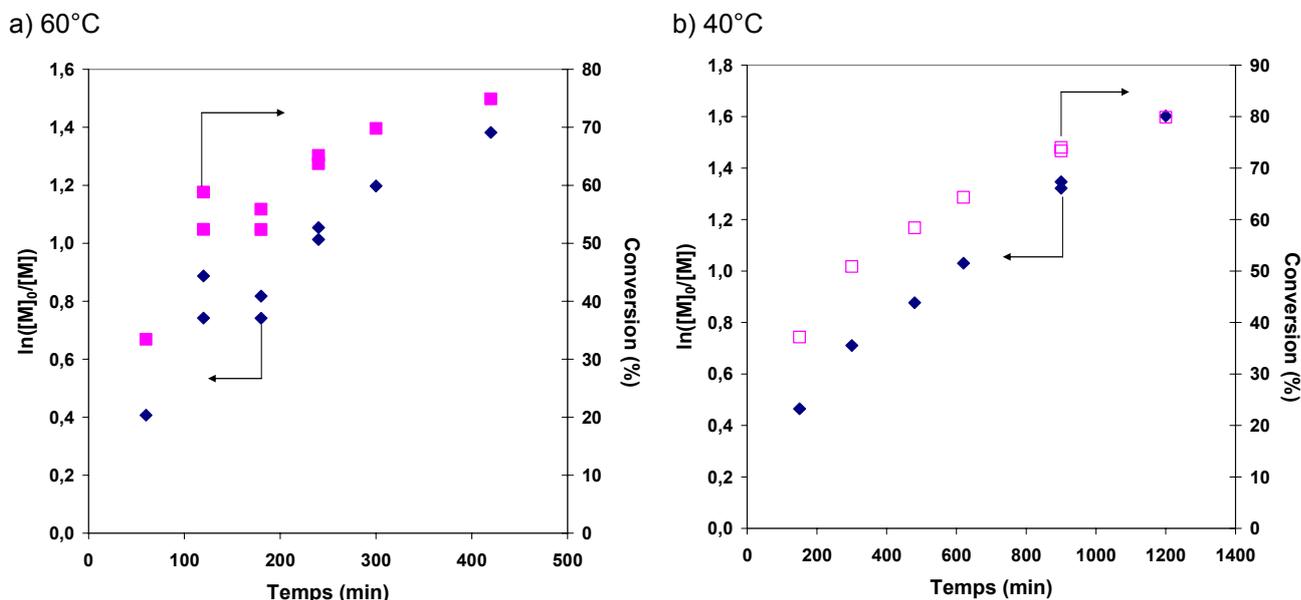
Il existe un écart important entre les masses molaires moyennes des chaînes, M_n , et leurs valeurs théoriques dû à l'efficacité d'amorçage inférieure à 1 ainsi qu'à l'utilisation d'un étalonnage poly(méthacrylate d'éthyle), noté PEMA. En effet, le volume hydrodynamique des chaînes de poly(MDEGMA) en solution dans la diméthyle formamide est supérieur à celui des chaînes poly(EMA) de même masse molaire puisque les premières sont plus solvatées en raison de la présence des fonctions éther. Ceci conduit à une masse molaire de poly(MDEGMA) en équivalents PEMA supérieure de 20% à sa valeur réelle.

De plus, la différence entre les M_n mesurées et leurs valeurs théoriques augmente avec le taux de conversion du monomère. Dans le même temps, l'indice de polymolécularité devient supérieur à 1,5 pour des taux de conversion supérieurs à 70%. Les macromolécules ainsi formées ont une grande hétérogénéité de longueur, ce qui peut être attribué à des réactions trop fréquentes de terminaisons et de transferts et corrobore les conclusions issues de l'étude cinétique précédente.

A 90°C, l'homopolymérisation du MDEGMA n'est donc pas contrôlée. Cette perte de contrôle est d'autant plus marquée à hauts taux de conversion. Pour limiter l'influence des réactions secondaires, il est nécessaire de diminuer la température de polymérisation comme le suggère la cinétique des réactions de polymérisation.

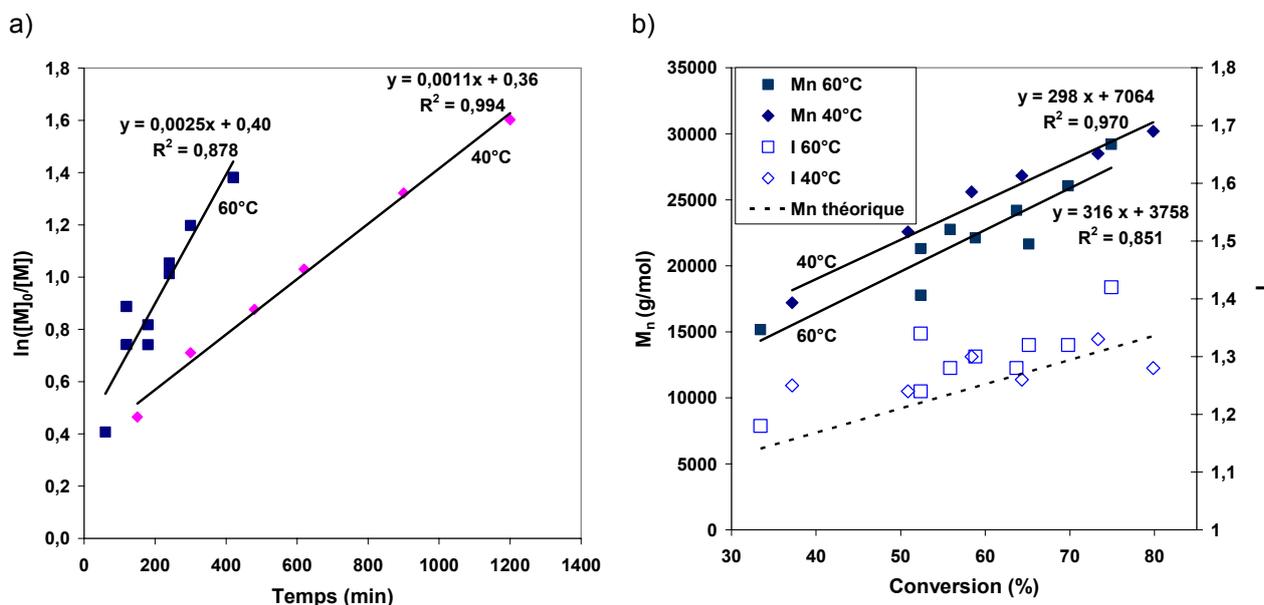
4.1.d. Influence de la température

Deux températures différentes ont été testées, à savoir 60 et 40°C. Les quatre courbes caractéristiques sont exposées en figures 2-9 et 2-10. Les résultats qui pouvaient être directement comparés pour les deux températures ont été regroupés dans deux graphiques complémentaires (figures 2-10-a et b).



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 1/1/2$

Figure 2-9 – $\ln([M]_0/[M])$ et conversion du monomère en fonction du temps pour les polymérisations à a) 60°C et b) 40°C



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 1/1/2$

Figure 2-10 – a) $\ln([M]_0/[M])$ fonction du temps et b) M_n et I en fonction de la conversion pour les polymérisations à 60 et 40°C

Pour les deux températures, la conversion du monomère, déterminée par gravimétrie, augmente avec le temps et atteint environ 80% de conversion.

Egalement, $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps prend la forme d'une droite. Cet effet est plus marqué quand on diminue la température de 60°C à 40°C.

Quand les courbes représentant $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps à 60 et 40°C sont regroupées sur un même graphique (figure 2-10-a), on remarque qu'à 60°C la dispersion de points autour d'une droite est plus importante qu'à 40°C. On note également qu'en diminuant la température de 20°C, la vitesse de polymérisation est diminuée environ de moitié.

De même, l'évolution de M_n en fonction de la conversion du monomère présente une distribution homogène autour d'une droite mais qui ne passe pas par l'origine. A 40°C, les points expérimentaux forment une droite. Egalement, l'écart entre M_n et M_n théorique augmente beaucoup moins avec le taux de conversion qu'à 90°C et l'indice de polymolécularité est plus faible qu'à 90°C même à hauts taux de conversion. A 40°C, la valeur moyenne de l'indice de polymolécularité est de l'ordre de 1,3 seulement. Il est intéressant de remarquer qu'à même taux de conversion, le polymère formé a une masse molaire moyenne en nombre plus importante avec un indice de polymolécularité plus faible quand la polymérisation est menée à 40°C plutôt qu'à 60°C. Ceci démontre que les réactions secondaires sont bien moins importantes.

Ainsi, en diminuant la température à laquelle est réalisée l'homopolymérisation, d'abord de 90°C à 60°C puis à 40°C, le contrôle de l'homogénéité des macromolécules formées est augmenté parce qu'on diminue l'influence des réactions secondaires qui consomment des macroradicaux et mettent en jeu la distribution de masses molaires du polymère obtenu. Un contrôle optimal de l'homopolymérisation du MDEGMA dans la cyclopentanone est donc obtenu en opérant à 40°C.

Cependant, il apparaît sur la figure 2-10-a que la droite corrélant $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps à 40°C ne passe pas par l'origine, signifiant qu'au temps initial de la polymérisation du monomère est déjà converti en polymère et ce n'est pas possible. Il faut donc compléter la courbe cinétique pour des temps de polymérisation inférieurs à 200 minutes. Pour faire ces synthèses, nous avons dû changer de lot de solvant et nous avons à cette occasion mis en évidence de manière fortuite l'influence de l'eau vis-à-vis de la polymérisation du MDEGMA. Ce phénomène sera développé dans le paragraphe suivant avant l'étude cinétique complète.

4.1.e. Influence de l'eau

Lors de nos essais de polymérisation, nous avons été amené à travailler avec divers lots de cyclopentanone provenant de divers fournisseurs. Lors d'un changement de lot, les résultats ont brusquement changé, ce qui est présenté sur la figure 2-11-a.

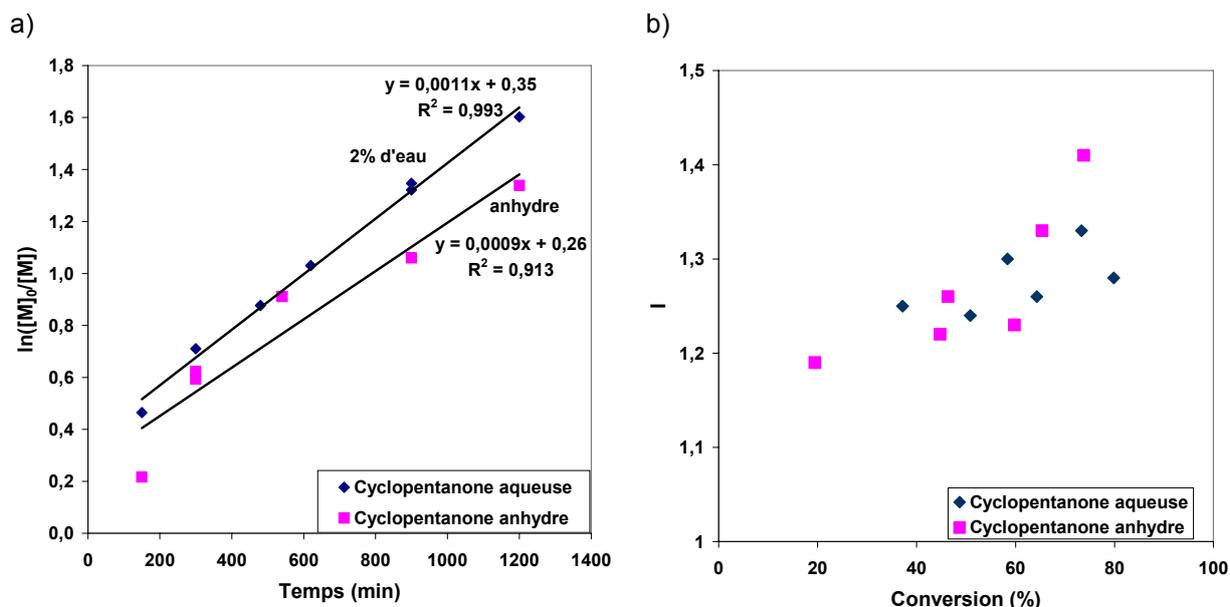
Pour comprendre l'origine de ce changement, nous avons analysé par RMN ^1H les deux lots de solvant et il apparaît que le lot Acros utilisé jusqu'alors contient de l'eau estimée à partir du spectre RMN ^1H à 8,5% en moles (soit 2,0% en masse) alors que le lot Sigma est anhydre.

La présence d'eau dans le solvant augmente la vitesse de polymérisation d'un facteur d'environ 1,2. Elle pourrait intervenir dans la solvatation du complexe ou des macromolécules en formation qui possèdent des groupements éthylène glycol hydrophiles.

Cet effet a déjà été étudié dans la littérature par Chatterjee et al.([8]) lors de la polymérisation par ATRP de divers méthacrylates en solution dans l'acétone à 35°C. Dans un premier temps, diverses conditions réactionnelles ont été testées, notamment la quantité d'eau ajoutée dans l'acétone, pour la polymérisation par ATRP du méthacrylate de méthyle avec comme amorceur le 2-bromoisobutyrate d'éthyle, que nous utilisons également pour l'homopolymérisation du MDEGMA. Les conditions optimales sont obtenues avec le système catalytique $\text{CuCl}/2,2'$ -bipyridine, dans une solution contenant de l'acétone et 8,6 % d'eau en volume. Dans cette publication, ces conditions sont utilisées pour la polymérisation par

ATRP d'autres méthacrylates et comparées aux résultats obtenus dans l'acétone anhydre. Il est mis en évidence que l'addition d'eau dans l'acétone diminue fortement la durée de polymérisation pour obtenir un même taux de conversion : par exemple elle est divisée par presque quatre pour le (N,N-diméthylamino)éthyl méthacrylate. De plus, l'indice de polymolécularité des polymères obtenus devient plus faible ou reste équivalent avec l'adjonction d'eau dans le milieu réactionnel, ne dépassant pas la valeur de 1,24.

Néanmoins, dans notre cas, comme le montre la figure 2-11-b, la présence d'eau modifie peu l'indice de polymolécularité.



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 1/1/2$

Figure 2-11 – a) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps et b) I en fonction de la conversion pour des polymérisations à 40°C avec deux lots différents de cyclopentanone

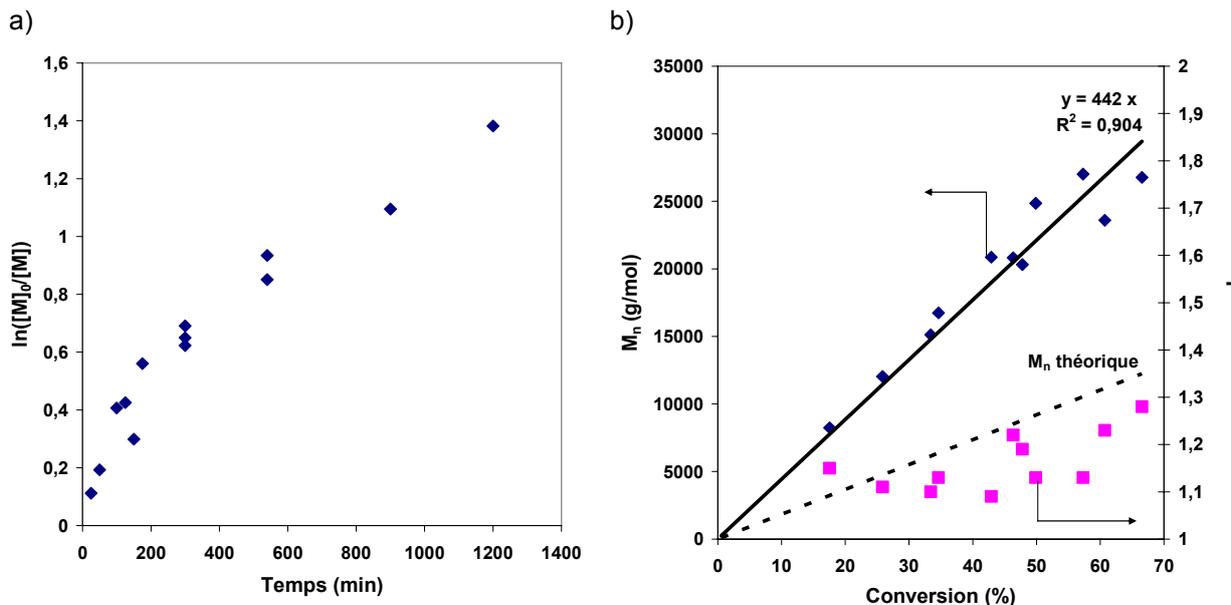
Ainsi, dans le cas de l'homopolymérisation du MDEGMA dans la cyclopentanone, comme pour le cas de l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle dans l'acétone ([8]), l'addition d'eau dans le milieu réactionnel augmente la vitesse de polymérisation sans affecter de manière significative le contrôle de l'ATRP.

A partir de ce point, sauf avis contraire, la cyclopentanone sera anhydre, plus commode d'un point de vue pratique et pour la compréhension de la polymérisation par ATRP.

4.1.f. Etude cinétique complète à 40°C

Les résultats complets sont présentés en figures 2-12-a et b. Il apparaît que la courbe $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps s'incurve vers le bas prenant une allure linéaire pour des temps supérieurs à 150 minutes. Ce n'est donc pas une droite sur l'intégralité des temps et donc des taux de conversion du monomère.

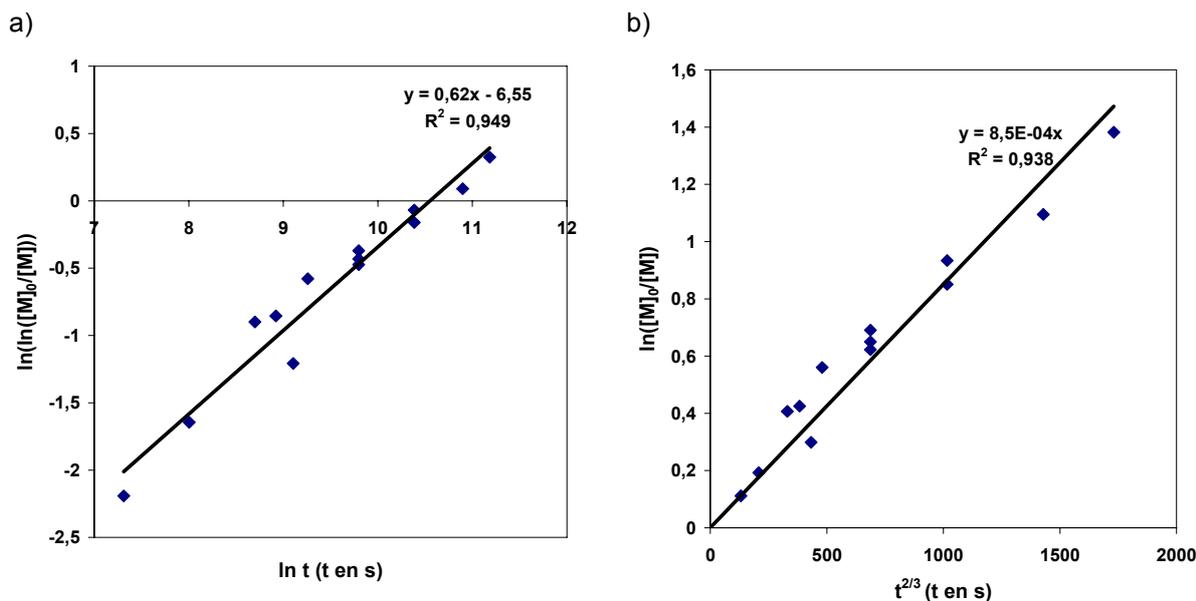
Cependant, M_n augmente de façon linéaire avec la conversion du monomère et passe par l'origine, malgré un écart croissant entre M_n et M_n théorique avec la conversion, et l'indice de polymolécularité des macromolécules formées reste inférieur à 1,3. Ceci signifie que les masses molaires sont tout de même contrôlées.



[MDEGMA]₀=1,06 mol/L , [EBriB]₀ = 1,1.10⁻²mol/L, [EBriB]₀/[CuCl]₀/[PMDETA]₀=1/1/2
 Figure 2-12 – a) $\ln([M]_0/[M])$ et b) M_n et I en fonction de la conversion en fonction du temps pour des polymérisations à 40°C

La cinétique de polymérisation par ATRP n'est pas du premier ordre par rapport au monomère, pourtant les caractéristiques des chaînes obtenues sont bien définies. Ainsi, nous allons vérifier si notre système suit le deuxième modèle cinétique pouvant décrire la polymérisation par ATRP, à savoir le modèle cinétique de Hanns Fischer ([9] et chapitre 1, paragraphe 2.7.b.). Selon ce modèle, $\ln([M]_0/[M])$ augmente linéairement avec $t^{2/3}$ et donc la courbe $\ln(\ln([M]_0/[M]))$ en fonction de $\ln t$ doit être une droite de pente 2/3.

Cette courbe est présentée en figure 2-13-a. On obtient bien une droite de coefficient directeur 0,62 très proche de 2/3.



[MDEGMA]₀=1,06 mol/L , [EBriB]₀ = 1,1.10⁻²mol/L, [EBriB]₀/[CuCl]₀/[PMDETA]₀=1/1/2
 Figure 2-13 – a) $\ln(\ln([M]_0/[M]))$ en fonction de $\ln t$ et b) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$

De même, la courbe $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$ est tracée en figure 2-13-b pour vérifier qu'il s'agit d'une droite passant par l'origine. Encore une fois une droite est obtenue

confirmant que l'homopolymérisation du MDEGMA est contrôlée à 40°C et suit le modèle du radical persistant décrit par Hanns Fischer.

4.1.g. Bilan des conditions opératoires retenues

Ainsi, les conditions optimisées de polymérisation du MDEGMA par ATRP sont les suivantes :

- utilisation de cyclopentanone anhydre
- température de polymérisation de 40°C
- utilisation d'un système mixte d'amorçage permettant l'échange d'halogène avec $[EBriB]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0=1/1/2$

Dans ces conditions, la polymérisation est contrôlée et suit le modèle cinétique du radical persistant décrit par Hanns Fischer. La concentration en amorceur étant identique à celle d'un macroamorceur de $TS=0,1$ les mêmes conditions opératoires seront utilisées pour la copolymérisation du poly(MDEGMA) avec ce macroamorceur.

4.2. Copolymérisation à partir du macroamorceur de taux de substitution 0,115

Précédemment (paragraphe 3), nous avons souligné que la synthèse du macroamorceur était délicate mais nous avons pu finalement synthétiser un macroamorceur de taux de substitution 0,115 très proche de celui de $TS=0,1$ souhaité.

Le but ultime est de synthétiser des copolymères de fraction massique de greffons variant entre 10 et 50 % en quantité suffisante pour les mesures de perméabilité, c'est-à-dire des lots d'environ 5 grammes de copolymères. Ainsi, dans un premier temps, nous réalisons une étude cinétique avec des quantités beaucoup plus faibles de macroamorceur pour trouver la durée de polymérisation adéquate à la synthèse des lots de copolymères de fractions massiques de greffons croissantes. La synthèse sera ensuite réalisée à grande échelle.

4.2.a. Conditions opératoires

Les premiers essais de synthèse sont réalisés avec les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.1.g. en introduisant une quantité stoechiométrique de catalyseur par rapport au nombre de sites d'amorçage de ce macroamorceur. Mais, lors de l'introduction de la poudre de CuCl dans le milieu réactionnel, il se forme un gel autour de cette poudre qui ne se dissout pas. Le milieu réactionnel reste ensuite hétérogène au cours de la polymérisation. Ceci indique une très grande réactivité de ce macroamorceur. Il nous a donc fallu trouver un autre moyen d'introduire le catalyseur dans le milieu réactionnel pour avoir un milieu réactionnel de polymérisation homogène. Tous les essais sont répertoriés dans le tableau 2-5 suivant.

La dilution de notre milieu réactionnel est nécessaire car en introduisant CuCl en solution homogène dans la cyclopentanone, la gélification du milieu se produit encore (essai C2). Mais la dilution ne permet pas d'introduire CuCl en poudre dans le milieu car la gélification se produit encore (essai C5).

Tableau 2-5 – Conditions réactionnelles de mise au point de la copolymérisation à partir du macroamorceur de TS=0,115

Essai	$\omega_{\text{monomère}}$	Cu ^I Cl	Introduction de Cu ^I Cl	Milieu réactionnel	ω_{greffon}
C1	0,2	poudre	directe	Hétérogène, gélifié	
C2	0,2	solution	transvasement manuel	Hétérogène, gélifié	
C3	0,13	solution	transvasement manuel	Homogène	58,4% en 3h 54,6% en 6h30
C4	0,13	solution	transvasement sous Ar	Homogène	62,3% en 3h
C5	0,1	poudre	directe	Hétérogène, gélifié	
C6	0,08	solution	transvasement sous Ar	Homogène	39,5% en 1h 63% en 5h
C7	0,04	solution	transvasement sous Ar	Homogène	28,5% en 1h 47,9% en 6h

M : monomère, A : sites d'amorçage, C : complexe catalytique Cu^ICl/PMDETA de ratio 1/2, $[M]_0/[A]_0/[C]_0=96/1/1$, ω_{greffon} : fraction massique de greffons, $\omega_{\text{monomère}}$: masse de monomère (g) par volume de solvant (L)

Pour avoir un milieu de polymérisation homogène, il est donc nécessaire de préparer la solution catalytique en prédissolvant le catalyseur dans un autre réacteur contenant le ligand en solution dans la cyclopentanone. Cette solution homogène est dégazée par bullage d'Argon dans la solution et transvasée sous courant d'Argon dans un autre réacteur contenant une solution dégazée de macroamorceur et de monomère dissous dans la cyclopentanone. Lors d'un transvasement manuel (essai C3), la solution catalytique est au contact de l'air pendant quelques secondes, ce qui oxyde légèrement Cu^I en Cu^{II} changeant la vitesse de polymérisation. En effet, on observe que la fraction massique de greffons obtenue dans le cas d'un transvasement manuel est inférieure à celle obtenue pour un transvasement sous argon pour un temps de polymérisation plus court. Pour éviter toute trace de dioxygène dans notre milieu réactionnel, le transvasement est donc effectué à l'aide d'une canule en acier inoxydable sous courant d'Argon qui isole les deux réacteurs de l'air (essais C6 et C7).

Les conditions réactionnelles de l'essai C6 conduisent à un copolymère de fraction massique de greffons d'environ 40% en une heure. La polymérisation apparaît trop rapide dans ces conditions pour nous permettre la préparation, dans un temps raisonnable pour l'expérimentateur, des copolymères de fractions massiques de greffons de l'ordre de 20% et nous choisissons de diluer encore le milieu réactionnel pour diminuer la vitesse de polymérisation (essai C7). Ainsi, en une heure le copolymère synthétisé possède 28,5% en masse de greffons.

Les conditions de polymérisation retenues sont donc celles de l'essai C7 qui seront conservées pour réaliser l'étude cinétique, qui ne pourra donc pas être directement comparée à celle de l'homopolymérisation.

4.2.b. Caractérisation des copolymères et des greffons

Après précipitation et lavage dans l'éthanol, qui est un solvant de l'homopolymère correspondant aux greffons, les copolymères greffés purifiés sont caractérisés par différentes techniques.

Dans un premier temps, la présence des greffons dans le copolymère peut être vérifiée par spectroscopie infrarouge. En effet, en figure 2-14, sont présentés les spectres de l'acétate de cellulose précurseur et d'un copolymère avec 37% en masse de greffons.

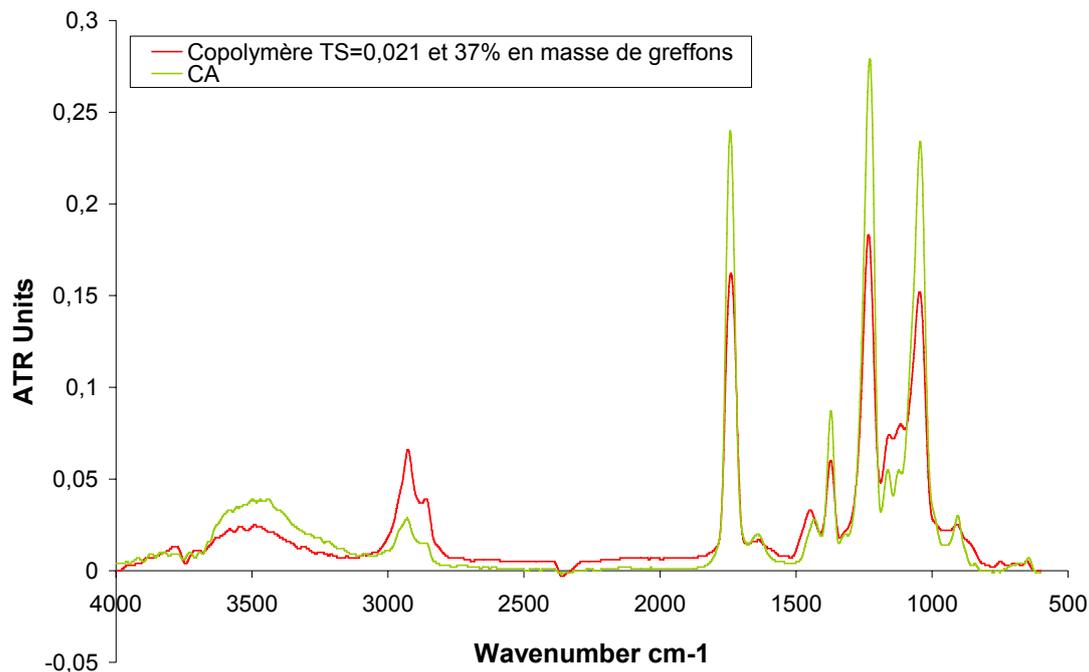


Figure 2-14 – Spectres infrarouge superposés de l'acétate de cellulose et d'un copolymère

Par rapport à l'acétate de cellulose dans les mêmes conditions, les signaux correspondant aux fonctions hydroxyle (massif centré sur 3500 cm^{-1}), aux groupements acétate (carbonyle à 1740 cm^{-1} et méthyle à 1370 cm^{-1}) ainsi qu'aux fonctions éther (1160 cm^{-1} et 1040 cm^{-1}) sont moins intenses dans le spectre du copolymère puisque leur fraction massique est plus faible. De plus, les signaux entre 2800 et 3000 cm^{-1} et à 1100 cm^{-1} sont plus intenses suite à la présence respectivement des groupements CH_2 et CH_3 et des fonctions éthers des chaînes pendantes méthyl diéthylène glycol des greffons poly(MDEGMA).

Dans un deuxième temps, la RMN ^1H permet à la fois de vérifier la présence des greffons et de déterminer la composition du copolymère, et notamment sa fraction massique en greffons. En effet, les signaux du poly(MDEGMA) apparaissent en complément de ceux du macroamorceur sur le spectre du copolymère dans la pyridine deutériée présenté en figure 2-15. Ce dernier comporte trois massifs distincts qui permettent de calculer le degré de polymérisation moyen en nombre des greffons, DP_n , et le taux de conversion du monomère.

Pour l'analyse des copolymères greffés, on note $\beta = \text{TS} \times \text{DP}_n$ et également :

- A_1 l'aire du massif compris entre 1,7 et 2,6 ppm correspondant aux protons acétyle de l'acétate de cellulose et deux protons du squelette du polymère greffé, soit $3 \times 2,47 + 2 \times 0,53 \times \beta$ protons.
- A_2 l'aire du massif compris entre 3 et 6 ppm correspondant au signal des protons du cycle cellulosique, au nombre de sept, aux protons hydroxyle restants et des protons éthoxyléniques (c' à f') du MDEGMA. Ce massif correspond donc à $7 + 0,53 \times (1 - \text{TS}) + 0,53 \times 11 \times \beta$ protons.
- A_3 l'aire du massif compris entre 1,2 et 1,7 ppm correspondant aux groupements méthyle du polymère greffé ou $0,53 \times 3 \times \beta$ protons.

La pyridine deutériée pouvant contenir de l'eau qui est très difficile à éliminer et le pic de l'eau se situant dans le massif d'aire A_2 , nous choisissons de ne pas nous servir de ce pic pour le calcul de β . Le rapport suivant peut donc être établi : $\frac{A_1}{A_3} = \frac{7,41 + 1,06 \times \beta}{1,59 \times \beta}$ pour obtenir

$$\beta = \frac{7,41}{1,59 \times \frac{A_1}{A_3} - 1,06}$$

Ainsi, β est calculable ainsi que DP_n , si l'on connaît TS par analyse élémentaire. Et le taux de conversion est finalement calculé selon la relation suivante :

$$X = DP_n \times \frac{[A]_0}{[MDEGMA]_0} = \frac{[\text{macroamorceur}] \times 0,53 \times TS}{[MDEGMA]_0}$$

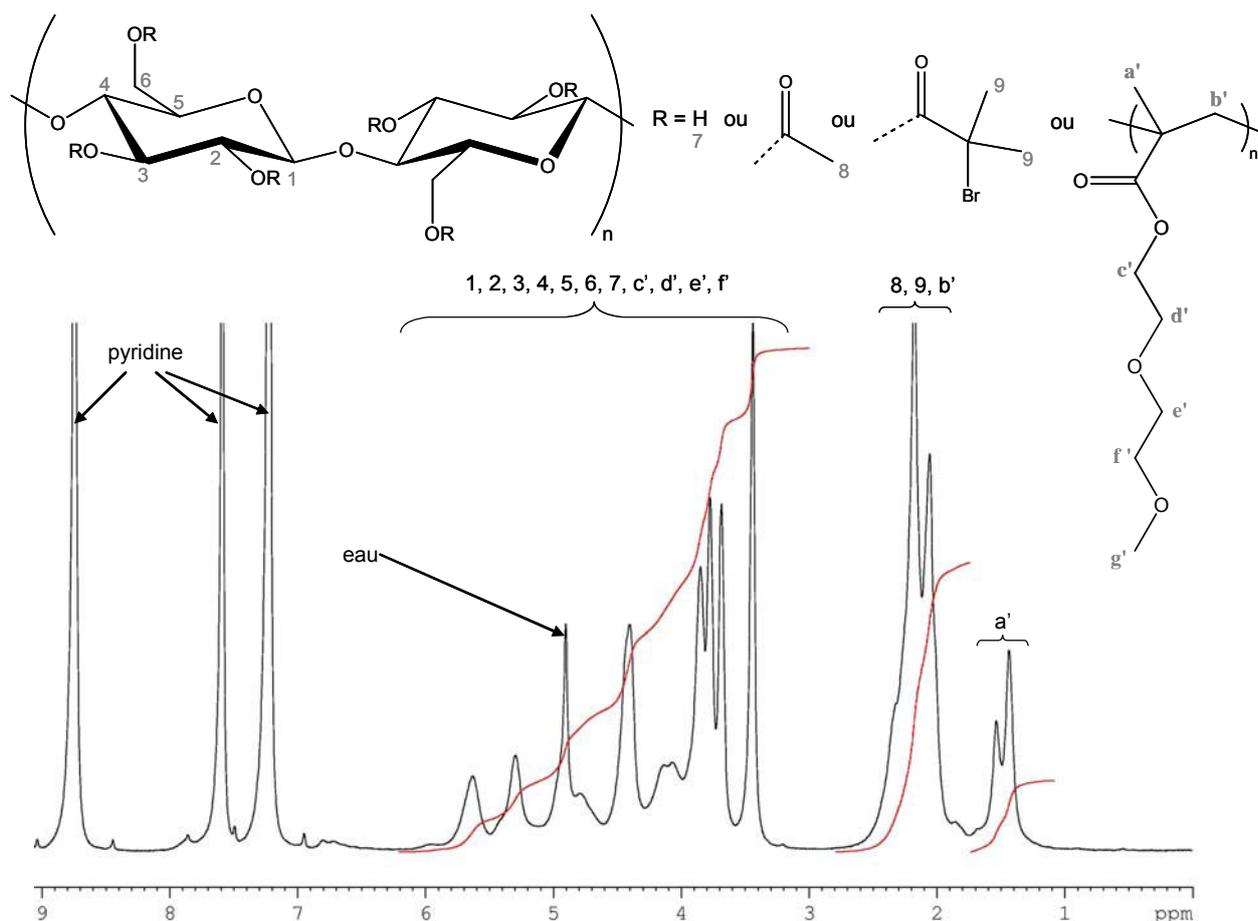


Figure 2-15 - Spectre RMN 1H du copolymère dans la pyridine deutériée

Cependant, pour caractériser la distribution des masses molaires des greffons, il est nécessaire de les séparer de la chaîne polysaccharidique principale par saponification des liaisons esters formées lors de la synthèse du macroamorceur. Le mode opératoire correspondant a été mis au point avec les copolymères synthétisés à partir d'un autre macroamorceur de taux de substitution 0,021 et sera détaillé dans le paragraphe 4.3.b. correspondant. Les greffons sont ensuite analysés par chromatographie d'exclusion stérique, ou SEC, dans la diméthyle formamide. Les masses molaires moyennes en nombre et l'indice de polymolécularité sont calculés à partir d'un étalonnage de poly(méthacrylate d'éthyle). Seuls les greffons de certains lots de copolymères destinés aux mesures de perméabilité seront caractérisés puisqu'ils permettent d'isoler une quantité significative de greffons, ce qui

n'est pas le cas des faibles quantités de copolymères synthétisés au cours de l'étude cinétique. Le chromatogramme SEC obtenu est semblable à celui de la figure 2-16 suivante, donnée à titre d'exemple.

Le signal situé entre des temps d'élution de 9,5 à 11 minutes est seul à être pris en compte pour le calcul des masses molaires moyennes. Nous avons essayé de déconvoluer les différents pics avec le programme d'acquisition SEC, Millennium 32, pour avoir une meilleure précision sur les résultats mais nous n'y sommes pas parvenus. Nous ne prenons donc pas en compte une partie du pic et ainsi M_n et I sont clairement sous-estimés dans les résultats pour ces essais.

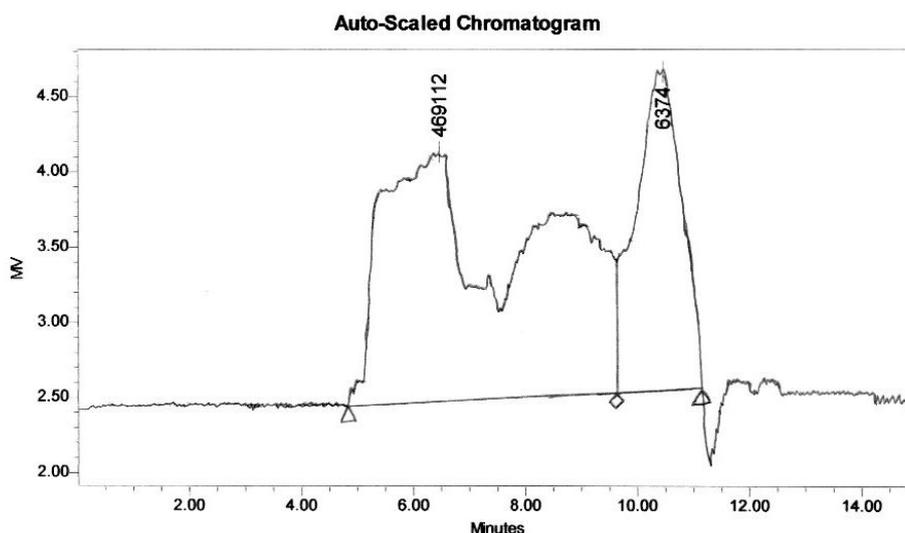


Figure 2-16 – Chromatogramme SEC des copolymères synthétisés à partir du macroamorceur de $TS=0,115$

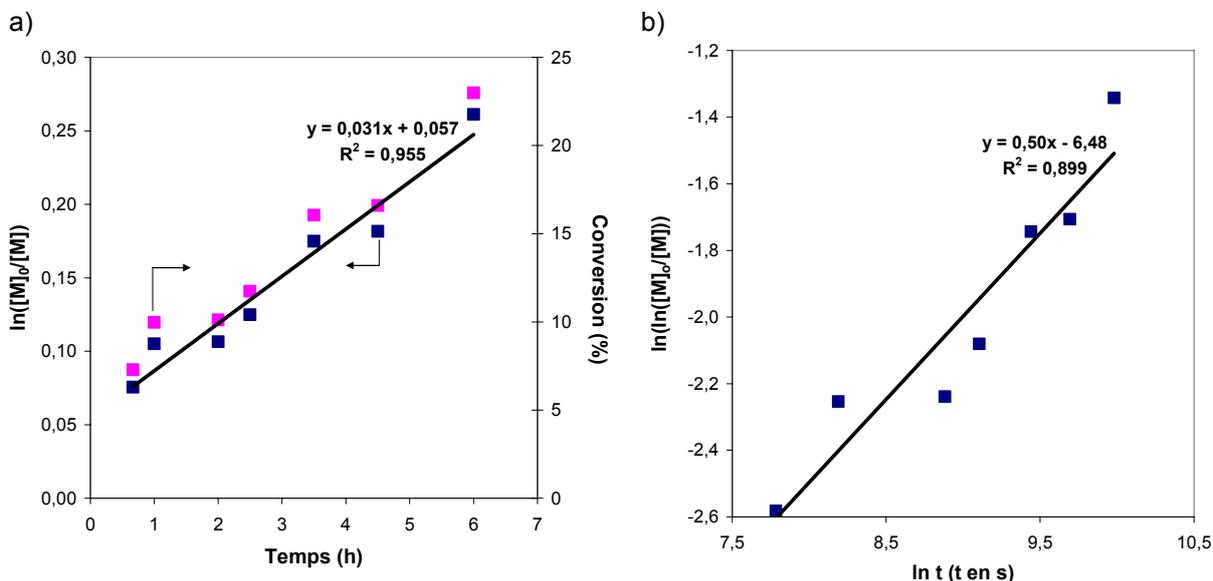
Le signal obtenu pour des temps d'élution compris entre 4,5 et 9,5 minutes doit très probablement être attribué à la formation d'agrégats. En effet, les masses molaires moyennes des greffons obtenus dans ce cas sont faibles. La réaction de saponification suivie d'une neutralisation conduisant à des greffons fonctionnalisés en bout de chaîne par des groupes acides carboxyliques, ces derniers se trouvent en quantité importante dans le milieu et favorisent la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. Cette hypothèse, très probable, aurait pu être vérifiée en opérant des dilutions successives de la solution à chromatographier. Elle en induit une autre, faite pour notre calcul, à savoir que les polymères mis en jeu dans les agrégats ont la même distribution des masses molaires moyennes que les polymères non agrégés dont le signal est pris en compte dans nos calculs. Même si cette caractérisation de la distribution des masses molaires des greffons n'est pas parfaite, elle nous semble avoir quand même le mérite d'apporter quelques éléments d'information utiles à la discussion des résultats obtenus en copolymérisation.

4.2.c. Etude cinétique

L'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ et de la conversion du monomère avec le temps de polymérisation est tracée en figure 2-17-a. La conversion du monomère augmente bien avec le temps. Les points sont bien représentés par une droite mais comme dans le cas de l'homopolymérisation à 40°C, la droite ne passe pas par l'origine. Donc cette cinétique de copolymérisation n'est pas du premier ordre par rapport au monomère. Mais dans le cas de la copolymérisation, les points complémentaires ayant une durée de polymérisation inférieure à 40 minutes ne permettent pas de calculer de façon précise le faible taux de

conversion et nous n'avons pu compléter la courbe comme nous l'avons fait en homopolymérisation.

Cependant, nous testons l'adéquation de notre cinétique avec le modèle cinétique de Hanns Fischer en traçant la courbe $\ln(\ln([M]_0/[M]))$ en fonction de $\ln t$ en figure 2-17-b. Cependant, le coefficient directeur de la droite de régression est ici 0,50 au lieu de 0,67 dans le cas de la théorie de Hanns Fischer.



$[MDEGMA]_0 = 0,21 \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0 / [\text{CuCl}]_0 / [\text{PMDETA}]_0 = 1/1/2$

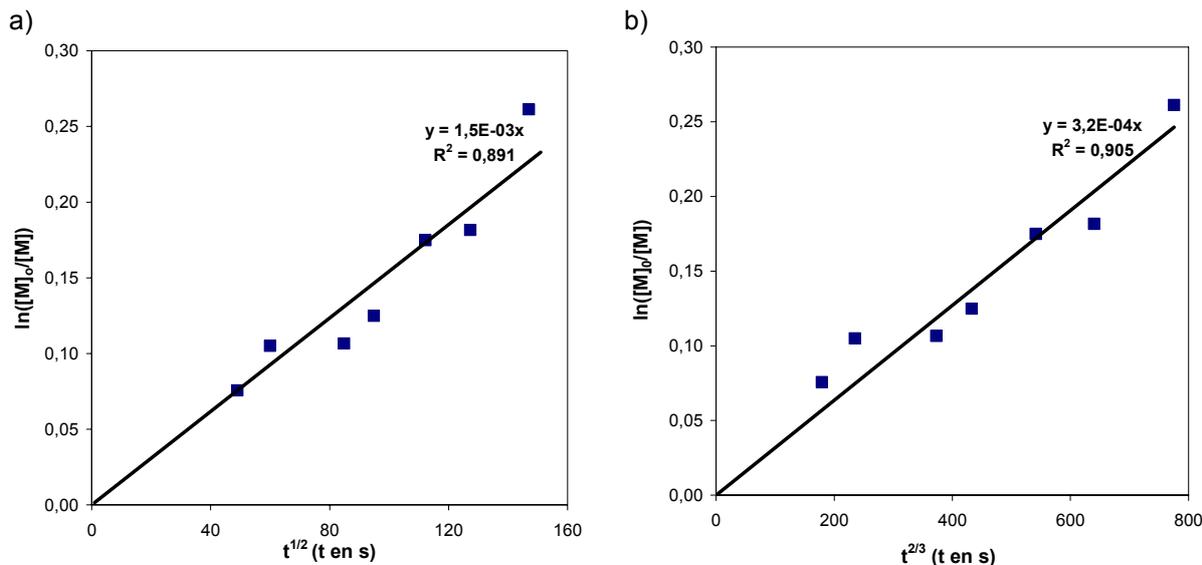
Figure 2-17 – a) $\ln([M]_0/[M])$ et conversion en fonction du temps et b) $\ln(\ln([M]_0/[M]))$ en fonction de $\ln t$ pour la copolymérisation à partir du macroamorceur de $TS=0,115$ à 40°C

Le tracé de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{1/2}$ en figure 2-18-a montre que l'ensemble des points peut être corrélé de façon assez satisfaisante par une droite passant par l'origine. Nous traçons également $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$ en figure 2-18-b et nous remarquons que la droite qui corrèle les points expérimentaux a un coefficient de régression proche de celui de la droite de régression de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{1/2}$. Ainsi, à ce stade de l'étude, il apparaît difficile de trancher parmi les deux puisque les points expérimentaux sont relativement épars.

Ainsi, le modèle cinétique de Hanns Fischer peut permettre de décrire la cinétique du greffage par ATRP du poly(MDEGMA) à partir du macroamorceur de $TS=0,115$.

Les copolymères obtenus pour cette étude cinétique sont en trop faible quantité pour obtenir une quantité significative de greffons coupés et donc les caractériser pour pouvoir statuer sur le contrôle de la polymérisation. Ceci sera réalisé sur les lots de copolymères obtenus pour les études de perméabilité dans le paragraphe suivant.

A partir de ces études cinétiques, nous sommes cependant théoriquement en mesure de synthétiser en plus grande quantité les copolymères de fractions massiques de greffons comprises entre 0,1 et 0,5.



$[MDEGMA]_0 = 0,21 \text{ mol/L}$, $[amorceur]_0 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[amorceur]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 1/1/2$

Figure 2-18 – a) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{1/2}$ et b) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$ pour la copolymérisation à partir du macroamorceur de $TS = 0,115$ à 40°C

4.2.d. Synthèse et caractérisation de lots pour les études de perméabilité

Pour avoir suffisamment de copolymère pour réaliser les études de perméabilité, il faut en synthétiser une quantité suffisante, c'est-à-dire environ 5 grammes. Nous choisissons de synthétiser d'abord un copolymère avec 20% en masse de greffons puis des copolymères de fractions massiques croissantes jusqu'à 0,5. Les résultats des synthèses réalisées sont consignés dans le tableau 2-6 suivant :

Tableau 2-6 – Conditions de copolymérisation par le poly(MDEGMA) à partir de grandes quantités de macroamorceur de $TS = 0,115$ à 40°C

N°	ω_{greffon} visé	ω_{MDEGMA}	Durée (min)	m_{macro}	V_{solvant} (mL)	V_{PMDETA} (µL)	m_{CuCl} (mg)	X	DP_n	ω_{greffon} obtenu
Ba1	0,2	0,04	40	4,0 g	400	370	88,0	15,6	15	0,40
Ba2	0,2	0,04	40	4,0 g	400	370	88,2	16,0	15	0,40
Ba3	0,2	0,02	40	2,4 g	480	222	54,6	7,7	7	0,25
Ba4	0,2	0,02	40	2,4 g	480	222	54,0	12,9	12	0,35
Ba5	0,2	0,02	30	2,4 g	480	222	53,3	22,0	21	0,48

m : masse, V : volume, macro : macroamorceur, ω_{greffon} : fraction massique de greffons dans le copolymère, $\omega_{\text{monomère}}$: masse de monomère (g) par volume de solvant (L), X : conversion du monomère, DP_n : degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes, $[amorceur]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 1/1/2$

Pour l'essai Ba2, le ballon contenant le milieu réactionnel n'a été mis dans le bain d'huile qu'après y avoir transféré la solution catalytique alors que dans l'essai Ba1, le ballon est plongé dans le bain thermostaté dès le début du transvasement. Cette expérience permet de vérifier si le temps de transfert de la solution catalytique, de l'ordre de quelques minutes, a une influence importante sur les résultats obtenus pour un temps total de polymérisation de 40 minutes. Ceci ne pouvait pas être le cas dans l'étude cinétique, où la quantité de solution catalytique avait un volume très faible (environ 4 mL) et donc, la durée de transvasement de moins d'une minute était négligeable par rapport au temps total de la réaction. Les résultats étant les mêmes, cette hypothèse n'est pas validée.

Les deux essais Ba1 et Ba2 conduisent à la synthèse de copolymères avec une fraction massique de greffons double de celle déterminée à partir de l'étude cinétique réalisée précédemment. Ainsi, la transposition des résultats cinétiques de petite à grande échelle n'a pas pu être réalisée de façon reproductible.

Pour obtenir le copolymère avec environ 20% de greffons, la dilution a été doublée dans le but de diminuer la vitesse de polymérisation de moitié. Cependant, pour continuer de travailler avec nos montages expérimentaux, il a fallu diminuer les quantités de réactifs et viser d'obtenir trois grammes de copolymère. Ainsi, un copolymère possédant 25% de greffons, donc proche de la valeur souhaitée, a été synthétisé (essai Ba3). Néanmoins, avec ce milieu encore plus dilué, le rendement de récupération du produit final a baissé significativement, conduisant à la perte de presque la moitié du copolymère. Pour cette raison, la synthèse a dû être réitérée (essai Ba4), dans les mêmes conditions, pour avoir une quantité suffisante de copolymère. Mais, la fraction massique de greffons obtenue dans ce nouvel essai est de 0,35 au lieu de 0,25. La synthèse est donc renouvelée une troisième fois en abaissant la durée de polymérisation à 30 minutes (essai Ba5) et la fraction massique de greffons est encore supérieure valant 0,48. Les conditions expérimentales sont exactement identiques. Cependant, il serait possible que la polymérisation continue de se dérouler lors de l'étape où le milieu réactionnel est concentré par évaporation sous vide après avoir été filtré sur une colonne d'alumine. Cette opération étant longue, et nécessitant de chauffer à 50°C pour évaporer une partie de la cyclopentanone, du catalyseur restant la solution pourrait permettre à la copolymérisation de se poursuivre, conduisant à des fractions massiques de greffons anormalement élevées.

Cependant, nous avons pu obtenir plusieurs lots de grandes quantités de copolymères de fractions massiques de greffons 0,25 ; 0,40 ou 0,48 qui sont utilisables pour les études permselectives.

De plus, comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, les greffons de certains lots ont été coupés par saponification dans le méthanol. Les greffons ainsi obtenus peuvent alors être analysés par chromatographie d'exclusion stérique pour en déterminer la distribution des masses molaires. Les résultats correspondant sont répertoriés dans le tableau 2-7 suivant :

Tableau 2-7 – Caractéristiques des greffons coupés des copolymères synthétisés à partir du macroamorceur de TS=0,115 déterminées par SEC

Essai	Copoly-mère	Temps (h)	ω_{MDEGMA}	X (%)	$\omega_{\text{greffon obtenu}}$	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	l	r
13	Ba2	24	0,04	16,0	0,40	5380	6830	1,45	37%
14	Ba2	48	0,04	16,0	0,40	5770	6374	1,39	42%
15	Ba3	48	0,02	7,7	0,25	4790	5880	1,49	45%
16	Ba4	48	0,02	12,9	0,35	5550	4930	1,41	35%
17	Ba5	48	0,02	22,0	0,48	nd	nd	nd	79%

X : taux de conversion du monomère, temps : temps de saponification, r : rendement de la saponification, l : indice de polymolécularité, ω : fraction massique, M_p : masse molaire au sommet du pic, nd : non déterminé

Globalement, les valeurs de l'indice de polymolécularité sont légèrement inférieures à 1,5, limite attribuée pour avoir un contrôle de la polymérisation, mais ces valeurs sont sous-estimées comme nous l'avons expliqué précédemment (cf paragraphe 4.2.b.).

Deux saponifications ont été effectuées à partir du copolymère Ba2 avec des durées différentes conduisant à des résultats proches : si la durée de saponification est doublée, le rendement de coupure des greffons est amélioré de 5% et conduit à une distribution des masses molaires moyennes des greffons légèrement différente. Mais cette différence peut aussi venir du traitement du chromatogramme SEC. Les copolymères Ba3, Ba4 et Ba5 ont été synthétisés dans des conditions opératoires identiques mais celles-ci sont différentes de

l'étude cinétique. Nous pouvons donc uniquement comparer ces trois points entre eux. Cependant, pour l'essai 17, le chromatogramme SEC des greffons forme un massif sans pic distinct et il n'est pas possible d'en déduire M_n et I dans ce cas. D'après les essais 15 et 16, M_n augmente avec la conversion en monomère alors que l'indice de polymolécularité diminue légèrement, ce qui est attendu.

Les valeurs présentées, déterminées pas SEC, se situent légèrement sous la limite du contrôle. Cependant, ces résultats étant sous-estimés, nous ne pouvons finalement pas conclure sur le contrôle du greffage par ATRP dans ces conditions.

Nous avons jusqu'à présent synthétisé des copolymères greffés à partir d'un macroamorceur de $TS=0,115$. On vise ainsi un nombre conséquent de greffons plutôt courts. Les propriétés de ce type de copolymères seraient-elles les mêmes, pour une même fraction massique de greffons, avec un petit nombre de greffons plutôt longs ? C'est pour répondre à cette question que nous avons étudié le greffage du poly(MDEGMA) à partir d'un macroamorceur de $TS=0,021$ c'est-à-dire comportant un nombre de sites d'amorçage environ cinq fois moins important que le précédent.

4.3. Copolymérisation à partir du macroamorceur de taux de substitution 0,021

Pour la synthèse de lots de copolymères pour les études de perméabilité, la démarche est identique à celle employée avec le macroamorceur de $TS=0,115$. Ainsi, nous avons réalisé une étude cinétique de la copolymérisation de laquelle nous avons déduit les durées de polymérisation théoriques pour obtenir les copolymères ayant les fractions massiques de greffons souhaitées.

4.3.a. Conditions opératoires

Dans un premier temps, nous utilisons les mêmes conditions opératoires que pour l'homopolymérisation du MDEGMA à 40°C avec une concentration en sites d'amorçage identique pour pouvoir ici comparer les deux vitesses de polymérisation. Dans ces conditions, le macroamorceur se solubilise très difficilement dans la cyclopentanone à cause d'une très forte viscosité. Nous avons donc dilué la solution pour avoir une concentration en macroamorceur de 5% en masse par rapport au volume de cyclopentanone pour remédier à ce problème. Ainsi la concentration en sites d'amorçage est similaire à celle de la copolymérisation à partir de l'autre macroamorceur. Les autres quantités de réactifs restent inchangées par rapport à l'homopolymérisation du MDEGMA à 40°C.

4.3.b. Caractérisation des copolymères et des greffons

Les méthodes de caractérisation des copolymères sont identiques à celles des copolymères synthétisées à partir du macroamorceur de $TS=0,115$ (voir paragraphe 4.2.b.), à savoir : spectroscopie infrarouge et RMN 1H .

Cependant, à partir des copolymères synthétisés pour l'étude cinétique, nous avons mis au point une nouvelle méthode pour isoler les greffons. Nous avons tout d'abord réalisé la coupure des greffons en nous basant sur les méthodes utilisées dans la littérature, qui sont récapitulées dans le tableau 2-8 suivant. Ces dernières font généralement appel à l'utilisation d'un acide, sulfurique ou chlorhydrique, pour hydrolyser ou méthanolyser les greffons. Nous avons donc cherché à reproduire ces conditions avec nos copolymères. Les différents essais réalisés sont répertoriés dans le tableau 2-9.

Chapitre 2 : Synthèse de copolymères greffés acétate de cellulose-g-poly(MDEGMA) par ATRP

Tableau 2-8 - Conditions opératoires de décrochage des greffons dans la littérature à partir de la cellulose et ses dérivés

Réf	Copolymère	m _{copo}	Acide/Base	Solvant	Temps	Température	Milieu	Récupération des greffons
[10]	Papier filtre-g-poly(DMAEMA)	nr	HCl 1mM	eau	1 nuit	ambiante	hétérogène	Evaporation de HCl
[11]	Papier filtre-g-PMMA	nr	HCl 1mM	eau	1 nuit	ambiante	hétérogène	Evaporation de HCl
[12]	Jute-g-PS	nr	HCl	méthanol	nr	nr	hétérogène	nr
[13]	Cellulose-g-PS	0,15g	HCl 37%, 10mL	THF, 25mL	3 semaines	80°C	hétérogène	Evaporation de HCl et extraction dans le dichlorométhane
[14]	Amidon-g-PMMA	1 g	H ₂ SO ₄ à 70%, 4mL	THF/acétone (3/2 en vol.), 50mL	6 h	Ebullition du mélange	homogène	Précipitation dans le méthanol
[5]	CA-g-PMMA	1 g	H ₂ SO ₄ à 70%, 4mL	THF/acétone (3/2 en vol.), 50mL	8 h	Ebullition du mélange	homogène	Précipitation dans le méthanol
[15]	EC-g-P ^t BA	2 g	H ₂ SO ₄ à 70%, 1mL	THF, 20 mL	24 h	Ebullition du mélange	homogène	Précipitation dans l'eau
[4]	EC-g-PMMA EC-g-PS	1 g	H ₂ SO ₄ à 70%, 4mL	THF, 30 mL	8 h	Ebullition du mélange	homogène	Précipitation dans le méthanol
[16]	CA-g-CL-g-PS	0,1 g	KOH dans l'éthanol (1 mol/L), 2 mL	THF, 10 mL	3 jours	ambiante	homogène	Evaporation, purification et précipitation dans le mélange méthanol/eau (1/1 en vol.)

Réf : référence, nr : non renseigné, m_{copo} : masse de copolymère, THF : tétrahydrofurane, EC : éthyl cellulose, CA : acétate de cellulose, PMMA : poly(méthacrylate de méthyle), P^tBA : poly (tert-butyl acrylate), DMAEMA : 2-(diméthylaminoéthyl) méthacrylate, PS : polystyrène, CL : ε-caprolactone

Tableau 2-9 - Conditions opératoires et résultats de décrochage des greffons en milieu acide obtenus sur nos copolymères dans le cadre de cette thèse

Essai	Poly-mère	m _{copo} (mg)	m _{greffon} (mg)	m _{acétyles} (mg)	Conditions (moles d'acide/ moles de sites d'amorçage)	T	Durée	Bilan massique	Perte de masse (mg)	r
1	copo 39	405	186,7	89,1	H ₂ SO ₄ 70% (3300/1) dans THF/acétone (30/20 vol.)	Reflux (80°C)	7 h	528 mg de solide blanc/ jaune très hygroscopique		
2	copo 31	400,5	186,6	88,1	HCl 1 mM (5/1) HCl 0,5 M (1572/1) HCl 0,5 M dans THF (1572/1)	Ambiante	12 h 48 h 48 h	Résidu 405 mg, peu d'extrait Idem Extrait : 40 mg		
3	copo 31	322	150	67,6	HCl 2,4 N dans THF (2348/1)	Ambiante	8 j	Extrait : 63mg		
4	copo 18	735,7	353,1	154,5	HCl 2,4 N dans THF (2346/1)	Reflux (80°C)	24 h	Résidu : 327,5 mg Extrait : 291 mg	117,2	82 %
5	copo 24	769,4	407	146,2	HCl 2,4 N dans THF (2242/1)	Ambiante (30°C)	7 j	Résidu : 580,8 mg Extrait : 85,5 mg	102,9	21 %
6	copo 21	499	213	114,8	HCl 2,4 N dans THF (2347/1)	Ambiante (25°C)	9 j	Résidu : 359 mg Extrait : 29 mg	111	14 %
7	copo 54	500,7	224,8	110,1	HCl 2,4 N dans THF (2347/1)	50°C	140 h	Résidu : 313 mg Extrait : 51 mg	136,4	23 %
Blanc	CA	499,3	0	199,6	HCl 2,4 N dans THF	50°C	140 h	Résidu : 318,5 mg Extrait : 15 mg	165,8	

Chapitre 2 : Synthèse de copolymères greffés acétate de cellulose-*g*-poly(MDEGMA) par ATRP

Tableau 2-10 – Conditions opératoires et résultats de décrochage des greffons par saponification par la soude dans le méthanol pendant 24 heures à température ambiante

Essai	Poly-mère	m _{copo} (mg)	m _{greffon} (mg)	m _{acétyles} (mg)	m _{NaOH} (mg)	Moles de soude / moles de sites d'amorçage	Bilan massique	r
<i>Blanc2</i>	CA	500,3		199,9	210	nc	Résidu MeOH : 315,1 mg Résidu CHCl ₃ : 245,6mg Extrait CHCl ₃ : très faible	
<i>Blanc3</i>	H		501,0		195,5	nc	Résidu MeOH : 0 mg Résidu CHCl ₃ : 208,2mg Extrait CHCl ₃ : 541mg	
8	Copo 54	500,0	224,5	110	204	442/1	Résidu : 288,5 mg Résidu CHCl ₃ : 260 mg Extrait CHCl ₃ : 68 mg	30 %
9	Copo 67	500,5	195,7	122,6	205	403/1	Résidu MeOH : 297,3 mg Résidu CHCl ₃ : 262,4 mg Extrait CHCl ₃ : 82,7 mg	42 %
10	Copo 72 (b)	499,8	123,9	150	296	469/1	Résidu MeOH : 293,1mg Résidu CHCl ₃ : 392 mg Extrait CHCl ₃ : 85,3mg	68%
11	Copo 74 (b)	399,6	191,8	83,9	192,1	551/1	Résidu MeOH : 205,1 mg Résidu CHCl ₃ : 253,5 mg Extrait CHCl ₃ : 100,3 mg	52%
12	Copo 49	400,7	113	116,2	198,7	412/1	Résidu MeOH : 233,5 mg Résidu CHCl ₃ : 243,6 mg Extrait CHCl ₃ : 54,2 mg	48%
13	Copo 73 (b)	455,8	168,6	114	302,7	631/1	Résidu MeOH : 226,1 mg Résidu CHCl ₃ : 313,6 mg Extrait CHCl ₃ : 97,4 mg	58%

Légende des tableaux 2-9 et 2-10 :

nr : non renseigné, nc : non concerné, T : température, r : rendement de coupure des chaînes greffées, Copo : copolymère, b : copolymère synthétisé en grande quantité, vol : en volume, m : masse, m_{copo} : masse de copolymère, m_{greffons} : masse des greffons dans ce copolymère, m_{acétyles} : masse des groupements acétyles dans ce copolymère
CA : acétate de cellulose, H : homopolymère, extrait : greffons

Dans un premier temps (essai 1), nous avons préféré utiliser la méthode d'hydrolyse en présence d'acide sulfurique à 70% dans le tétrahydrofurane permettant de travailler avec une phase homogène donc en transposant le mode opératoire de Shen et al. ([5]) qui est utilisé pour hydrolyser la chaîne polysaccharidique. Malheureusement, le produit récupéré n'était pas du poly(MDEGMA) seul et n'a pu être identifié. Si la chaîne polysaccharidique est hydrolysée, on est en présence d'unités glucosidiques, de ses oligomères et d'unités glucosidiques portant des greffons. Ces dernières étant en faible nombre, nous n'avons pu les isoler. Donc, ces conditions ne nous ont pas permis d'isoler les greffons de manière satisfaisante.

Nous avons alors testé la deuxième méthode avec l'acide chlorhydrique mais que nous avons adapté pour opérer en phase homogène. Différentes conditions ont été essayées pour avoir un décrochage optimal : concentration en HCl, température, temps de réaction. Avec cette méthode, la chaîne polysaccharidique n'est pas coupée, seules les liaisons esters sont hydrolysées et le milieu réactionnel devient rapidement hétérogène. Le dérivé cellulosique (résidu) et les produits de réaction, dont les greffons (extrait) sont séparés par centrifugation. Malheureusement, le rendement de coupure des greffons est majoritairement inférieur à 30% et les essais ne sont pas reproductibles. De plus, comme le montrent les résultats du tableau 2-9, le bilan massique n'est pas équilibré, c'est-à-dire que la somme des masses des produits obtenus n'est pas égale à celle du copolymère initial. Les pertes de masse observées sont très voisines de la masse des groupements acétyle dans les polymères initiaux. Pourtant, si tous ces groupements sont coupés, même en tenant compte du rendement de coupure des greffons, la masse du résidu (qui est donc la cellulose substitué par les greffons poly(MDEGMA) restants) n'est pas cohérente. Dans cette méthode, la récupération du solide et du surnageant après l'étape de centrifugation n'est pas aisée et nous devons perdre une partie des produits, expliquant cette incohérence.

Le décrochage des greffons par hydrolyse en milieu acide, comme décrit dans la littérature pour des systèmes apparentés, a donc conduit à l'obtention peu reproductible de produits complexes difficiles à analyser. Il faut noter que dans la littérature, aucun rendement de récupération des greffons n'est indiqué et les spectres caractérisant les greffons obtenus sont rares.

Finalement, nous avons décidé d'expérimenter le décrochage des greffons **en milieu basique**, qui ne doit théoriquement pas entraîner de coupure de la chaîne polysaccharidique principale et générer beaucoup moins de produits secondaires. La saponification est menée à l'aide de soude en milieu hétérogène dans le méthanol à température ambiante pendant 24 heures, puis le milieu est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique et les greffons sont isolés par filtration puis extraction dans le chloroforme. Trois produits différents sont obtenus : la cellulose, NaCl et les greffons coupés qui sont respectivement les résidus de filtration dans le méthanol et dans le chloroforme ainsi que l'extrait dans le chloroforme. Les différents essais menés sont consignés dans le tableau 2-10.

Les rendements de coupure de greffons sont ici généralement bien meilleurs qu'en milieu acide et supérieurs à 30 %. Les spectres RMN ¹H des greffons dans le chloroforme deutérié, figure 2-19 suivante, font encore ici apparaître des pics supplémentaires (encerclés sur la figure 2-19) dont un d'aire relativement importante à 1,26 ppm. Pour savoir si il s'agit d'un produit de dégradation de l'acétate de cellulose ou du greffon poly(MDEGMA) lui-même, ils sont soumis aux mêmes conditions (réalisations de « blancs »). Dans ces conditions, l'acétate de cellulose est déestérifié et conduit à de la cellulose, de l'acide acétique et un produit dont le spectre RMN ¹H réalisé dans le chloroforme deutérié est fourni en figure 2-20. Les pics obtenus sont ceux qui apparaissent dans les spectres des greffons. Le spectre RMN ¹H réalisé dans le chloroforme deutérié et le chromatogramme SEC pour l'homopolymère sont identiques à ceux de l'homopolymère initial. Les greffons eux-mêmes ne sont donc pas dégradés dans ces conditions. De plus, le bilan massique est cohérent.

En conclusion, le décrochage des greffons en milieu basique conduit à un meilleur rendement de décrochage tout en opérant à une température plus basse et pendant moins de temps. Cette nouvelle méthode est donc finalement retenue.

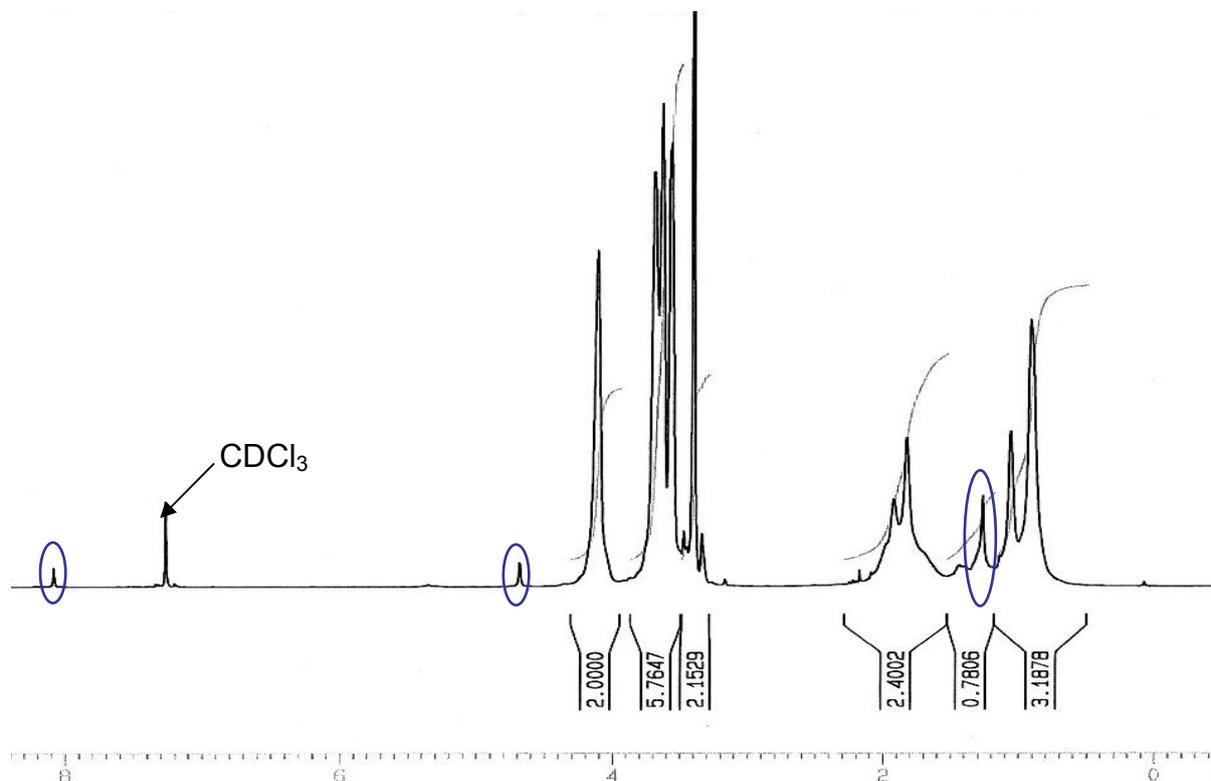


Figure 2-19 – Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutérié des greffons coupés (essai 8)

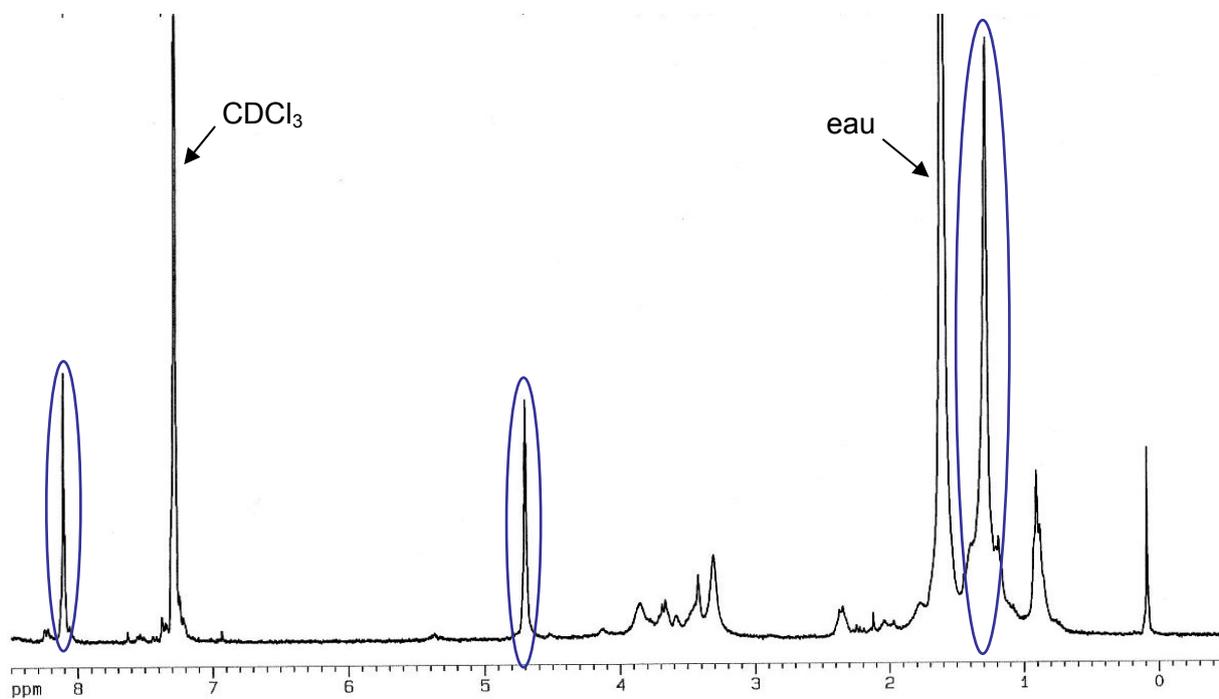


Figure 2-20 – Spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutérié du produit extrait par saponification de l'acétate de cellulose (réalisation d'un « blanc »)

Les masses molaires moyennes en nombre, noté M_n , et l'indice de polymolécularité des greffons, noté I , sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique, étalonnée par des échantillons quasi-isomoléculaires linéaires de poly(méthacrylate d'éthyle) dans la diméthyl formamide. Les chromatogrammes obtenus dans ce cas sont monomodaux comme pour les homopolymères. Pour ces greffons longs ($TS=0,021$), on n'observe donc pas de chromatogrammes complexes comme ceux que nous avons obtenus avec les greffons courts où nous avons émis l'hypothèse de phénomènes d'agrégation. Ici, les groupes acides terminaux sont beaucoup moins nombreux et ne semblent pas conduire à la formation significative d'agrégats. Pour ces greffons longs, la caractérisation de la distribution des masses molaires apparaît facile et sans ambiguïté comme le montre la figure 2-21 suivante.

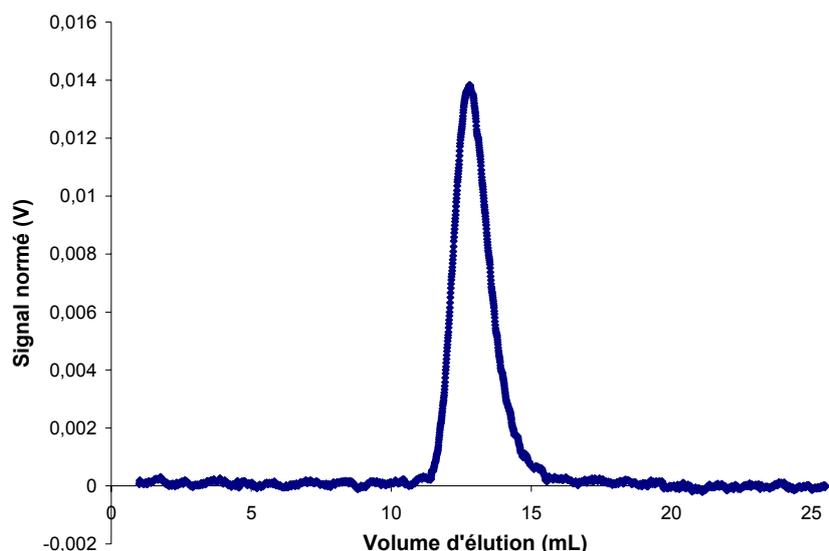


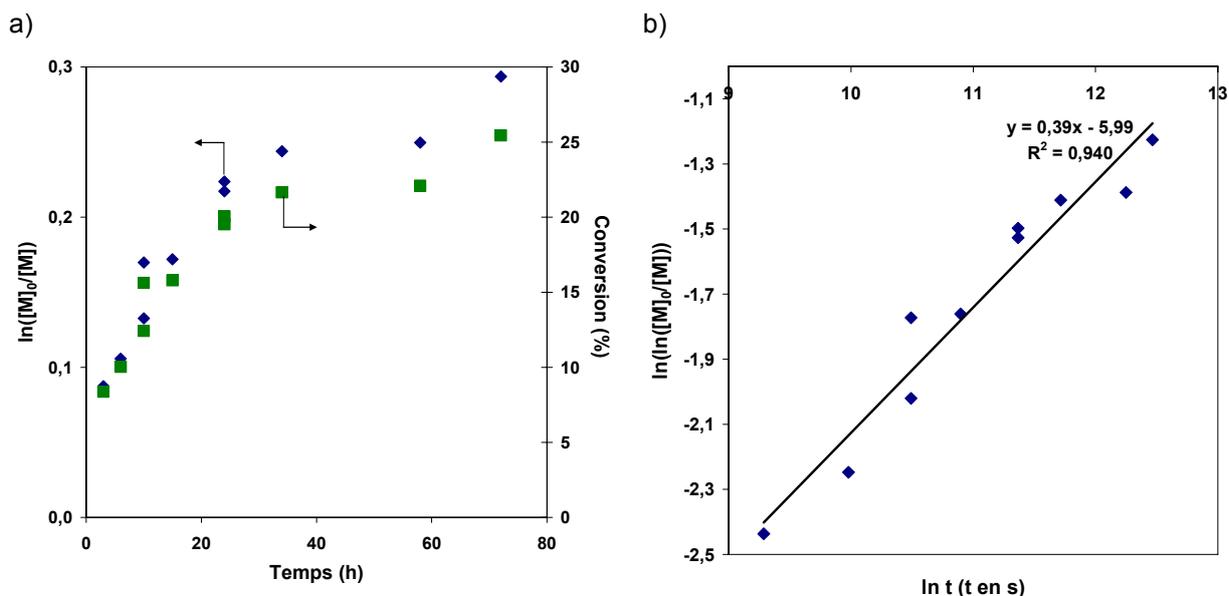
Figure 2-21 – Chromatogramme SEC MALLS des greffons du copolymère 72 ($TS=0,021$ et 25% en masse de greffons)

Nous avons également estimé l'efficacité d'amorçage des sites d'amorçage du macroamorceur par une méthode analogue à celle utilisée pour l'homopolymérisation. Il s'agit d'utiliser un deuxième montage de SEC possédant un détecteur MALLS permettant d'accéder aux masses molaires vraies des greffons. Nous calculons alors le facteur d'efficacité des sites d'amorçage par le rapport de la masse molaire théorique des greffons calculée par le produit $DP_n \times M_{MDEGMA}$, où DP_n est calculé à partir du spectre RMN 1H du copolymère (cf paragraphe 4.2.b.), et de la masse molaire moyenne en nombre vraie, déterminée par SEC-MALLS. Ainsi, en utilisant les greffons de l'essai 10 qui ont la distribution de masses molaires moyennes la plus étroite, nous obtenons $M_n^{SEC}=22540$ g/mol, $M_n^{MALLS}=13170$ g/mol et $M_n^{th}=7680$ g/mol. Nous en déduisons le facteur entre les masses molaires mesurées par SEC et leurs valeurs vraies égal à 1,7 ainsi que la valeur d'efficacité d'amorçage de 56%. Cette valeur est quasiment identique à l'efficacité d'amorçage du 2-bromoisobutyrate d'éthyle en homopolymérisation, qui est de 59%. Les sites d'amorçage du macroamorceur ont donc la même efficacité que l'amorceur moléculaire correspondant.

Nous avons également mesuré la quantité de cuivre résiduel dans des copolymères synthétisés, par l'intermédiaire du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) à Nancy, dans des conditions où le catalyseur de cuivre était en quantité stoechiométrique ou en excès (5 fois la quantité stoechiométrique) par rapport au nombre de sites d'amorçage. Ainsi, il y a dans le premier cas 88 ppm de cuivre résiduel dans le copolymère et dans le second cas 358 ppm, ce qui représente entre 2,4 et 3,2% de la quantité de cuivre initialement introduite dans le milieu réactionnel.

4.3.c. Etude cinétique et contrôle

Comme précédemment, nous traçons l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ et du taux de conversion du monomère en fonction du temps sur la figure 2-22-a. La conversion augmente d'abord vite avec la durée de polymérisation. Elle double quasiment entre 7 et 20 heures, puis ne s'accroît que d'environ 5% en 3 fois plus de temps pour pratiquement stagner à 20% au bout de 20 heures. Les points $\ln([M]_0/[M])$ se disposent sur un tracé quasi linéaire jusqu'à 20 heures, puis la courbe s'infléchit brutalement.



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{PMDETA}]_0 = 0,21/1/2$

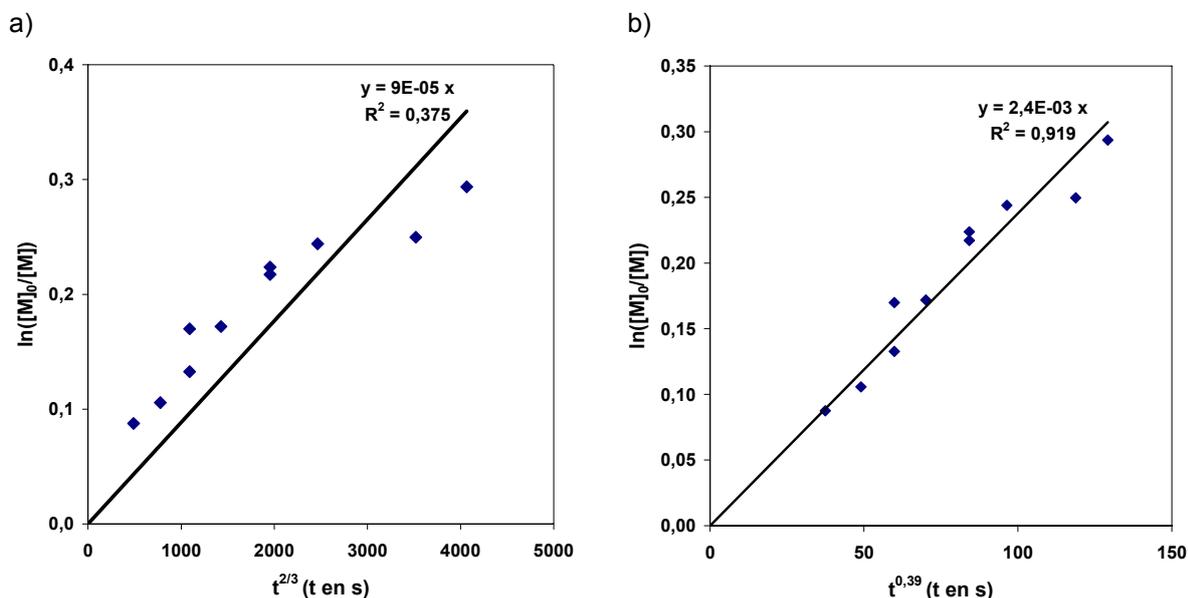
Figure 2-22 – a) $\ln([M]_0/[M])$ et conversion du monomère en fonction du temps et b) $\ln(\ln([M]_0/[M]))$ en fonction de $\ln t$ pour les copolymérisations à partir du macroamorceur de $TS=0,021$

Nous pourrions donc admettre que la réaction est contrôlée dans la première partie de son déroulement, soit jusqu'à 20% de conversion. Mais le tracé correspondant ne passant pas par le point (0,0) fait encore penser à un effet de radical persistant qui, normalement, devrait se faire sentir à partir de conversions nettement plus élevées. Pour le confirmer, nous avons tracé $\ln(\ln([M]_0/[M]))$ en fonction de $\ln t$, figure 2-22-b, donne une droite de pente 0,39 au lieu des 0,67 attendus, alors que $\ln([M]_0/[M]) = f(t^{2/3})$, en figure 2-22-a, correspond à une répartition très dispersée autour d'une droite passant par l'origine. Par conséquent, le modèle de Hanns Fischer ne permet pas de décrire cette cinétique de copolymérisation.

Nous pouvons supposer que l'utilisation d'un amorceur macromoléculaire induit des phénomènes différents de ceux décrits dans la théorie de Hanns Fischer. Dans une telle hypothèse, une variation quasi linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ avec $t^{0,39}$ passant par l'origine, en figure 2-23-b, est observée. Cependant nous ne connaissons pas actuellement les fondements théoriques d'une telle dépendance mais nous observons que le facteur n dans la loi de puissance t^n diminue avec le nombre de sites d'amorçage sur le macroamorceur. Ceci pourrait traduire un problème d'accessibilité des sites d'amorçage affectant la cinétique de polymérisation mais, de manière plus inattendue, pas le facteur d'efficacité.

Venant en appui de ce qui précède, la vitesse de polymérisation est beaucoup plus faible que dans le cas du macroamorceur de $TS=0,115$ alors qu'elle devrait être plus rapide car la concentration en monomère dans le milieu est 5 fois plus importante pour une même

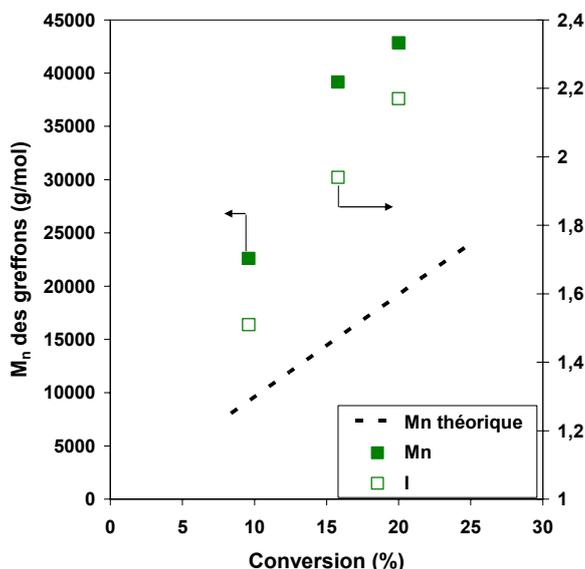
concentration en sites d'amorçage. La concentration en macroamorceur, et donc la viscosité du milieu, est dans ce cas plus élevée que pour le macroamorceur de TS=0,115. La viscosité du milieu réactionnel a donc sûrement également une influence sur la vitesse de polymérisation.



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[amorceur]_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[amorceur]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 0,21/1/2$

Figure 2-23 – a) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$ et b) $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{0,39}$ pour les copolymérisations à partir du macroamorceur de TS=0,021

Pour pouvoir conclure sur le contrôle effectif de la polymérisation, il faut également tracer l'évolution des masses molaires moyennes en nombre des greffons, M_n , et de l'indice de polymolécularité des chaînes, I , avec la conversion, ce qui est réalisé en figure 2-24.



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[amorceur]_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[amorceur]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 0,21/1/2$

Figure 2-24 – M_n et I des greffons en fonction du taux de conversion du monomère pour les copolymérisations à partir du macroamorceur de TS=0,021

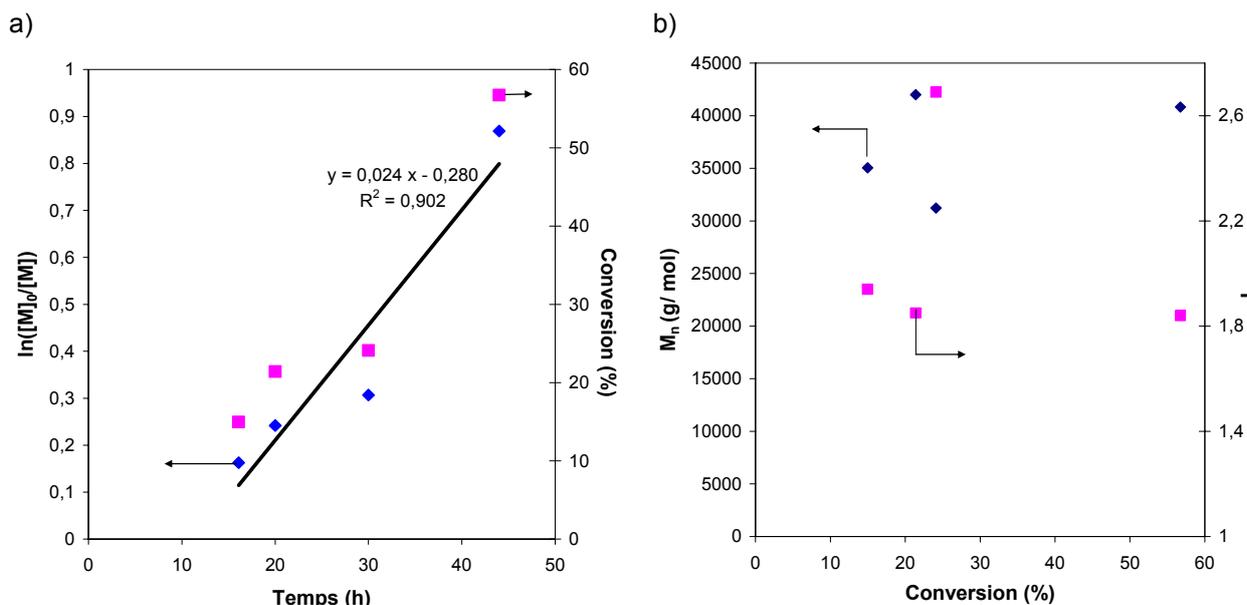
Ainsi, M_n augmente avec la conversion mais semble-t-il, bien que cela soit difficile à juger à partir de trois valeurs seulement, pas de façon linéaire. La différence entre M_n

mesuré par chromatographie d'exclusion stérique et sa valeur théorique est encore ici due à l'efficacité d'amorçage inférieure à 1 et également à l'utilisation d'un étalonnage poly(méthacrylate d'éthyle). Cependant, l'augmentation de cette différence avec le taux de conversion témoigne de l'existence de réactions secondaires.

De plus, l'indice de polymolécularité augmente aussi avec la conversion et est supérieur à 1,5 sauf pour des conversions du monomère inférieures à 10%.

Ainsi, nous contrôlons les caractéristiques des chaînes synthétisées pour des taux de conversion très faibles, inférieurs à 10%. Au-delà de ce taux de conversion, nous pouvons faire varier M_n en nous arrêtant au taux de conversion correspondant, c'est-à-dire, en choisissant une durée de polymérisation adéquate mais la distribution des masses molaires des chaînes greffées sera relativement large. Ceci pourrait expliquer l'inadéquation de notre cinétique de copolymérisation avec les modèles existants puisque des réactions secondaires ont lieu de façon significative et qu'elles sont négligées dans ces modèles. Cependant, l'ajout de cuivre de degré d'oxydation (II) aurait peut être pu permettre d'obtenir un meilleur contrôle.

Enfin, pour comparer précisément les cinétiques de copolymérisation et d'homopolymérisation, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences d'homopolymérisation dans les mêmes conditions que pour la copolymérisation à partir du macroamorceur de $TS=0,021$. Les courbes de $\ln([M]_0/[M])$ et de la conversion en fonction du temps ainsi que de M_n et I en fonction du taux de conversion sont tracés en figures 2-25-a et b.



$[MDEGMA]_0 = 1,06 \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[EBriB]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0 = 0,21/1/2$

Figure 2-25 – a) $\ln([M]_0/[M])$ et conversion en fonction du temps et b) M_n et I en fonction du taux de conversion du monomère pour l'homopolymérisation à faible concentration en sites d'amorçages

La conversion du monomère augmente avec le temps de polymérisation comme prévu. $\ln([M]_0/[M])$ évolue quasi-linéairement avec ce même temps, ce qui indique une concentration quasi-constante en radicaux libres dans le milieu de polymérisation.

La régression linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps coupe l'axe des abscisse pour une durée de polymérisation de 10 heures. Ainsi, il existerait pour ce système une période d'induction de 10 heures.

La figure 2-25-b montre cependant que M_n n'évolue pas de façon linéaire avec la conversion. Sa valeur varie très peu sur la plage de conversion considérée, comme ce qui serait observé dans le cas d'une polymérisation radicalaire classique. De plus, les indices de polymolécularité des polymères obtenus sont compris entre 1,8 et 2,7. Ces deux éléments montrent que, dans ces conditions, la polymérisation du MDEGMA n'est donc pas contrôlée. Contrairement au cas de la copolymérisation dans les mêmes conditions, il n'est pas possible de maîtriser la masse molaire des chaînes de poly(MDEGMA) obtenues.

Pour conclure sur cette partie, la cinétique de la copolymérisation à partir du macroamorceur de $TS=0,021$ apparaît complexe et témoigner de la présence de réactions secondaires qui conduisent à des distributions relativement larges des masses molaires. Cette cinétique ne peut être décrite ni par le modèle cinétique général ni par celui de Hanns Fischer. Dans ce cas, on observe cependant une augmentation linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{0,39}$ qui nous permet d'obtenir des greffons de masses molaires moyennes en nombre choisies et donc de contrôler la fraction massique de ces greffons dans le copolymère. Nous sommes donc théoriquement en mesure de synthétiser des lots de copolymères de fractions massiques de greffons croissantes pour les études de perméabilité à partir du macroamorceur de $TS=0,021$.

4.3.d. Synthèse de lots pour les études de perméabilité

Dans le but de comparer les propriétés de perméabilité de copolymères ayant des architectures différentes, il est nécessaire qu'ils aient la même composition, c'est-à-dire la même fraction massique de greffons. Cependant, cet exercice s'est avéré délicat puisque la synthèse de lots à partir des macroamorceurs de TS différents a été réalisée en parallèle. Nous nous sommes donné pour objectif de synthétiser des copolymères de fraction massique de greffons 0,3 ; 0,4 et 0,5. Nous avons réalisé en premier lieu la synthèse du copolymère avec 30% en masse de greffons et avec le résultat obtenu, nous avons adapté les conditions de polymérisation pour atteindre l'objectif visé.

Dans l'étude cinétique, nous avons considéré un ratio $\frac{\text{nombre de moles de sites d'amorçage}}{\text{nombre de moles de CuCl}}$ de 0,21. Nous avons choisi de changer ce ratio pour une valeur de 1 pour un confort de pesée. Des essais préliminaires de copolymérisation nous ont montré que, très curieusement, ce changement de la quantité de catalyseur n'a pas d'influence sur la quantité de greffons obtenus au bout de 24 heures. En effet, des copolymères de compositions identiques sont obtenus comme le démontre le tableau 2-11 suivant.

Tableau 2-11 – Influence du ratio $[\text{sites d'amorçage}]_0/[\text{CuCl}]_0$ sur les résultats de copolymérisation par le poly(MDEGMA) à partir du macroamorceur de $TS = 0,021$

$[\text{amorceur}]/[\text{CuCl}]$	$m_{\text{macroamorceur}}$	$V_{\text{cyclopentanone}}$	V_{PMDETA}	m_{CuCl}	X_{MDEGMA}	$\omega_{\text{greffon obtenu}}$
1/1	500,9 mg	10 mL	9 μL	2,19 mg	0,195	0,44
0,21/1	400 mg	8 mL	32 μL	7,71 mg	0,197	0,43

X: conversion, $\omega_{\text{monomère}}=0,2$, 24h de polymérisation, $[\text{MDEGMA}]_0=1,06$ mol/L, $[\text{amorceur}]_0=2,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $[\text{CuCl}]_0/[\text{PMDETA}]_0=1/2$

Les lots de copolymères obtenus sont consignés dans le tableau 2-12. Ainsi, lors du changement d'échelle de la synthèse, nous ne sommes pas parvenus à obtenir exactement les fractions massiques de greffons visées. Les valeurs obtenues sont légèrement inférieures à celles visées avec un écart relatif variant entre 7 et 17%.

Tableau 2-12 – Résultats obtenus pour la synthèse de lots de copolymères CA-g-poly(MDEGMA) à partir du macroamorceur de TS = 0,021

Essai	$\omega_{\text{greffon visé}}$	Durée	m_{macro}	V_{solvant}	V_{PMDETA}	m_{CuCl} (mg)	X (%)	DP_n	$\omega_{\text{greffon obtenu}}$
Copo 72	0,3	7h20	3,903 g	78 mL	68 μL	16,36	8,0	41	0,25
Copo 73	0,4	21h30	3,698 g	74 mL	64 μL	15,55	14,5	74	0,37
Copo 74	0,5	120h	2,721 g	54,4 mL	48 μL	11,34	19,3	98	0,44

m : masse, V : volume, macro : macroamorceur, DP_n : degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes, $[\text{MDEGMA}]_0=1,06 \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0=2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}]_0/[\text{PMDETA}]_0=1/1/2$

Globalement, lors de la synthèse à plus grande échelle, la fraction massique de greffons obtenue est légèrement plus faible que celle visée signifiant que la vitesse de polymérisation est ralentie. Une explication plausible est d'avoir une oxydation partielle et très faible de Cu(I) en Cu(II), qui interviendrait lors de la pesée, avec le dioxygène de l'air. Cu(II) étant un désactivant de l'espèce radicalaire réactive et la quantité de Cu(I) pouvant amorcer la polymérisation étant diminuée, l'espèce dormante est en plus grande quantité dans le milieu et l'espèce radicalaire propageante en plus faible quantité. Ainsi, la vitesse de polymérisation diminue. Dans ce cas cependant, les résultats sur de petites quantités de macroamorceur devraient être encore plus influencés par cette oxydation partielle du catalyseur, ce que nos résultats ne montrent pas. En effet, dans ce cas, la quantité de CuCl pesée est faible par rapport à celles mises en jeu pour des quantités plus importantes de macroamorceurs.

Pour comprendre ce paradoxe, il nous faut considérer que les incertitudes de pesée ne sont pas les mêmes dans les deux cas et que le léger excès de catalyseur introduit dans le milieu réactionnel diffère d'un cas à l'autre. Dans le tableau 2-13 suivant sont répertoriés les quantités théoriques et pesées pour ces polymérisations :

Tableau 2-13 – Quantités de CuCl théoriques et pesées pour les copolymérisations à partir du macroamorceur de TS=0,021

Petite quantité de macroamorceur			
	m_{CuCl} théorique	m_{CuCl} pesée	Ecart relatif
	2 mg	2,19 mg	9,5 %
Grande quantité de macroamorceur			
$\omega_{\text{greffon visé}}$	m_{CuCl} théorique	m_{CuCl} pesée	Ecart relatif
0,3	16,07 mg	16,36 mg	1,8 %
0,4	15,25 mg	15,55 mg	2,0 %
0,5	11,21 mg	11,34 mg	1,2 %

$\omega_{\text{monomère}}=0,2$; cyclopentanone ; $[\text{MDEGMA}]_0=1,06 \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0=2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{amorceur}]_0/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}]_0/[\text{PMDETA}]_0=1/1/2$

Pour la synthèse de copolymère en grande quantité, la précision sur la pesée induit un excès de catalyseur dans le milieu réactionnel par apport à la valeur théorique inférieur ou égal à 2% alors que pour la synthèse avec de petites quantités cet excès est de 9,5%.

Ainsi, pour les faibles quantités de copolymères, l'excès d'environ 10% permet de conserver une quantité de catalyseur au moins stoechiométrique par rapport aux sites d'amorçage, même en présence d'une faible oxydation de ce catalyseur durant la pesée, et la vitesse de polymérisation n'est pas affectée. Ce n'est plus le cas à grande échelle où le faible excès (environ 2%) de catalyseur ne permet plus de compenser la perte due à l'oxydation partielle, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de polymérisation.

Il existe donc un excès de catalyseur, compris entre 2 et 9,5 %, à partir duquel l'oxydation d'une petite quantité de Cu(I) en Cu(II) durant la pesée n'a plus aucune influence sur la vitesse de polymérisation.

Nous avons également coupé les greffons des copolymères. Dans ce cas, la même évolution que lors de l'étude cinétique est observée et même accentuée car pour une conversion du monomère de :

- 8% (copo 72) : $M_n=22540$ g/mol et $M_p=23400$ g/mol en équivalents PEMA, avec $I=1,34$
- 14,5% (copo 73) : $M_n=33490$ g/mol et $M_p=51810$ g/mol en équivalents PEMA, avec $I=1,30$
- 19% (copo 74) : les greffons coupés sont très polymoléculaires, sortant du domaine étalonné, avec $M_p=112400$ g/mol en équivalent PEMA soit presque cinq fois la valeur pour une conversion du monomère de 8%.

Les masses molaires moyennes en nombre et au sommet du pic augmentent donc bien avec la conversion du monomère. De plus, l'indice de polymolécularité des greffons est toujours inférieur à 1,5 pour des conversions inférieures à 15%. Ainsi, ces résultats sont cohérents avec l'étude cinétique pour laquelle nous avons également observé un contrôle limité aux faibles taux de conversion.

Nous disposons donc de deux familles de copolymères avec les mêmes fractions massiques de greffons courts ou longs pour effectuer les tests de perméabilité. Mais, auparavant, nous avons cherché à caractériser ces copolymères d'un point de vue physique, notamment afin d'évaluer leur microstructure qui peut jouer un rôle important en perméabilité.

5. Caractérisation physique des copolymères greffés

5.1. Objectif et collaboration

Nous possédons deux séries de copolymères ayant des compositions très voisines mais des architectures différentes, à savoir peu de greffons longs ou de nombreux greffons courts. On pourrait a priori s'attendre à ce que les copolymères avec de nombreux greffons courts conduisent à des matériaux relativement homogènes ayant des caractéristiques proches de l'acétate de cellulose précurseur. Au contraire, les copolymères avec peu de greffons longs pourraient conduire à des matériaux ségrégués d'acétate de cellulose contenant des microdomaines de poly(MDEGMA). Dans ce dernier cas, les caractéristiques des copolymères devraient faire apparaître distinctement les caractéristiques de chacune des deux phases.

Les méthodes de caractérisation utilisées ne sont pas à notre disposition au laboratoire. Notre collaboration avec le Professeur Serge Etienne du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy nous a permis d'accéder à ces autres méthodes de caractérisation et de bénéficier des compétences d'un physicien pour l'interprétation des résultats obtenus.

5.2. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC)

Nous avons utilisé la calorimétrie différentielle à balayage pour déterminer les températures de transition vitreuse, noté T_g , des différents polymères étudiés en observant la variation de leur capacité calorifique massique en fonction de la température. Ces T_g

devraient avoir une valeur comprise entre celle de l'acétate de cellulose, déterminée à 193°C proche de la valeur calculée (200°C) à partir d'une corrélation donnée dans la littérature ([17]), et celle du poly(MDEGMA) déterminée à -35°C. La figure 2-26 montre les thermogrammes des films d'acétate de cellulose et de copolymères avec peu de greffons longs ayant 25 et 44% en masse de greffons, notés GL25 et GL44, lors du premier cycle à 120°C suivi d'un refroidissement et d'un second cycle.

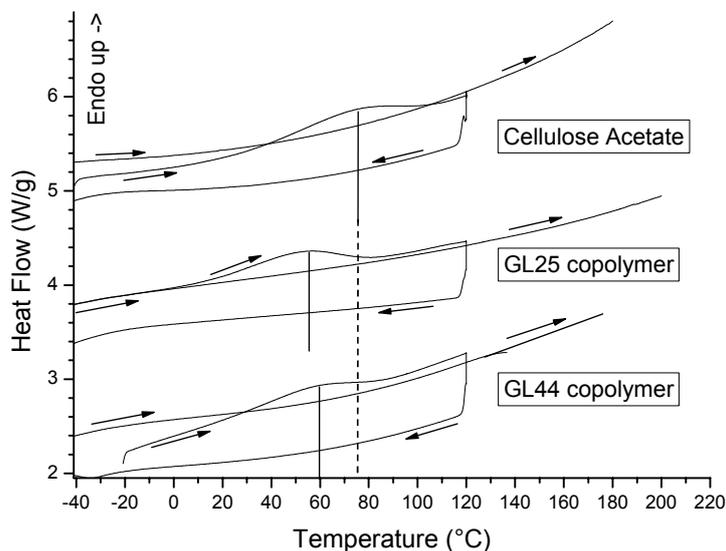


Figure 2-26 – Thermogrammes des films d'acétate de cellulose et de copolymères à 25 et 44% en masse de greffons longs avec une vitesse de chauffe de 10°C/min

Ces thermogrammes montrent un effet endothermique entre 50 et 80°C lors du premier cycle, qui n'apparaît pas lors du deuxième cycle. Cet effet est dû à la présence d'eau liée au copolymère, qui est alors éliminée lors du premier chauffage. On remarque également sur la figure 2-26 que l'effet endothermique pour les copolymères à greffons longs a lieu à une température inférieure d'environ 20°C à celle pour laquelle il apparaît avec l'acétate de cellulose. Ceci peut être attribué à une mobilité des chaînes polymères plus importante dans les copolymères par rapport à l'acétate de cellulose grâce aux greffons qui jouent le rôle de plastifiant.

Pour tous les copolymères, à greffons longs ou à greffons courts, aucune T_g n'a finalement pu être mise en évidence entre -40°C et 180°C parce que la calorimétrie différentielle à balayage n'est pas assez sensible.

5.3. Caractérisation par diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS)

Les analyses des polymères par diffraction des rayons X ont été réalisées par le Professeur Laurent David de l'Université Lyon 1 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble (cf partie expérimentale).

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer les propriétés structurales d'un matériau. Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser. Des photons du faisceau incident interagissent alors avec des électrons du matériau et créent un faisceau diffusé qui est recueilli par un détecteur de rayons X à deux dimensions placé derrière l'échantillon perpendiculairement au rayon incident. Les inhomogénéités de l'échantillon créent des densités électroniques différentes dans le matériau et donnent des caractéristiques particulières au faisceau diffusé. L'étude aux petits ou grands angles permet

d'obtenir des informations différentes sur la structure. Aux grands angles (angles supérieurs à 10°), on peut accéder à la structure cristalline, au taux de cristallinité et à l'orientation des chaînes du polymère étudié. Aux petits angles (angles inférieurs à 10°), on obtient des informations sur la structure nanométrique du matériau : forme, taille et distribution des inhomogénéités.

Les graphiques représentant l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde incident $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, avec 2θ : angle de diffusion et λ : longueur d'onde du rayon incident, aux petits et grands angles sont donnés en figure 2-27.

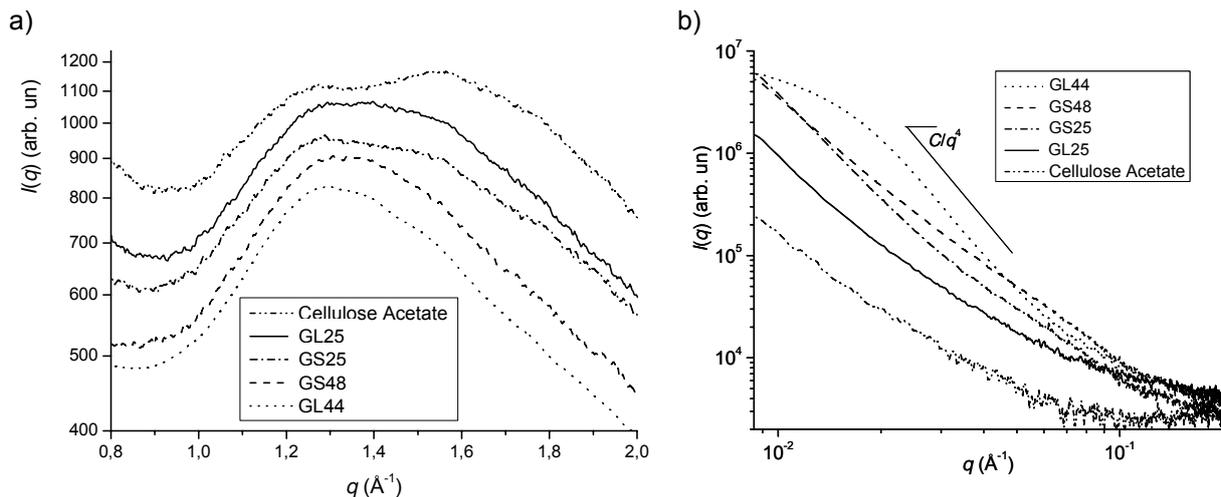


Figure 2-27 – Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q a) aux grands angles et b) aux petits angles de l'acétate de cellulose et des copolymères greffés avec peu de greffons longs (GL) et de nombreux greffons courts (GS)

D'après la figure 2-27-a, tous les polymères forment un halo sans raie de Bragg distincte, ce qui montre qu'ils sont amorphes. Cependant, pour l'acétate de cellulose le halo possède une composante de faible vecteur d'onde ($1,26 \text{ \AA}^{-1}$) et une de plus grand vecteur d'onde ($1,60 \text{ \AA}^{-1}$), suggérant dans ce cas l'existence d'une inhomogénéité dans l'échantillon.

Aux petits angles, figure 2-27-b, tous les polymères présentent une grande variation de l'intensité diffusée (de plusieurs décades) avec le vecteur d'onde signifiant qu'ils sont hétérogènes. L'acétate de cellulose a la variation la moins importante et est donc le matériau le moins hétérogène. Nous remarquons que les copolymères avec de nombreux greffons courts ont un signal proche et donc la fraction massique de greffons joue peu sur la microstructure de ces copolymères. Pour les copolymères avec peu de greffons longs, la variation de l'intensité diffusée augmente avec la fraction massique de greffons dans le copolymère, ce qui témoigne d'une augmentation de l'hétérogénéité du matériau. Pour ces polymères à l'exception du copolymère avec 44% en masse de greffons longs, il n'apparaît pas d'adéquation avec la loi de Porod, c'est-à-dire une variation de l'intensité diffusée en q^{-4} , ces matériaux ne présentent donc pas de séparation de phase franche sur la fenêtre 1-50 nm concernée ici.

Cependant, pour le copolymère avec 44% en masse de greffons longs, l'intensité diffusée varie bien avec q^{-4} et nous sommes donc en présence d'un matériau constitué de deux phases avec une interface franche : très probablement, étant donné les proportions massiques des deux phases, correspondant à une phase continue d'acétate de cellulose et à des microdomaines ségrégués de greffons poly(MDEGMA). La loi de Guinier a été appliquée pour déterminer la taille des microdomaines :

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 \times V^2 \times \exp\left(-\frac{R_g^2}{3}q^2\right) \text{ pour } q.R_g \leq 1$$

avec $\Delta\rho$: différence de densité électronique entre les deux phases, V : volume des microdomaines et R_g : rayon de giration des microdomaines. En traçant $\ln(I(q))$ en fonction de q^2 , une droite est obtenue de pente $-\frac{R_g^2}{3}$ qui permet d'accéder au rayon de giration des microdomaines. Dans le cas du copolymère avec 44% en masse de greffons longs, on détermine ainsi que les microdomaines ont un rayon de giration de 11,5 nm.

5.4. Caractérisation par spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique consiste en l'étude de la variation de la permittivité diélectrique complexe avec la fréquence et la température. Dans la gamme des fréquences étudiées, la réponse diélectrique est dominée par des processus de polarisation d'orientation. Pour des matériaux contenant des dipôles permanents, comme par exemple des groupements ester, éther ou hydroxyle, la spectroscopie diélectrique étudie la capacité des dipôles à suivre l'alternance du champ électrique appliqué et permet ainsi d'accéder aux pertes diélectriques du matériau. Ces dernières sont un indicateur de la mobilité moléculaire des dipôles et donc des chaînes principales ou latérales auxquelles ils appartiennent.

Les résultats obtenus permettent de tracer le facteur de dissipation, $\tan(\delta)$, en fonction de la fréquence et de la température. Pour chaque polymère, deux cycles de mesures ont été successivement effectués entre -100 et 125°C. Les courbes obtenues pour l'acétate de cellulose sont représentées à titre d'exemple en figure 2-28.

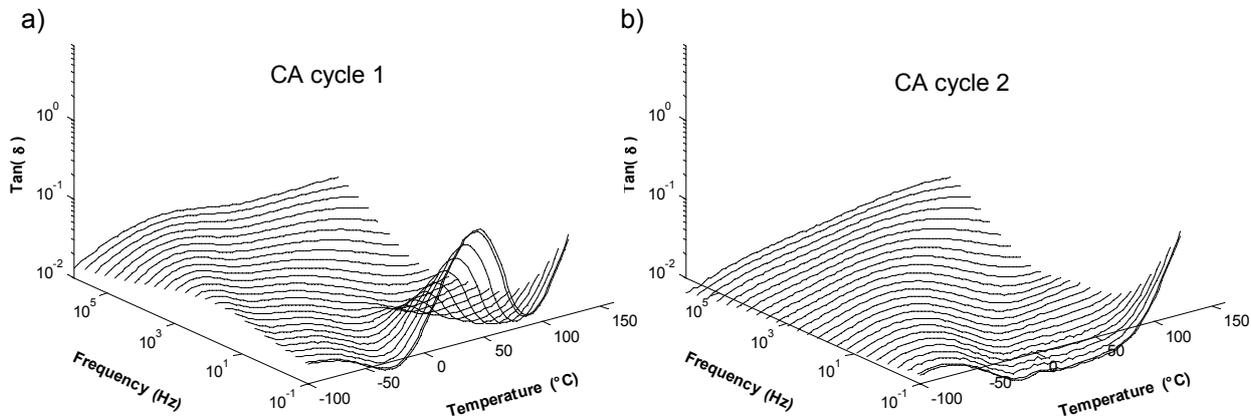


Figure 2-28 – Facteur de dissipation en fonction de la fréquence et de la température pour l'acétate de cellulose au a) premier cycle et b) deuxième cycle

Comme pour les mesures de calorimétrie différentielle à balayage, il apparaît au premier cycle un pic autour de 50°C jusqu'à 100 Hz, qui est donc encore une fois attribué à la présence d'eau liée dans le polymère éliminée lors du premier chauffage. On observe la présence d'eau liée pour tous les autres polymères étudiés, qui disparaît au second cycle. C'est la raison pour laquelle, dans la suite, nous ne présentons que les résultats obtenus lors du deuxième cycle en figure 2-29.

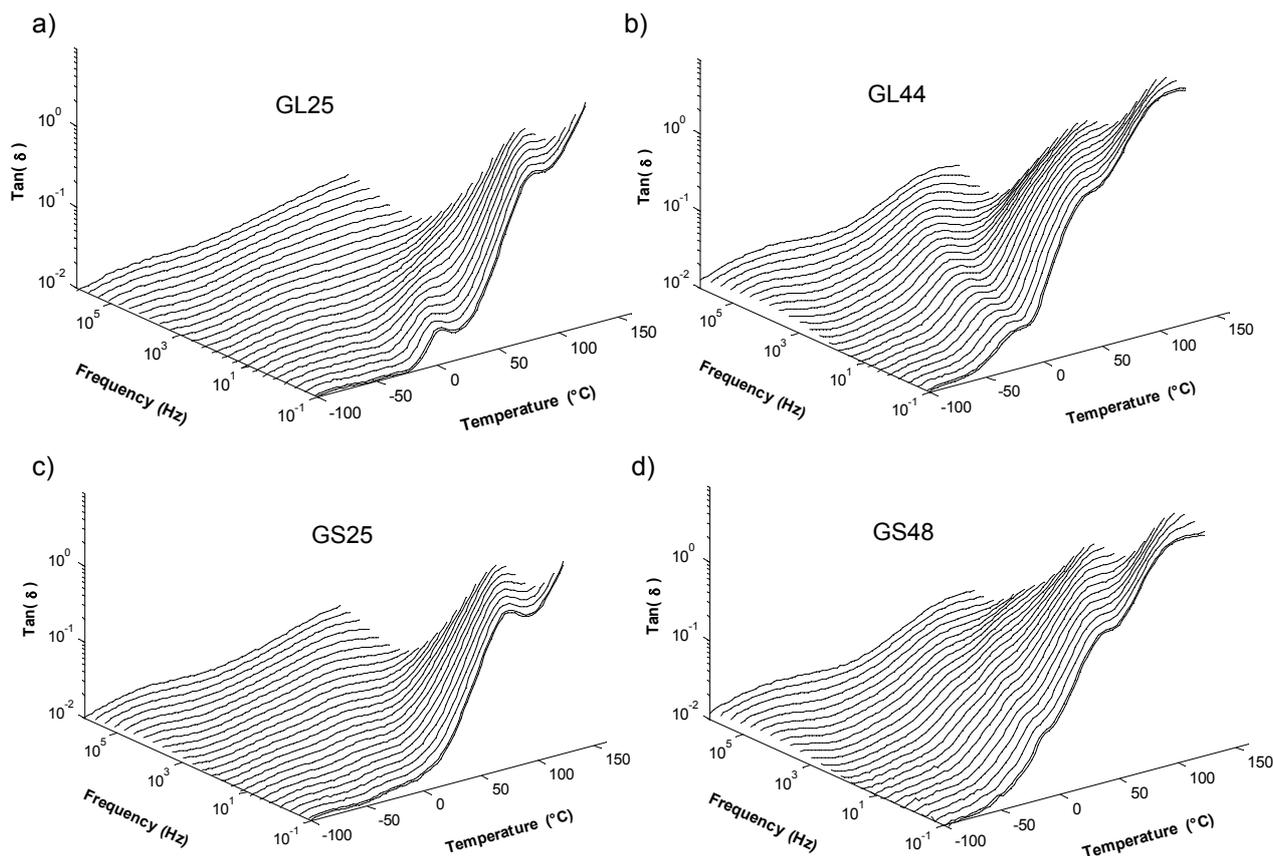


Figure 2-29 - Facteur de dissipation en fonction de la fréquence et de la température pour les copolymères avec a) 25% en masse et b) 44% en masse de greffons longs et les copolymères avec c) 25% en masse et d) 48% en masse de greffons courts

Les diagrammes tridimensionnels les plus riches sont obtenus avec les copolymères avec peu de greffons longs. Avec le copolymère comportant 44% en masse de greffons longs GL44, on observe trois pics. Pour la fréquence de 0,1 Hz, le premier pic P1 apparaît à -25°C. Il caractérise la température de transition vitreuse des greffons. Le second pic P2 à 50°C correspond à une relaxation intermédiaire alors que le dernier pic P3 à 125°C caractérise une température de transition vitreuse à haute température. Ainsi, pour ce copolymère, cette technique apparaît beaucoup plus sensible que la calorimétrie différentielle à balayage pour la mise en évidence des deux T_g de ce système ségrégué.

Pour le copolymère avec 25% de greffons longs GL25, on observe que, pour la même fréquence, le premier pic P1 apparaît maintenant à 0°C, ce qui correspond à des greffons plus contraints par la matrice d'acétate de cellulose. De même, le second pic correspondant à la relaxation intermédiaire apparaît à 90°C alors que le troisième pic n'est pas visible car la température correspondante sort manifestement du domaine d'étude et se rapproche de la température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose pur.

Les temps de relaxation relatifs à des mouvements ou réarrangements atomiques ou moléculaires simples sont donnés par : $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right)$.

Si la loi d'Arrhenius est bien appliquée au phénomène observé, τ_0 est de l'ordre de la période de vibration atomique ou moléculaire, soit de l'ordre de 10^{-13} secondes.

Si les mouvements et réarrangements sont de type coopératifs, la loi d'Arrhenius ne s'applique pas. Mais si on essaie de l'appliquer quand même, on trouve des paramètres qui n'ont pas de sens physique, comme par exemple un facteur préexponentiel τ_0 extrêmement faible (jusqu'à 10^{-30} secondes ou moins) et des valeurs d'énergie apparente d'activation ΔG très élevées (plusieurs eV).

A partir des courbes du facteur de dissipation en fonction de la température à une fréquence de 0,1Hz les valeurs des facteurs pré-exponentiels τ_0 et des énergies d'activation ΔG des processus de relaxation correspondant aux pics P1 et P2 ont été calculées. Elles sont rassemblées dans le tableau 2-14.

Tableau 2-14 – Facteurs pré-exponentiels τ_0 et énergies apparentes d'activation ΔG des processus de relaxation correspondant aux pics P1 et P2 pour les copolymères avec peu de greffons longs

Copolymère	GL25		GL44	
<i>Pic</i>	P1	P2	P1	P2
<i>Température (°C)</i>	0	90	-25	50
τ_0 (s)	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-22}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
ΔG (eV)	0,68	0,98	1,08	0,98

Le facteur pré-exponentiel obtenu pour le copolymère GL44 est caractéristique d'un processus coopératif non Arrhénien qui correspond à une transition vitreuse. La coopérativité est observée pour ce copolymère avec des greffons longs au-dessus du seuil de percolation. En revanche, pour le copolymère GL25 avec des greffons longs en dessous de leur seuil de percolation, la valeur du facteur pré-exponentiel témoigne de l'absence de la coopérativité pour la relaxation observée à basse température. Ceci est cohérent avec la microstructure proposée et aux contraintes générées par la matrice d'acétate de cellulose sur ces greffons.

Pour le copolymère avec 48% en masse de greffons courts GS48, on observe également trois pics comme pour son homologue avec les greffons longs. La température de transition vitreuse des greffons courts apparaît un peu plus élevée que celle des greffons longs pour la même fraction massique de greffons, ce qui témoigne de la contrainte exercée par l'acétate de cellulose sur ces greffons moins ségrégués. Pour le copolymère avec 25% en masse de greffons courts GS25, on n'observe plus la température de transition vitreuse dans le domaine des basses températures ni celle relative aux hautes températures. Seule la relaxation intermédiaire est encore bien visible à une température de l'ordre de 100°C sur le diagramme correspondant. Notons que la température de transition vitreuse calculée à partir d'une simple loi de mélange (loi de Fox) conduit à une valeur de 103°C.

5.5. Bilan sur la morphologie des copolymères greffés

Il apparaît que la calorimétrie différentielle à balayage n'est pas assez sensible pour caractériser la morphologie des films des copolymères greffés. En revanche, la spectroscopie diélectrique et la diffraction des rayons X apportent des informations cohérentes sur la microstructure des films des copolymères obtenus.

Comme attendu, les copolymères avec des greffons longs apparaissent plus ségrégués qu'avec des greffons courts. Cette séparation de phase est la plus prononcée pour le copolymère le plus riche en greffons longs pour lequel on observe la formation de microdomaines d'environ 10nm et des interfaces franches.

6. Conclusion

Dans une première étape de la synthèse par ATRP de copolymères d'acétate de cellulose greffés par le poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate), nous avons fonctionnalisé l'acétate de cellulose pour y introduire des sites d'amorçage spécifiques à l'ATRP. La fonctionnalisation de l'acétate de cellulose a été réalisée par la réaction des groupes hydroxyle avec le bromure de 2-bromoisobutyryle selon une démarche couramment décrite dans la bibliographie. Il est néanmoins apparu très difficile de contrôler exactement la quantité de sites d'amorçage introduits en raison de la présence d'eau liée à l'acétate de cellulose malgré des précautions de séchage sous vide prolongé, nos difficultés rejoignant des observations de la littérature. Cette première étape nous a malgré tout conduits à deux macroamorceurs qui diffèrent par le nombre de sites d'amorçage (1 ou 6 sites pour 100 cycles glucosidiques, correspondant respectivement à des taux de substitution des fonctions hydroxyle de 0,021 et 0,115).

Une étude préliminaire de l'homopolymérisation du MDEGMA nous a ensuite permis de déterminer les conditions permettant le contrôle par ATRP. Pour cela, nous avons opéré avec un amorceur moléculaire de structure identique au site amorceur introduit sur l'acétate de cellulose. La température s'est avérée être un paramètre très important pour ce système. Contrairement au méthacrylate de méthyle, monomère apparenté généralement polymérisé à des températures élevées de l'ordre de 90°C, la polymérisation contrôlée du MDEGMA par ATRP nécessite de travailler dans des conditions beaucoup plus douces. A 40°C, la polymérisation du MDEGMA est contrôlée et suit le modèle cinétique du radical persistant décrit par Hanns Fischer avec une variation linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{2/3}$.

Nous avons ensuite étudié le greffage du MDEGMA par ATRP à partir du macroamorceur le plus réactif (6 sites d'amorçage pour 100 cycles glucosidiques). Ce système s'est montré si réactif qu'il a fallu rechercher de nouvelles conditions de synthèse permettant le greffage et notamment fortement diluer le milieu réactionnel. Une étude cinétique à petite échelle (de l'ordre de 200 mg de copolymère produit par échantillon) a montré une variation linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{1/2}$, ce qui théoriquement permet de produire des copolymères avec une fraction massique de greffons définie en contrôlant le temps de polymérisation. La transposition de ces synthèses à la préparation à plus grande échelle (de l'ordre de 3-5g) de lots de copolymères nécessaires aux études de perméabilité a conduit à des fractions massiques de greffons variant dans la plage attendue mais supérieures à celles initialement prédites par le modèle cinétique. Il semblerait que la copolymérisation se poursuive en présence de traces de catalyseur lors de l'étape de purification des copolymères qui impose une évaporation sous vide prolongée à une température de 50°C. Une méthode de coupure des greffons mise au point au laboratoire nous a finalement permis d'analyser la distribution de leurs masses molaires. Cette distribution est apparue complexe, très probablement en raison de la formation d'agrégats induits par la présence de groupes terminaux acides carboxyliques en grand nombre sur les greffons courts obtenus.

Enfin, pour pouvoir obtenir une deuxième famille de copolymères avec de mêmes fractions massiques de greffons mais des greffons longs plutôt que courts, la copolymérisation a également été réalisée à partir du macroamorceur avec un site d'amorçage pour 100 cycles glucosidiques. Avec une concentration en sites d'amorçage identique à celle fixée pour le premier macroamorceur, une étude cinétique réalisée à petite échelle a montré une variation linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de $t^{0,39}$. Ainsi, même s'il convient de rester prudent en raison d'une relative dispersion des valeurs expérimentales obtenues pour les différentes études cinétiques du greffage, il semble que le coefficient de la loi puissance du modèle de Hanns Fischer diminue progressivement avec le nombre de sites d'amorçage du macroamorceur. Cette diminution de la vitesse pourrait peut-être s'expliquer

par une augmentation de la viscosité entre les différents systèmes et une moins bonne accessibilité des sites d'amorçage. La synthèse de lots de copolymères pour les études de perméabilité a pu être réalisée avec des fractions massiques de greffons très voisines de celles des copolymères de la première famille, ce qui était un objectif important. Néanmoins, les résultats obtenus après la coupure des greffons montrent que la copolymérisation n'est contrôlée que pour des très faibles taux de conversion ($\leq 15\%$). Pour des taux de conversion supérieurs, les indices de polymolécularité franchissent le seuil de 1,5 ce qui témoigne de réactions secondaires indésirables dans ces conditions.

En conclusion, à l'aide de deux macroamorceurs, nous avons obtenu deux familles de copolymères greffés avec des fractions massiques de greffons très proches et des architectures différentes (peu de greffons longs ou de nombreux greffons courts). Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 2-15 suivant :

Tableau 2-15 – Caractéristiques des copolymères utilisés pour les tests de perméabilité

Fraction massique de greffons	Degré de polymérisation moyen en nombre
<i>TS=0,021 soit environ 1 greffon pour 100 cycles</i>	
25%	41
37%	74
44%	98
<i>TS=0,115 soit environ 6 greffons pour 100 cycles</i>	
25%	7
40%	15
48%	21

La microstructure de ces copolymères a également été caractérisée grâce à une nouvelle collaboration avec le Professeur Serge Etienne du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy.

7. Références

- 1 - Billard, P., Nguyen, Q. T., Leger, C., Clément, R. **Diffusion of organic compounds through chemically asymmetric membranes made of semi-interpenetrating polymer networks.** *Separation and Purification Technology*, 1998, 14 (1-3), p.221-232
- 2 - Nguyen, Q.-T., Leger, C., Billard, P., Lochon, P. **Novel membranes made from a semi-interpenetrating polymer network for ethanol-ETBE separation by pervaporation.** *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8 (8), p.487-495
- 3 - Noezar, I., Nguyen, Q. T., Clement, R., Neel, J. **High-performance polymer blend membranes for alcohol-ether separation.** *Proceedings of International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 7th*, Reno, Nevada, 1995, p.45-51
- 4 - Shen, D., Yu, H., Huang, Y. **Densely grafting copolymers of ethyl cellulose through atom transfer radical polymerization.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43 (18), p.4099-4108
- 5 - Shen, D., Huang, Y. **The synthesis of CDA-g-PMMA copolymers through atom transfer radical polymerization.** *Polymer*, 2004, 45 (21), p.7091-7097
- 6 - Tezuka, Y., Tsuchiya, Y. **Determination of substituent distribution in cellulose acetate by means of a carbon-13 NMR study on its propanoated derivative.** *Carbohydrate Research*, 1995, 273 (1), p.83-91
- 7 - Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., Wang, J.-L., Grimaud, T., Patten, T. E. **Utilizing Halide Exchange To Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization.** *Macromolecules*, 1998, 31 (20), p.6836-6840
- 8 - Chatterjee, U., Jewrajka, S. K., Mandal, B. M. **The beneficial effect of small amount of water in the ambient temperature atom transfer radical homo and block co-polymerization of methacrylates.** *Polymer*, 2005, 46 (5), p.1575-1582
- 9 - Fischer, H. **The persistent radical effect in controlled radical polymerizations.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37 (13), p.1885-1901
- 10 - Lee, S. B., Koepsel, R. R., Morley, S. W., Matyjaszewski, K., Sun, Y., Russell, A. J. **Permanent, Nonleaching Antibacterial Surfaces. 1. Synthesis by Atom Transfer Radical Polymerization.** *Biomacromolecules*, 2004, 5 (3), p.877-882
- 11 - Zhou, Q., Greffe, L., Baumann, M. J., Malmstroem, E., Teeri, T. T., Brumer, H., III. **Use of xyloglucan as a molecular anchor for the elaboration of polymers from cellulose surfaces: a general route for the design of biocomposites.** *Macromolecules*, 2005, 38 (9), p.3547-3549
- 12 - Plackett, D., Jankova, K., Egsgaard, H., Hvilsted, S. **Modification of jute fibers with polystyrene via atom transfer radical polymerization.** *Biomacromolecules*, 2005, 6 (5), p.2474-84
- 13 - Roy, D., Guthrie, J. T., Perrier, S. **Graft Polymerization: Grafting Poly(styrene) from Cellulose via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization.** *Macromolecules*, 2005, 38 (25), p.10363-10372
- 14 - Nurmi, L., Holappa, S., Mikkonen, H., Seppaelae, J. **Controlled grafting of acetylated starch by atom transfer radical polymerization of MMA.** *European Polymer Journal*, 2007, 43 (4), p.1372-1382
- 15 - Kang, H., Liu, W., He, B., Shen, D., Ma, L., Huang, Y. **Synthesis of amphiphilic ethyl cellulose grafting poly(acrylic acid) copolymers and their self-assembly morphologies in water.** *Polymer*, 2006, 47 (23), p.7927-7934
- 16 - Vlack, P., Janata, M., Latalova, P., Dybal, J., Spirkova, M., Toman, L. **Bottlebrush-shaped copolymers with cellulose diacetate backbone by a combination of ring opening polymerization and ATRP.** *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 46 (2), p.564-573
- 17 - Kamide, K., Saito, M. **Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92.** *Polymer Journal (Tokyo, Japan)*, 1985, 17 (8), p.919-28

Chapitre 3 :

**Etude des propriétés de perméabilité des
copolymères greffés**

1. Introduction

Ce chapitre fait le point sur les études de perméabilité des copolymères CA-g-poly(MDEGMA) que nous avons synthétisé précédemment. Ces copolymères se différencient par la fraction massique de greffons et par la longueur moyenne de ces derniers.

Dans un premier temps, nous allons brièvement exposer les généralités sur la perméabilité des polymères denses. Puis, nous présenterons les résultats des mesures d'équilibre de sorption et de pervaporation réalisées avec l'ensemble des copolymères greffés mis au contact de deux mélanges azéotropiques binaires. L'objectif de ces études est de tenter de corréler la structure du copolymère à ses propriétés perméatives. Le premier mélange étudié sera le mélange modèle éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE)/éthanol (EtOH), comportant 20% en masse d'éthanol, qui a été très étudié dans notre laboratoire. Le second est le mélange azéotrope carbonate de diméthyle (DMC)/méthanol (MeOH), constitué à 70% en masse de méthanol, objet de la thèse.

2. Généralités sur la perméabilité des polymères denses

Dans le cadre de notre étude, les performances des membranes denses, c'est-à-dire sans pore, formées à partir de nos polymères vont être testées en pervaporation. Nous allons présenter ici le principe de la pervaporation, le modèle de sorption-diffusion qui permet de décrire la séparation ainsi que les paramètres qui permettent de caractériser cette séparation membranaire.

2.1. Le principe de la pervaporation

La pervaporation ([1]) est une technique de séparation de mélanges liquides homogènes à travers une membrane dense, ainsi nommée par Kober en 1917 ([2]). Le transfert de matière est réalisé en conservant une basse pression en aval de la membrane (inférieure aux pressions de vapeur des constituants du mélange), ce qui crée un gradient de potentiel chimique entre les deux faces de la membrane. Les espèces ayant migré à travers la membrane et s'étant vaporisées au niveau de la face aval sont recueillies par condensation sur une paroi froide et constituent le pervaporat, comme le montre la figure 3-1. La fraction du mélange liquide qui n'est pas sujet au transfert est nommé rétentat.

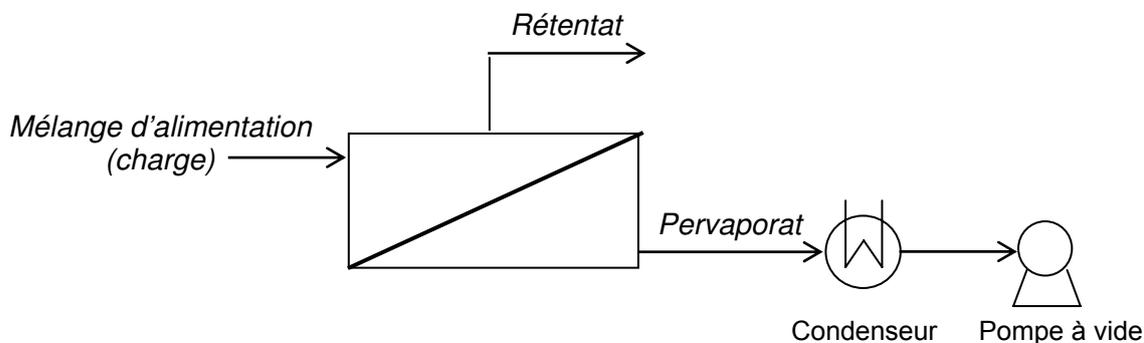


Figure 3-1 – Schéma de principe de la pervaporation sous vide

La pervaporation est utilisée industriellement pour traiter des mélanges hydroorganiques, principalement pour la déshydratation d'alcools (éthanol, isopropanol) permettant d'obtenir

des alcools quasiment purs ou seulement de franchir la composition azéotropique pour pouvoir purifier le pervaporat par une autre méthode de séparation ([3]).

Dans le cadre de notre étude, nous ne nous intéresserons qu'aux mélanges binaires liquides.

Pour cette séparation membranaire, le transfert de matière à travers la membrane est décrit de façon adéquate par le modèle de sorption-diffusion ([4]).

2.2. Le modèle de sorption-diffusion

Le modèle de sorption-diffusion prend en compte trois étapes pour expliquer le transfert de matière :

- l'équilibre de sorption au niveau de la face amont de la membrane
- la diffusion à travers la membrane
- la désorption au niveau de la face aval de la membrane.

La première étape de sorption met généralement en jeu l'affinité préférentielle de la membrane pour un des constituants du mélange à séparer, il en résulte que la composition du liquide sorbé à la face amont de la membrane est généralement différente de celle du mélange à séparer. La membrane va ainsi gonfler et ses propriétés vont changer localement. Pour estimer la composition du liquide sorbé et le gonflement global de la membrane au contact du mélange liquide, des mesures indépendantes de sorption peuvent être effectuées.

La diffusion à travers la membrane des molécules absorbées à la face amont est un processus cinétique qui est influencé par la température et qui favorise le transfert des plus petites molécules. Il s'en suit l'établissement d'un gradient de concentration transmembranaire qui conduit à des propriétés différentes de la membrane en différents points considérés (notamment la diffusivité). Il s'agit généralement de l'étape lente, limitante, des trois étapes.

La désorption des molécules sous basse pression par vaporisation est très rapide et la concentration en molécules perméantes au niveau de la face aval est quasiment nulle. Cette étape n'est pas sélective et n'a pas d'influence sur les caractéristiques globales de la pervaporation pour une pression aval constante et proche de zéro.

Ce modèle pose l'hypothèse que la pression dans la membrane est uniforme et égale à la pression amont et également que le gradient de potentiel chimique dans la membrane résulte d'un gradient de concentration ([4]).

2.3. Les grandeurs caractéristiques de la perméabilité

Dans le cas de la **sorption**, les grandeurs caractéristiques à déterminer à l'équilibre sont les suivantes :

- le gonflement de la membrane : $G = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0}$ avec m_{eq} : masse de la membrane gonflée à l'équilibre dans le mélange considéré et m_0 : masse de la membrane sèche

- le facteur d'enrichissement relatif à la sorption ou sélectivité de sorption : $\beta_s = \frac{C_s}{C}$
avec C : fraction massique du composé extrait préférentiellement dans le mélange liquide et C_s : fraction massique du composé extrait préférentiellement dans la membrane

- le facteur de séparation relatif à la sorption : $\alpha_s = \frac{\frac{C_s}{1-C_s}}{\frac{C}{1-C}}$.

Dans le cas de la **pervaporation**, les grandeurs caractéristiques mesurées en régime permanent, sont :

- le flux de pervaporat : $J = \frac{m}{S \times t}$ avec m : masse de pervaporat recueillie pendant un temps t, S : surface utile de la membrane

Il est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

- le flux de pervaporat normé pour une épaisseur de référence de 5 microns : $J_{5\mu m} = J \times \frac{e}{5}$ avec e : épaisseur de la membrane en microns

- le facteur d'enrichissement ou sélectivité de la séparation : $\beta_{PV} = \frac{C'}{C}$ où C et C' sont les fractions massiques du composé préférentiellement extrait considérées respectivement dans le mélange liquide et le pervaporat

- le facteur de séparation relatif à la séparation : $\alpha_{PV} = \frac{\frac{C'}{1-C'}}{\frac{C}{1-C}}$

- la productivité de la membrane égale à $J_{5\mu m}(\beta-1)$ par m² de surface utile.

L'augmentation de la température conduit à une augmentation du transfert de matière et donc du flux selon une loi de type Arrhénius. La pression amont n'a aucune influence sur les grandeurs caractéristiques et une augmentation de la pression aval peut conduire à une augmentation du flux et à un changement de la sélectivité ([3]).

A l'aide du modèle de sorption-diffusion, il est possible de déterminer le facteur de séparation relatif à la diffusion (α_D). En effet, dans ce modèle si la pression aval est constante et quasi nulle, la sélectivité globale de la membrane (sélectivité de pervaporation) n'est due qu'aux étapes de séparation par sorption et par diffusion. Ainsi, $\alpha_{PV} = \alpha_S \times \alpha_D$ ce qui permet d'accéder à $\alpha_D = \frac{\alpha_{PV}}{\alpha_S}$.

Pour les mélanges azéotropiques que nous allons étudier dans les paragraphes suivants, le composé préférentiellement pervaporé est un alcool. La fraction massique de cet alcool dans le mélange d'alimentation étant invariante, la sélectivité est donc aussi représentée par la fraction massique d'alcool pervaporé ou sorbé. Cette représentation de la sélectivité sera utilisée par la suite par souci de simplicité.

3. Etude des propriétés permselectives des copolymères greffés vis-à-vis du mélange azéotrope modèle ETBE/EtOH

La séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH, comportant 20% en masse d'éthanol, par pervaporation a été très largement étudiée dans notre laboratoire ([5-9]). L'intérêt de la séparation de ce mélange est la purification de l'ETBE, promoteur d'indice d'octane, dont l'introduction jusqu'à 15% en volume dans l'essence est autorisée depuis 1999. Tout comme le mélange azéotrope DMC/MeOH, l'azéotrope ETBE/EtOH est actuellement séparé par distillation ternaire et l'utilisation d'un procédé hybride combinant une colonne de distillation et une unité de pervaporation permettrait de réaliser des économies d'énergie importantes ([10]).

De plus, les résultats de pervaporation obtenus avec des esters celluloseux ([8]) nous ont permis de choisir les matériaux constitutifs de nos copolymères greffés (cf. chapitre 2) et il est légitime de vérifier les bonnes performances de ces nouveaux copolymères vis-à-vis de ce mélange.

Ainsi, après une étude bibliographique portant sur la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation à travers des membranes à base de dérivés celluloseux, nous allons exposer les performances de nos copolymères.

3.1. Etude bibliographique sur les performances des dérivés celluloseux

De nombreuses études de propriétés permselectives des dérivés celluloseux ont été précédemment réalisées par notre laboratoire et l'équipe du Pr. Schaezel ([5, 8, 9, 11-14]). Ces études ont été conduites à partir de membranes constituées de mélanges de polymères ou de réseaux semi-interpénétrés.

3.1.a. Mélanges de polymères

Les résultats obtenus avec des mélanges impliquant des esters celluloseux pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH sont répertoriés dans le tableau 3-2 suivant et les caractéristiques des différents polymères employés sont consignées dans le tableau 3-1 :

Tableau 3-1 – Caractéristiques des polymères utilisés dans la littérature

Référence	Polymère	Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)	Autre caractéristique
[9]	Acétate de cellulose (CA)	61000	39,4% <i>m</i> d'acétyle
	Copolymère PVP/PVAc	50000	60% <i>m</i> de PVP
[11-14]	Acétate de cellulose propionate (CAP)	75000	46% <i>m</i> de propionate
	Acétate de cellulose butyrate (CAB)	30000	52% <i>m</i> de butyrate
	Poly (acide acrylique), PAA	250000	
	Copolymère PVP/PAA	75000	75% de PVP

PVP : poly(vinylpyrrolidone), PVAc : poly(acétate de vinyle), *m* : massique

Dans les travaux de Nguyen et al. ([9]), le copolymère poly(vinylpyrrolidone-co-acétate de vinyle) est utilisé car la vinylpyrrolidone, par son groupe carbonyle, peut former des interactions fortes par liaison hydrogène avec les groupes hydroxyle des esters celluloseux et également avec l'éthanol. Dans ces travaux, réalisés à 40°C, la proportion massique de chacun des polymères est variée. La fraction massique d'éthanol extrait par pervaporation du mélange azéotrope est très élevée (>86%). L'augmentation de la

fraction massique de l'ester cellulosique considéré dans le mélange de polymères conduit à une augmentation de sélectivité de sorption et de pervaporation vis-à-vis de l'éthanol ainsi qu'une diminution du flux de pervaporation et du gonflement. En effet, le copolymère PVP-PVAc agit comme plastifiant. La très grande augmentation de flux accompagnée d'une perte de plus de dix points de sélectivité de l'éthanol pour le matériau CA-VP/VAc (40-60% en masse) peut s'expliquer en partie par une perte de masse de 5% du matériau membranaire lors des tests de sorption qui traduit une extraction partielle du mélange de polymères utilisé.

La fraction massique d'éthanol sorbé est également très élevée ($>0,93$) et les valeurs de gonflement restent inférieures à 25%, ce qui est typique pour des membranes de pervaporation. Le flux de pervaporat augmente rapidement quand la fraction massique de copolymère dans le mélange augmente.

Les travaux de Schaetzel et collaborateurs ([11-14]) mettent en évidence l'influence de la température sur les propriétés permselectives de leurs matériaux.

Quand le CAP est utilisé seul ([14]), le gonflement augmente légèrement de 17% jusqu'à 21% lorsque la température augmente entre 40°C et 60°C. Ceci est dû, selon les auteurs, à l'augmentation de la distance entre les molécules et à l'affaiblissement des interactions entre les macromolécules de la membrane quand la température augmente. On remarque également que la sélectivité diminue de quasiment 20 points entre 40°C et 60°C. La diminution de la sélectivité peut être due à un entraînement des molécules d'ETBE par les molécules d'éthanol qui plastifie la membrane lors de la sorption. Le flux de pervaporat augmente avec la température. En effet, l'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules d'ETBE et d'éthanol, ce qui contribue à augmenter le flux de pervaporat. Il double entre 40°C et 60°C alors que la sélectivité ne diminue que de trois points sur cette même gamme de température tout en restant supérieure à 90%.

Le mélange de CAP avec 30% en masse de CAB ([12]), conduit à un gonflement légèrement supérieur et à une sélectivité sensiblement inférieure à celle du CAP seul ($C'=0,93$ contre 0,97 à 50°C). Pour ces mélanges de polymères, l'ETBE est préférentiellement sorbé. En effet, les auteurs expliquent qu'une membrane de CAB est très fragile dans le mélange azéotropique ETBE/EtOH mais ne s'y dissout pas et que les interactions entre le CAB et l'EtOH ou l'ETBE doivent être faibles. Le groupement butyrate, plus grand et moins polaire que le groupement propionate, peut limiter les interactions inter et intramoléculaire de l'ester cellulosique et créer des espaces interchaînes assez grands pour que l'ETBE puisse s'y placer. Dans ce cas, la variation de la sélectivité de sorption avec la température est beaucoup moins importante que dans le cas du CAP seul et le minimum de sélectivité de sorption semble être atteint à 40°C, ce qui paraît étonnant. En pervaporation, le flux augmente avec la température alors que la sélectivité diminue très légèrement, restant supérieure à 90%. D'après les auteurs, la diminution de la sélectivité est liée au fait que le gonflement du film augmente avec la température. Des essais de pervaporation à 40°C ont été réalisés en faisant varier la composition massique du mélange CAB/CAP de 0 à 50% en CAB. Le flux augmente, la sélectivité diminue légèrement et la membrane se fragilise quand la fraction massique de CAB augmente pour les raisons indiquées précédemment.

Les mêmes expériences ont été menées en mélangeant le CAP avec le poly(acide acrylique) (PAA), qui a une grande affinité avec l'ETBE et l'éthanol ([11]). L'ajout de 5% en masse de PAA dans le CAP conduit à une augmentation du flux de pervaporat de plus d'un tiers de sa valeur initiale mais en continuant d'augmenter la fraction massique de PAA jusqu'à 0,30 dans le mélange, le flux stagne. La sélectivité ici encore diminue très légèrement, de 3 points au maximum, avec l'augmentation de la fraction massique de PAA, restant au-delà de 95% tout comme pour le CAP seul. Relativement au CAP pur, le mélange CAP-PAA (90-10 en masse) présente une augmentation du flux plus rapide avec l'accroissement de la température tandis que la composition du pervaporat reste, pour les deux matériaux, proche de 95% en éthanol.

Tableau 3-2 – Résultats permselectifs pour des mélanges de polymères à base d'esters cellulosiques dans la littérature pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH (20% en masse d'EtOH)

Référence	Membrane	Température	Sorption		Pervaporation	
			Gonflement	C_s	Flux normé à 5 μm ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$)	C'
[9]	CA-PVP/PVAc (40-60m)	40°C	25%	0,937	2,3	0,86
	CA-PVP/PVAc (50-50m)	40°C	21,5%	0,952	0,8	0,975
	CA-PVP/PVAc (60-40m)	40°C	15,5%	0,977	0,3	0,98
[14]	CAP	40°C	17%	0,83	0,56	0,98
	CAP	50°C	19%	0,75	0,76	0,97
	CAP	60°C	21%	0,64	1,07	0,95
[12]	CAB-CAP (10-90m)	40°C	nr	nr	0,6	0,967
	CAB-CAP (20-80m)	40°C	nr	nr	0,7	0,957
	CAB-CAP (40-60m)	40°C	nr	nr	1,3	0,933
	CAB-CAP (50-50m)	40°C	nr	nr	3,0	0,907
	CAB-CAP (30-70m)	30°C	25%	0,46	nr	nr
	CAB-CAP (30-70m)	40°C	30%	0,40	1	0,946
	CAB-CAP (30-70m)	50°C	30%	0,48	1,57	0,93
	CAB-CAP (30-70m)	60°C	nr	nr	2,28	0,926
[11]	CAP-PAA (90-10m)	40°C	17%	0,82	0,83	0,960
	CAP-PAA (90-10m)	50°C	24%	0,70	1,67	0,945
	CAP-PAA (90-10m)	60°C	26%	0,65	1,83	0,941
	CAP-PAA (95-5m)	40°C	nr	nr	0,82	0,964
	CAP-PAA (80-20m)	40°C	nr	nr	0,87	0,952
	CAP-PAA (70-30m)	40°C	nr	nr	0,88	0,95
[13]	CAP-PVP/PAA (95-5m)	40°C	16%	0,79	0,52	0,977
	CAP-PVP/PAA (95-5m)	50°C	16%	0,78	0,87	0,966
	CAP-PVP/PAA (95-5m)	60°C	16%	0,75	1,24	0,959

nr : non renseigné, C_s : fraction massique d'éthanol sorbé ; C' : fraction massique d'éthanol dans le pervaporat, m : pourcentage en masse

CA : acétate de cellulose, CAP : acétate de cellulose propionate, CAB : acétate de cellulose butyrate, PVP/PVAc : poly(vinylpyrrolidone-co-acétate de vinyle), PAA : poly(acide acrylique)

Le flux normé est calculé pour une épaisseur de membrane de 5 μm .

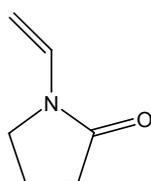
Dans un troisième cas, le CAP a été mélangé avec un copolymère poly(vinylpyrrolidone-co-acide acrylique) ([13]). Etonnamment, la température n'a aucune influence sur la valeur du gonflement de la membrane entre 40 et 60°C. Les auteurs en déduisent que la température n'a aucune influence sur la structure de la membrane. La sélectivité de gonflement ne diminue que de 4 points entre 40 et 60°C, il s'agit de l'écart le plus faible parmi tous les mélanges avec le CAP sur cette gamme de température. Le flux de pervaporat augmente fortement avec la température entre 40 et 60°C alors que la sélectivité ne diminue que de deux points. Relativement au CAP seul, le mélange CAP-PVP/PAA présente, pour les températures de 50 et 60°C, des flux améliorés d'environ 15% tandis que la composition du pervaporat reste très proche de celle obtenue avec le matériau de base ($C' > 95\%$).

Dans tous ces exemples, les membranes montrent d'excellentes performances pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation.

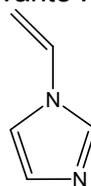
3.1.b. Réseaux semi-interpénétrés (s-IPN)

Un autre type de membranes à base d'esters celluloseux a été étudié au LCPM, il s'agit des membranes faites à partir de réseaux semi-interpénétrés ([5, 8]).

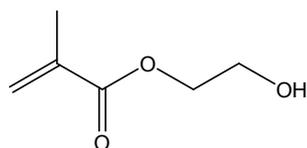
De telles membranes à base d'esters celluloseux sont réticulées sous rayonnement UV avec formation d'un réseau de polymère réticulé qui devrait permettre d'augmenter la perméabilité sans baisser de façon significative la sélectivité. Les poly(éthylène glycol) (di)méthacrylates sont dans ce cas choisis pour assurer la réticulation du réseau formé. La liste des monomères utilisés dans ces travaux est la suivante :



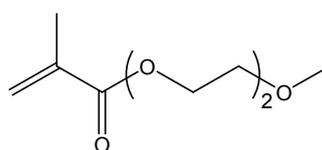
N-Vinylpyrrolidone VP



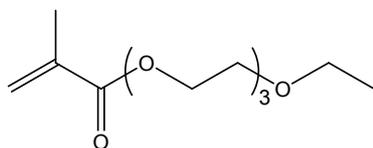
N-Vinylimidazole VI



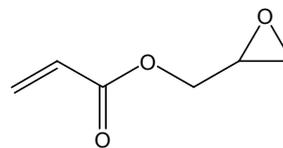
2-Hydroxy éthyl méthacrylate HEMA



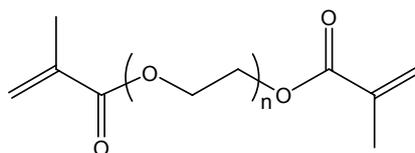
2-Méthoxyéthoxy éthyl méthacrylate MEEMA



Triéthoxyéthoxy éthyl méthacrylate TEEMA



Acrylate de glycidyle GA



n=1: Ethylèneglycol diméthacrylate EGDMA

n=4 : Polyéthylèneglycol 200 diméthacrylate PEG200DMA

n=6 : Polyéthylèneglycol 600 diméthacrylate PEG600DMA

Les résultats des différents essais de pervaporation à 40°C avec le mélange azéotropique ETBE/EtOH sont répertoriés dans le tableau 3-3 suivant :

Tableau 3-3 – Résultats des essais de pervaporation à 40°C de réseaux semi-interpénétrés à base d'esters cellulosiques (s-IPN) ([8])

Membrane	Flux normé à 5 μm(kg/m²/h)	C'
CA (29000 g/mol, 39,8% <i>m</i> d'acétyles)	0,08	1
Triacétate de cellulose (115000 g/mol)	0,09	1
CAP (75000g/mol, 45-47% <i>m</i> de propionate)	0,70	0,96
CAB (70000 g/mol, 35-39% <i>m</i> de butyrate)	1,7	0,90
CA-EGDMA (50-50mol)	0,02	1
CA-PEG200DMA (50-50mol)	0,02	1
CA-TEEMA.PEG200DMA (50-25.25mol)	0,50	0,97
CA-TEEMA.VP.PEG200DMA (50-15.15.20mol)	0,12	0,965
CA-TEEMA.VI.PEG200DMA (50-13.12.25mol)	0,13	0,998
CA-TEEMA.VI.PEG200DMA (50-15.8.22mol)*	0,75	0,96
CA-TEEMA.VI.PEG200DMA (50-25.5.20mol)	1,50	0,925
CA-TEEMA.PEG600DMA (50-25.25mol)	0,90	0,96
CA-TEEMA.EGDMA (50-25.25mol)	0,40	0,99
CA-GA.EGDMA (20-60.20mol)	0,12	0,965
CA-GA.EGDMA (25-75.15mol)*	0,05	1
CA-GA.TEEMA.EGDMA (25-25.25.25mol)	0,70	0,955
CA-GA.TEEMA.EGDMA (25-25.30.20mol)	0,95	0,957
CA-GA.TEEMA.EGDMA (50-10.20.20mol)	1,20	0,943
CA-MEEMA.EGDMA (50-25.25mol)	0,03	1
CA-MEEMA.PEG200DMA (50-25.25mol)	0,06	1
CA-MEEMA.PEG600DMA (50-25.25mol)	0,60	0,96
CAP-EGDMA (50-50mol)	2,0	0,960
CAP-EGDMA (75-25mol)	1,90	0,965
CAP-PEG200DMA (75-25mol)	2,1	0,94
CAP-PEG600DMA (75-25mol)	2,5	0,91
CAB-EGDMA (50-50mol)	4,4	0,895
CAB-EGDMA (75-25mol)	3,20	0,90
CAB-EGDMA.HEMA (43-14.43mol)	5,8	0,85
CAB-EGDMA.HEMA (23-7,7.69,3mol)	6,5	0,75
CAB-EGDMA.VP (23-7,7.69,3mol)	6,5	0,88

m : en masse, mol : pourcentage molaire, C' : fraction massique d'éthanol dans le pervaporat, * : données originales dont la somme n'est curieusement pas égale à 100

Pour les essais avec l'acétate de cellulose propionate CAP, les auteurs ont fait varier la longueur de la chaîne poly(éthylène glycol) avec un ratio molaire ester cellulosique/réseau de 75/25. Une augmentation du flux et une faible diminution de la sélectivité, de 5 points au maximum, sont observées quand le nombre d'unité éthylène glycol passe de 1 à 4 puis à 12. Il est intéressant de constater qu'en ajoutant 25% d'EGDMA au CAP le flux est presque triplé et la sélectivité augmente d'un demi-point. Avec 50% en moles d'EGDMA, le flux augmente encore légèrement alors que la sélectivité est identique au CAP. Ce résultat apparaît également dans le cas du CAB.

Dans le cas de l'acétate de cellulose, en ajoutant 50% d'EGDMA ou de PEG200DMA, la sélectivité ne varie pas mais le flux diminue. En effet, selon les auteurs, les mailles du réseau sont trop petites et réduisent le mouvement des chaînes du CA, ce qui diminue le flux. En remplaçant la moitié du diméthacrylate (EGDMA, PEG200DMA ou PEG600DMA) par le TEEMA, le flux est au moins multiplié par 5 par rapport à la membrane de CA et la sélectivité ne diminue que de 8 points au maximum. Le TEEMA possédant un

bout de chaîne libre et donc mobile pourrait augmenter la mobilité des molécules dans le réseau.

De même, l'augmentation du nombre d'unités oxyéthylène dans la structure de l'agent réticulant conduit de façon logique à une augmentation du flux et à une diminution de la sélectivité.

Si le TEEMA est remplacé par le MEEMA, l'augmentation du flux n'est pas aussi importante qu'avec le TEEMA et la sélectivité ne varie pas, sauf avec le PEG600DMA, le diméthacrylate contenant le plus d'unités oxyéthylène. Ceci indique qu'il existe une taille de maille critique qui permet une plus grande diffusion des molécules de solvants dans la membrane. Elle est dans ce cas comprise entre 4 et 12 unités oxyéthylène.

De plus, d'autres monomères avec des groupements base de Lewis comme le N-vinylimidazole (VI) et la N-vinylpyrrolidone (VP) ont aussi été étudiés. L'ajout de VP conduit à une diminution du flux et une augmentation de la sélectivité.

L'ajout de très peu de VI dans le s-IPN CA-TEEMA.PEG200DMA triple la valeur du flux de pervaporat et abaisse de plus de 5 points la sélectivité. En augmentant la quantité de VI tout en diminuant celle de TEEMA, on observe une forte diminution du flux et une augmentation de la sélectivité. Ceci pourrait être corrélé, d'après les auteurs, à la température de transition vitreuse de ces polymères qui est beaucoup plus élevée que celle des polymères contenant des groupes oxyéthylène. Il est important de noter que sans une plastification suffisante du polymère, apportée ici par le TEEMA, le polymère contenant VI ou VP devient cassant.

Par ailleurs, l'utilisation de GA seul ne permet pas une augmentation du flux. Sa combinaison avec le TEEMA permet d'augmenter le flux avec une légère diminution de la sélectivité. Une interprétation n'est pas aisée car le groupement époxy pourrait réagir avec une autre fonction réactive de la membrane.

Le CAB a également été piégé dans un réseau d'EGDMA et d'HEMA, qui peut à la fois donner et accepter des liaisons hydrogène. Une augmentation de la quantité d'HEMA conduit à une forte augmentation du flux avec une grande diminution de la sélectivité jusqu'à une valeur de 75%. Selon les auteurs, ceci est dû au fort caractère donneur de liaison hydrogène du HEMA, qui lui permet d'interagir avec l'ETBE. En effet, si l'HEMA est remplacé par la VP qui ne peut que jouer le rôle d'accepteur de liaison hydrogène et donc n'interagir qu'avec l'éthanol, le flux obtenu est identique mais la sélectivité est supérieure de 13 points.

Dans une autre publication de la même équipe ([5]), le CAB est piégé dans un réseau de PEG600DMA avec différentes compositions. Les résultats correspondants sont répertoriés dans le tableau 3-4 suivant :

Tableau 3-4– Résultats des essais de pervaporation à 40°C de réseaux semi-interpénétrés homogènes d'acétate de cellulose butyrate avec le PEG600DMA

Composition massique CAB/PEG600DMA	$J_{5\mu m}(kg/m^2/h)$	C'
46/54	2,8	0,84
60/40	4,2	0,747
70/30	4,6	0,78

C' : fraction massique d'éthanol dans le pervaporat

Le flux augmente avec la fraction massique de CAB dans la membrane. La sélectivité diminue d'abord d'environ 10 points quand cette fraction massique est augmentée de 0,46 à 0,6 puis elle augmente de 3 points quand la fraction massique est portée de 0,6 à 0,7. Ce phénomène peut être lié en partie à l'évolution du coefficient de diffusion de l'éthanol avec la composition de la membrane qui présente un maximum. Ces membranes permettent d'extraire sélectivement l'éthanol mais la sélectivité est limitée.

Ainsi, un choix judicieux du diméthacrylate et du comonomère utilisé, méthacrylate ou non, pour la formation d'un réseau semi-interpénétré à base d'esters cellulosiques permet d'augmenter la perméabilité de ces derniers tout en conservant une sélectivité très élevée et proche de celle des esters cellulosiques utilisés.

Suite à cette étude bibliographique, nous allons examiner les résultats que nous avons obtenus à partir de membranes réalisées en mettant en œuvre des copolymères d'acétate de cellulose greffés par des chaînes de poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate). Les propriétés de ces membranes seront étudiées vis-à-vis de la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH par pervaporation.

3.2. Propriétés de sorption des copolymères greffés

Pour tous les polymères synthétisés ainsi que pour l'acétate de cellulose précurseur, nous avons déterminé la cinétique de gonflement, la valeur du gonflement à l'équilibre, ainsi que la fraction massique d'éthanol sorbé ou sélectivité de sorption.

Cette dernière est obtenue par le mode opératoire décrit au chapitre 4 adapté des précédents travaux réalisés au LCPM ([15]) avec le mélange azéotropique ETBE/EtOH. L'originalité de cette méthode est qu'elle permet d'utiliser une faible quantité de matériau et qu'elle donne une réponse rapide et précise par analyse RMN ¹H du mélange sorbé par le polymère extrait par un non-solvant, appelé désorbat.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 3-5 suivant :

Tableau 3-5 - Résultats des tests de sorption à 30°C pour le mélange azéotropique ETBE/EtOH avec les 2 familles de copolymères greffés

Polymère	Durée de mise à l'équilibre	G	C_s	α_s
CA	190 h	12,7%	0,420	2,9
Copolymères avec des greffons longs (TS=0,021)				
25% de greffons	130 h	13,6%	0,371	2,4
37% de greffons	24 h	17,3%	0,358	2,2
44% de greffons	24 h	21,7%	0,323	1,9
Copolymères avec des greffons courts (TS=0,115)				
25% de greffons	40 h	14,6%	0,371	2,4
40% de greffons	24 h	16,6%	0,335	2,0
48% de greffons	24 h	19,1%	0,314	1,8

ω_g : fraction massique de greffons dans le copolymère ; G : gonflement à l'équilibre ; C_s : fraction massique d'éthanol sorbé

Les membranes ont la même masse sèche avant et après immersion dans le mélange azéotropique, ce qui est un critère de stabilité de ces membranes dans le mélange considéré.

Les gonflements sont tous inférieurs à 25%, ce qui est cohérent avec les résultats des autres dérivés cellulosiques issus de la littérature. Le but du greffage étant de conserver la sélectivité de l'acétate de cellulose tout en augmentant sa perméabilité, un écart de gonflement modéré avec les copolymères est préférable.

La durée de mise en équilibre diminue avec l'introduction de greffons poly(MDEGMA) sur l'acétate de cellulose. Initialement de 190 heures, elle est respectivement de 73 et de 40 heures pour les copolymères de TS=0,115 et de TS=0,021 avec 25% en masse de greffons et de 24 heures pour tous les autres copolymères.

De plus, pour chaque architecture, le gonflement à l'équilibre augmente avec la fraction massique de greffons dans le copolymère. Nous pouvons noter que la gamme des valeurs de gonflements pour les copolymères avec peu de greffons longs est plus importante que pour les copolymères avec de nombreux greffons courts.

Ces deux éléments montrent que les greffons poly(MDEGMA) augmentent la sorption par rapport à l'acétate de cellulose précurseur.

Le tracé du gonflement en fonction de la fraction massique de greffons du copolymère en figure 3-3-a ne peut pas être modélisé par une fonction simple pour les deux architectures de copolymères.

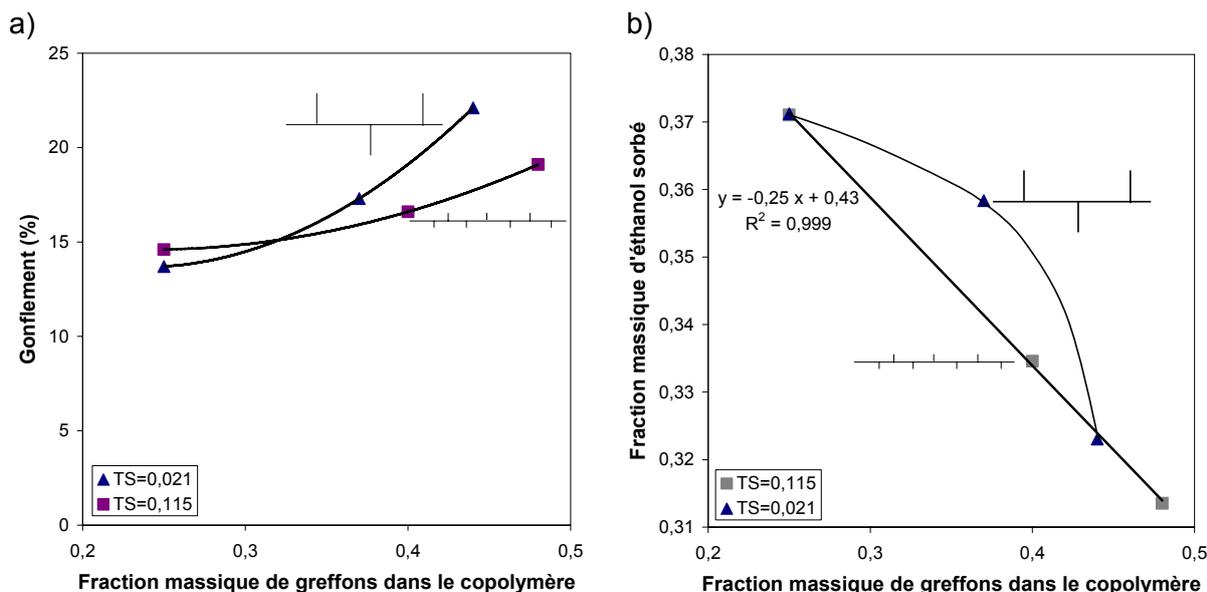


Figure 3-3 – a) Gonflement et b) fraction massique d'éthanol sorbé en fonction de la fraction massique de greffons dans les copolymères pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH à 30°C

Il faut remarquer que si le CA et les copolymères greffés, qui font l'objet de cette étude, absorbent préférentiellement l'éthanol lorsqu'ils sont plongés dans le mélange azéotrope, la modification du matériau de base conduit toujours à une diminution de la sélectivité de sorption et, de plus, c'est l'ETBE qui est majoritairement sorbé par nos matériaux, ainsi que cela a été également relaté dans les travaux de Luo et al. ([12]).

Les copolymères d'architectures différentes mais ayant des fractions massiques de greffons semblables ont un gonflement et une sélectivité de sorption vis-à-vis de l'éthanol proches. Egalement, quelle que soit l'architecture du copolymère, C_s diminue quand la fraction massique de greffons augmente et ceci jusqu'à 11 points par rapport à la valeur de C_s pour l'acétate de cellulose précurseur.

En traçant C_s en fonction de la fraction massique de greffons, ω_g , présenté en figure 3-3-b, on constate une évolution différente suivant l'architecture des copolymères. Dans le cas des copolymères avec de nombreux greffons courts (TS=0,115), C_s en fonction de ω_g varie linéairement avec un très bon coefficient de corrélation alors que pour les copolymères avec peu de greffons longs, aucune fonction simple ne permet de modéliser les résultats.

Les membranes réalisées à partir de nos copolymères **sorbent majoritairement l'ETBE** à partir du mélange azéotrope ETBE/EtOH, la fraction massique d'ETBE sorbé augmentant, ou celle d'éthanol diminuant, avec la fraction massique de greffons dans le copolymère. La diminution est linéaire pour les copolymères ayant de nombreux greffons courts mais elle est plus complexe pour ceux contenant peu de greffons longs. Le gonflement des deux séries de copolymères greffés augmente avec la fraction massique de greffons, de façon plus prononcée lorsque les greffons sont peu nombreux et longs.

Suite aux mesures d'équilibre de sorption, nous avons évalué les performances de nos membranes en pervaporation.

3.3. Propriétés de pervaporation des copolymères greffés

Le montage de pervaporation présenté au chapitre 4 permet de déterminer pour l'acétate de cellulose et les copolymères greffés le flux de pervaporat ainsi que la fraction massique d'éthanol contenue dans ce dernier.

Lors d'essais préliminaires réalisés à 30°C nous avons noté que les flux normés étaient très faibles, c'est à dire inférieurs à $6 \cdot 10^{-3}$ kg/m²/h pour la membrane d'acétate de cellulose pur et inférieur à 0,3 kg/m²/h pour la membrane intermédiaire à base de copolymère greffé à chaînes longues ($\omega_g=0,37$). Nous avons donc choisi de réaliser les mesures de pervaporation à 50°C afin de s'affranchir en partie des difficultés expérimentales liées à de si faibles flux.

Les résultats sont reportés dans le tableau 3-6 suivant :

Tableau 3-6 - Résultats des tests de pervaporation à 50°C pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH avec les 2 familles de copolymères greffés

Polymère	e (µm)	C'	J(kg/h/m²)	J_{5µm}(kg/h/m²)	α_{PV}
CA	58	0,988	0,0016	0,018	329
Copolymères avec des greffons longs (TS=0,021)					
25% de greffons	57	0,963	0,0371	0,423	104
37% de greffons	57	0,925	0,0667	0,760	49
44% de greffons	53	0,876	0,1029	1,091	28
Copolymères avec des greffons courts (TS=0,115)					
25% de greffons	57	0,980	0,02	0,228	196
40% de greffons	55	0,958	0,0551	0,606	91
48% de greffons	58	0,944	0,0751	0,871	67

C' : fraction massique d'éthanol dans le pervaporat, e : épaisseur moyenne de la membrane

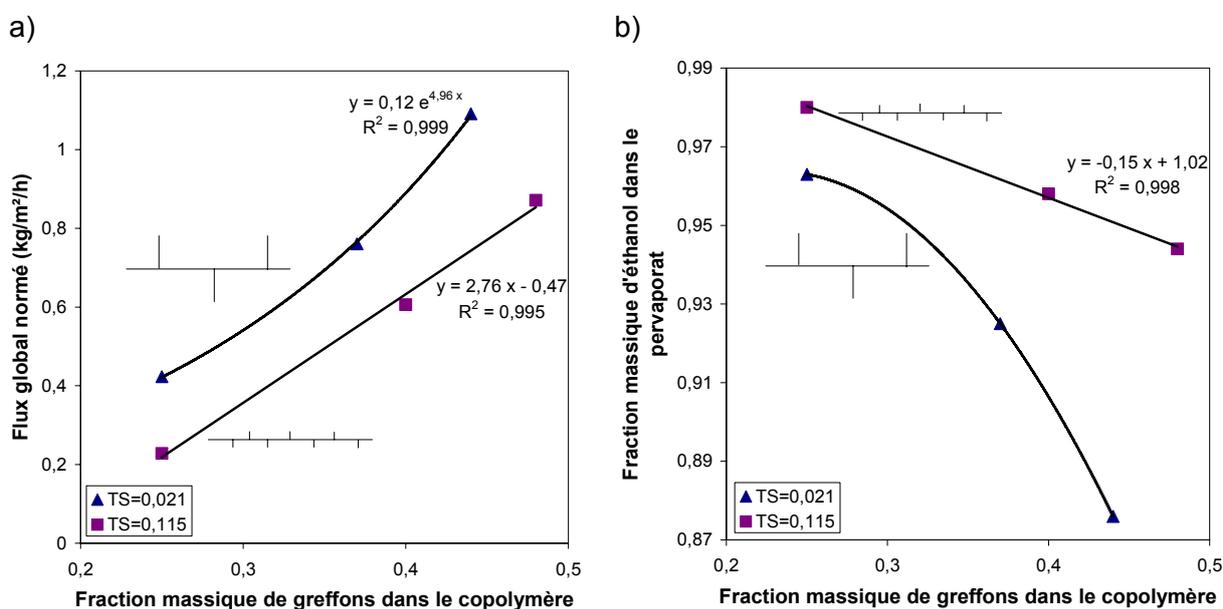
Nous pouvons tout d'abord comparer les résultats obtenus avec l'acétate de cellulose avec ceux obtenus par Nguyen et al. ([8]). A 50°C, nous avons un flux d'environ 0,02 kg/m²/h avec une sélectivité de 0,988 alors que Nguyen et al. obtiennent un flux de 0,08 kg/m²/h et une sélectivité de 1 à 40°C. Pourtant, comme décrit dans la partie bibliographique précédente, Luo et al. ([11, 12]) observent une augmentation du flux et une diminution de la sélectivité avec l'augmentation de la température. En fait, les deux CA utilisés par Nguyen et al. et dans notre travail n'ont pas les mêmes masses molaires moyennes. Notre CA a une masse molaire moyenne de 52000g/mol, alors que dans les travaux de Nguyen elle est de 29000g/mol. Ainsi, à même température, notre CA donnera un flux de pervaporat plus faible qu'un CA de plus faible masse molaire. En augmentant la température de 10°C, ce flux augmentera mais il peut rester inférieur à celui du CA de 29000g/mol, ce qui est observé ici. L'évolution de la sélectivité est par ailleurs cohérente avec les observations de la littérature.

Par pervaporation, les **polymères testés permettent d'extraire sélectivement l'éthanol** avec de très bonnes sélectivités qui restent généralement supérieures à 0,9, la valeur la plus faible étant 0,876 ce qui correspond encore à un matériau très sélectif ($\alpha_{PV}=28$) pour cette séparation. La fraction massique d'éthanol dans le pervaporat est très supérieure à celle du mélange absorbé lors de l'étape de sorption, ce qui correspond également aux observations rapportées par Luo et al. ([12]) pour des alliages à base d'esters cellulosiques.

De manière générale, la sélectivité diminue et le flux augmente quand la fraction massique de greffons dans le copolymère augmente. Fait marquant, avec 25% de greffons le flux de pervaporat est au moins multiplié par 12 alors que la sélectivité ne diminue que très peu par rapport aux performances notées avec l'acétate de cellulose. Cette augmentation du flux est due à la présence des greffons de poly(MDEGMA) qui agissent entre autres comme plastifiant de la membrane d'acétate de cellulose en limitant les interactions inter et intramoléculaires.

Les évolutions des flux/gonflements et sélectivités observées dans ce travail quand la fraction massique de greffons poly(MDEGMA) augmente sont cohérents avec tous les résultats de la littérature étudiés où un plastifiant est ajouté à un ester cellulosique. D'après les travaux de Nguyen et al. ([8]), nous pouvons également penser que les chaînes poly(éthylène glycol) pendantes sur les greffons ont une grande mobilité, ce qui pourrait augmenter le mouvement des chaînes d'acétate de cellulose et/ou créer des espaces entre ces mêmes chaînes et ainsi permettre une meilleure diffusion des molécules de solvant dans la membrane. Ainsi, le flux et le gonflement augmentent et en contrepartie, la sélectivité diminue.

La figure 3-4-a permet d'approfondir cette première analyse en montrant l'évolution du flux global normé pour les séries des deux copolymères greffés. Il apparaît clairement que pour des fractions massiques de greffons quasi-équivalentes, les copolymères avec peu de greffons longs conduisent à un flux de pervaporat plus élevé que ceux qui sont obtenus avec des copolymères contenant de nombreux greffons courts.



Le lecteur remarquera l'échelle très dilatée de l'axe des ordonnées.

Figure 3-4 – a) Flux global normé et b) fraction massique d'éthanol dans le pervaporat en fonction de la fraction massique de greffons dans les copolymères pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH à 50°C

Le tracé du flux normé en fonction de la fraction massique de greffons dans le copolymère fait également apparaître des évolutions légèrement différentes pour chaque architecture. En effet, pour les copolymères avec peu de greffons longs (**TS=0,021**), J_{ref} en fonction de ω_g présente une **tendance exponentielle**, qui fait penser à l'évolution de flux typiquement observée pour un matériau ségrégué au-delà du seuil de percolation. Mais pour les copolymères avec beaucoup de greffons courts (**TS=0,115**), J_{ref} en fonction de ω_g **se linéarise** avec un très bon coefficient de corrélation, ce qui correspondrait à un matériau homogène en termes de perméabilité.

La figure 3-4-b permet d'apprécier des différences beaucoup plus marquées de sélectivité pour des copolymères de même fraction massique de greffons mais d'architectures différentes. Il apparaît que les sélectivités des copolymères avec peu de greffons longs sont systématiquement inférieures à celles des copolymères apparentés avec de nombreux greffons courts et que la différence de sélectivité entre les deux séries de copolymères s'accroît quand la fraction massique de greffons dans les copolymères augmente.

De plus, comme le montre la figure 3-4-b et comme il a déjà également été observé en sorption, **pour les copolymères avec de nombreux greffons courts la sélectivité diminue linéairement avec ω_g** , alors que pour les copolymères avec peu de greffons longs, l'évolution apparaît plus complexe et n'est pas aisément modélisable par une fonction simple.

Donc, les deux séries de copolymères ont des comportements différents en pervaporation. Les matériaux à greffons longs permettent de gagner en terme de flux relativement aux matériaux à greffons courts qui, cependant, tendent à être plus sélectifs. Il était donc intéressant de trouver un critère objectif qui permette de dégager quelle famille de copolymères offre finalement le meilleur compromis en termes de séparation membranaire.

Pour évaluer quelle architecture de membranes donne les meilleures performances, nous avons donc calculé dans chaque cas le facteur d'enrichissement β_{PV} et la productivité de la membrane $J_{5\mu m}(\beta_{PV}-1)$. Ces deux facteurs sont répertoriés dans le tableau 3-7 suivant.

Tableau 3-7 - Facteur d'enrichissement et productivité des différents matériaux pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH par pervaporation à 50°C

Polymère	β_{PV}	Productivité (kg/m²/h)
CA	4,9	0,1
Copolymères avec des greffons longs (TS=0,021)		
25% de greffons	4,8	1,6
37% de greffons	4,6	2,8
44% de greffons	4,4	3,7
Copolymère avec des greffons courts (TS=0,115)		
25% de greffons	4,9	0,9
40% de greffons	4,8	2,3
48% de greffons	4,7	3,2

La fraction massique d'éthanol dans le pervaporat ne variant que peu pour nos copolymères, les valeurs du facteur d'enrichissement β_{PV} sont très proches.

Nous avons tracé l'évolution de la productivité en fonction de la fraction massique de greffons ω_g en figure 3-5.

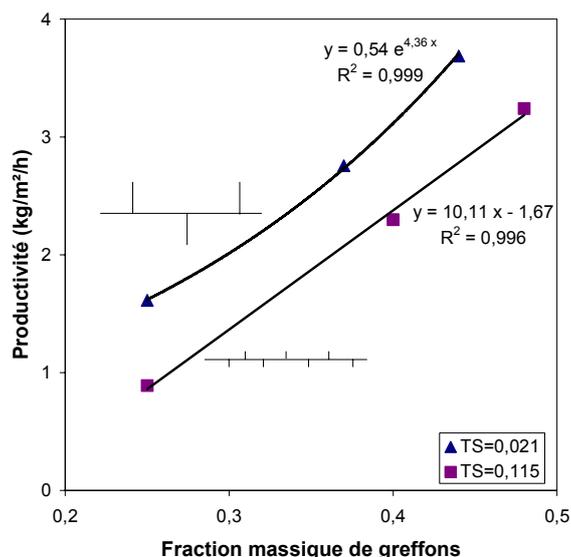


Figure 3-5 – Productivité en fonction de la fraction massique de greffons pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation à 50°C pour les 2 familles de copolymères greffés

Les évolutions de la productivité en fonction de ω_g sont similaires à celles de $J_{5\mu m}$ en fonction de ω_g , à savoir linéaire pour les copolymères avec de nombreux greffons courts et exponentielle pour les copolymères avec peu de greffons longs. Ceci est logique au vu de la définition de la productivité qui est proportionnelle au flux global normé avec un facteur multiplicateur quasiment identique dans tous les cas.

De ces calculs, nous déduisons que les copolymères avec **peu de greffons longs** (TS=0,021) sont **plus performants** pour la séparation par pervaporation du mélange azéotrope ETBE/EtOH.

Les résultats de sorption conjugués à ceux de pervaporation permettent d'évaluer quel processus, sorption ou diffusion, intervient de façon prépondérante pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation.

Les résultats sont consignés dans le tableau 3-8 suivant. Les températures des essais de sorption et de pervaporation sont différentes (30°C pour la sorption et 50°C pour la pervaporation) mais la sélectivité de sorption variant très peu avec la température (de quelques points au maximum) sur une plage de températures aussi étroite, nous pouvons comparer les résultats liés à ces deux phénomènes.

Tableau 3-8 - Facteurs de séparation de pervaporation, sorption et diffusion dans le cas du mélange azéotrope ETBE/EtOH

Polymère	α_{PV}	α_S	α_D
CA	329	2,89	114
Copolymères avec des greffons longs (TS=0,021)			
25% de greffons	104	2,36	44
37% de greffons	49	2,23	22
44% de greffons	28	1,91	15
Copolymères avec des greffons courts (TS=0,115)			
25% de greffons	196	2,36	83
40% de greffons	91	2,02	45
48% de greffons	67	1,83	37

Nous remarquons tout d'abord que les facteurs de séparation par pervaporation et par diffusion pour les copolymères ayant de nombreux greffons courts ont des valeurs doubles de celles pour les copolymères avec peu de greffons longs.

Les valeurs des différents facteurs de séparation diminuent quand la fraction massique de greffons augmente. Le facteur de séparation par sorption, α_s a des valeurs très faibles comprises entre 1,8 et 3 par rapport aux deux autres, α_D et α_{PV} .

Ainsi, la **diffusion** joue un rôle majeur pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation en limitant la diffusion de l'ETBE, qui est une molécule encombrée, par rapport à celle de l'éthanol qui est extrait très sélectivement.

4. Etude des propriétés permselectives des copolymères greffés vis-à-vis du mélange azéotrope DMC/MeOH

4.1. Etude bibliographique sur la séparation du mélange azéotrope DMC/MeOH par pervaporation

Contrairement au cas du mélange azéotrope méthyl-*tert*-butyl éther (MTBE)/MeOH contenant environ 14% en masse de méthanol où des membranes d'acétate ([16-18]) et de triacétate ([18-21]) de cellulose ont été largement étudiées en pervaporation, aucun dérivé cellulosique n'a été décrit pour la séparation du mélange azéotrope DMC/MeOH par pervaporation. Les travaux publiés concernant la séparation de ce mélange azéotrope, qui contient 70% en masse de méthanol, par pervaporation sont très peu nombreux et la majorité des publications sont parues au cours de cette thèse. Ils sont consignés dans le tableau 3-9 suivant par ordre chronologique.

Toutes les membranes testées dans le tableau 3-9 permettent d'extraire sélectivement le méthanol du mélange azéotrope. La fraction massique de méthanol dans le pervaporat est supérieure à 0,85 et peut atteindre 0,99. Les valeurs de gonflement sont plus importantes que dans le cas du mélange ETBE/EtOH avec les dérivés cellulosiques (cf. paragraphe 3.1.), la valeur maximale atteinte étant ici de 45%.

Les premières références publiées mettent en œuvre des membranes commerciales de la société Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) ([22-24]) à des températures de 50 ou 70°C. La membrane n°270 étudiée par Nickel et al. ([22]) permet d'obtenir les meilleurs résultats avec un flux de 1,1 kg/m²/h et une fraction massique en éthanol dans le pervaporat de 0,955 à 50°C. Pasternak et al. ([23]) comparent deux membranes d'alcool polyvinylique réticulées : une membrane commerciale GFT et une membrane qu'ils ont synthétisée. Leur membrane permet de multiplier le flux de pervaporat par 4 tout en augmentant la fraction massique de méthanol pervaporée de presque 10 points par rapport à la membrane commerciale. Mais, dans cette référence, il n'y a pas d'indication précise sur la structure des membranes utilisées qui permettrait de comprendre les différences observées.

Tableau 3-9 – Résultats pour la séparation du mélange azéotrope DMC/MeOH par pervaporation dans la littérature

Référence	Membrane	e (µm)	Sorption			Pervaporation			
			Température (°C)	G	C _s	Température (°C)	J (kg/m ² /h)	J _{5µm} (kg/m ² /h)	C'
[23]	GFT du brevet 0096339A2 (PVA réticulé) PVA modifié*	nr		nr	nr	70	0,01		0,892
		50,8					0,04	0,41	0,984
[22]	GFT n°270	nr		nr	nr	50	1,1		0,955
[24]	GFT polymérisée par plasma	nr		nr	nr	70	14		0,85
[25]	chitosane (M _n =100000 g/mol)	28,4		nr	nr	25	0,09	0,51	0,96
						35	0,12	0,68	0,96
						45	0,2	1,14	0,96
						55	0,29	1,65	0,96
[26]	chitosane (M _n =100000 g/mol) réticulé par H ₂ SO ₄	26,2		nr	nr	25	0,16	0,84	0,96
						35	0,22	1,15	0,96
						45	0,30	1,57	0,96
						55	0,50	2,62	0,95
[27]	chitosane (92% de désacétylation)	20	30	27,5%	0,933	50	0,30	1,20	0,969
	chitosane réticulé par APTEOS (10% mass.)	20	30	24,5%	0,965	50	1,275	5,1	0,986
[28]	chitosane (M _n =200000 g/mol, désacétylé en position N de 75 à 85%)	35	25	8,3%	0,967	25	0,10	0,70	0,934
						35	0,15	1,05	0,925
						45	0,21	1,47	0,916
						55	0,27	1,89	0,909
	chitosane+zéolite ZSM-5 (5% mass.)	nr	25	9,4%	0,954	25	0,49		0,913
						35	0,60		0,903
						45	0,72		0,899
						55	0,82		0,896
	chitosane+zéolite ZSM-5 (10% mass.)	nr	25	10,7%	0,946	25	0,62		0,894
						35	0,73		0,885
						45	0,83		0,882
						55	0,95		0,878
chitosane+zéolite ZSM-5 (15% mass.)	nr	25	12,4%	0,83	25	0,69		0,867	
					35	0,73		0,858	
					45	0,84		0,854	
					55	0,99		0,848	

Chapitre 3 : Etude des propriétés de perméabilité des copolymères greffés

Référence	Membrane	e (μm)	Sorption			Pervaporation			
			Température ($^{\circ}\text{C}$)	G	C _s	Température ($^{\circ}\text{C}$)	J ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$)	J _{5μm} ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$)	C'
[29]	PAA/PVA réticulée (50/50 mass.)	nr	ambiante	45%		40	0,50		0,799
						50	0,75		0,854
						60	1,25		0,905
						70	1,9		0,905
						80	3		0,905
						80	3		0,905
	PAA/PVA réticulée (60/40 mass.)		40	0,25	0,903				
			50	0,4	0,933				
			60	0,5	0,949				
			70	0,75	0,949				
			80	1,4	0,949				
			80	1,4	0,949				
	PAA/PVA réticulée (70/30 mass.)		40	0,25	0,942				
			50	0,4	0,958				
			60	0,5	0,968				
			70	0,75	0,968				
			80	1,3	0,968				
			80	1,3	0,968				
	PAA/PVA réticulée (80/20 mass.)		40	0,25	0,896				
			50	0,4	0,933				
			60	0,5	0,952				
			70	0,75	0,952				
			80	1,4	0,952				
			80	1,4	0,952				
PAA/PVA réticulée (90/10 mass.)	40	0,50	0,854						
	50	0,75	0,896						
	60	1,20	0,926						
	70	1,75	0,926						
	80	2,9	0,926						
	80	2,9	0,926						

Ref : référence, nr : non renseigné, T : température, e : épaisseur moyenne de la membrane, J : flux de pervaporat, J_{5 μm} : flux de pervaporat calculé pour une épaisseur de membrane de 5 microns, C' : fraction massique de méthanol dans le pervaporat, mass. : massique, M_n : masse molaire moyenne en nombre, GFT : Gesellschaft für Trenntechnik

PVA : alcool polyvinylique, APTEOS : 3-aminopropyl-triéthylsilane, PAA : poly(acide acrylique)

* : membrane préparée en 2 temps, PVA+ 2-hydroxyhexanedial-1,6 coulé sur de la polysulfone, chauffé à 50 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5 min puis PVA+ acide sulfurique coulé sur la première couche et chauffé à 125 $^{\circ}\text{C}$ pendant 15 min

Dernièrement, de nouvelles membranes d'alcool polyvinylique (PVA) mélangé avec le poly(acide acrylique) (PAA) et réticulées par chauffage à 150°C ([29]) ont été testées. Les auteurs ont étudié l'influence de la composition de la membrane ainsi que de la température sur les propriétés de perméabilité. Les courbes extraites de la littérature représentant le gonflement à température ambiante ainsi que le flux de pervaporat et le facteur de séparation relatif à la pervaporation en fonction du pourcentage massique de PAA dans la membrane sont présentées en figure 3-6.

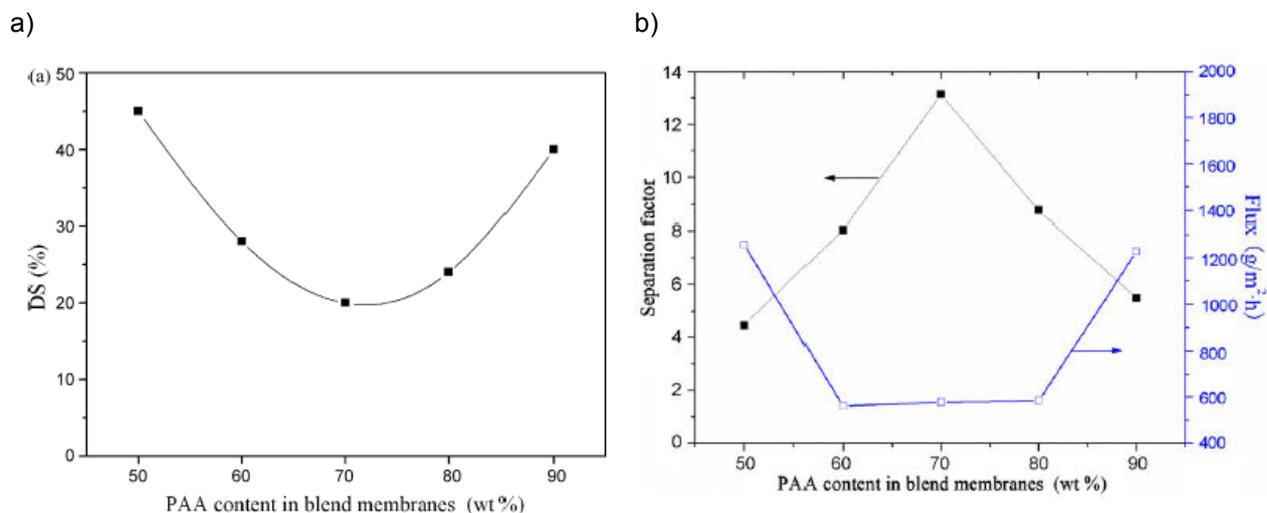


Figure 3-6 – a) Gonflement à température ambiante et b) facteur de séparation et flux de pervaporat à 60°C en fonction du pourcentage massique de PAA dans la membrane ([29])

Dans un premier temps, nous remarquons que le gonflement de la membrane présente un minimum pour une fraction massique de PAA dans la membrane de 0,7 (figure 3-6-a). Selon les auteurs, ce comportement fait apparaître les deux effets antagonistes dus à la présence de PAA. D'un côté, l'augmentation de la quantité de PAA dans le polymère conduit à une augmentation du degré de réticulation. Le réseau est donc plus compact, limitant l'introduction de molécules dans ce réseau et diminuant le gonflement. Cet effet est prépondérant quand la fraction massique de PAA varie de 0,5 à 0,7. D'un autre côté, l'augmentation de la quantité de PAA dans le polymère conduit à une augmentation de la quantité de fonctions acide carboxylique libres. Ces dernières forment des liaisons hydrogène avec le méthanol, qui s'introduit donc plus facilement dans la membrane et le gonflement augmente. Cet effet est prépondérant lorsque la fraction massique de PAA varie de 0,7 à 0,9.

Ces deux effets sont responsables des mêmes variations en pervaporation. Pour une température fixée, l'augmentation de la réticulation avec l'augmentation de la fraction massique de PAA de 0,5 à 0,7 conduit à une diminution du flux de pervaporat (figure 3-6-b) et facilite la séparation du méthanol, molécule beaucoup plus petite que le DMC. L'augmentation de la quantité de fonctions acide carboxylique libres avec la fraction massique de PAA de 0,7 à 0,9 facilite le passage du méthanol à travers la membrane. Ainsi, le flux de pervaporat augmente et, le méthanol entraînant le DMC, la fraction massique de méthanol dans le pervaporat diminue. Cependant, pour les membranes contenant 60 à 80% en masse de PAA, le flux de pervaporat est identique quelle que soit la température. Ceci signifie, selon les auteurs, que les effets antagonistes s'équilibrent sur cette gamme de composition en pervaporation. Egalement, les valeurs des flux de pervaporat pour les membranes contenant 50 et 90% en masse de PAA sont identiques quelle que soit la température considérée. Mais ce fait n'est pas interprété par les auteurs.

La membrane comportant 70% massique de PAA est finalement la plus sélective pour extraire le méthanol quelle que soit la température.

Quand la température augmente, le flux de pervaporat augmente, comme nous l'avons déjà observé pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH. Cependant, contrairement à ce nous avons observé pour la séparation du même mélange, l'augmentation de la température de 40 à 60°C conduit à une augmentation de la sélectivité puis celle-ci stagne entre 60 et 80°C. En effet, d'après les auteurs, l'augmentation de la température augmente la mobilité des chaînes polymères ainsi que la diffusion des molécules, ce qui diminue les interactions entre le DMC et le méthanol. La différence d'interactions entre la membrane et le DMC et entre la membrane et le méthanol permet d'extraire plus sélectivement le méthanol. Puis, selon les auteurs, quand la température augmente au-delà de 60°C, le volume libre créé entre les chaînes polymères permet également aux molécules de DMC de perméer et la sélectivité ne varie plus.

Les autres membranes de pervaporation décrites pour la séparation du mélange azéotropique DMC/MeOH sont constituées d'un polysaccharide, le chitosane ([25-28]).

Chen et al. ([27]) réticulent le chitosane avec du 3-aminopropyl-triéthylsilane (APTEOS), ce qui augmente sa stabilité thermique. La réticulation limite la mobilité des chaînes et le gonflement diminue par rapport au chitosane non modifié. Cependant, le flux de pervaporat est plus important pour la membrane réticulée. Les auteurs attribuent ce phénomène à la diminution du taux de cristallinité par rapport au chitosane seul. Les sélectivités de sorption et de pervaporation sont supérieures pour le chitosane réticulé puisque, selon les auteurs, cette membrane est plus hydrophile que le chitosane précurseur.

Won et al. étudient l'influence de la température sur les propriétés de pervaporation du chitosane ([25]) et du chitosane réticulé par l'acide sulfurique ([26]), qui a une meilleure stabilité thermique. Comme précédemment, pour les deux membranes le flux de pervaporat augmente avec la température mais la fraction massique de méthanol dans le pervaporat, qui est très élevée, ne varie pas entre 25 et 55°C. De plus, cette dernière est identique que la membrane soit réticulée ou non. Etonnamment, le flux de pervaporat normé de la membrane réticulée est supérieur à celui de la membrane de chitosane précurseur. Une explication proposée par les auteurs est que pour ce faible taux de réticulation, la diminution de la cristallinité prédomine sur la réduction du volume libre et de la mobilité des chaînes.

Liu et al. ([29]) ajoutent des particules de zéolite ZSM-5 au chitosane pour améliorer ses performances en pervaporation. L'augmentation de la fraction massique de zéolite dans la membrane conduit à une augmentation du gonflement et une diminution de la sélectivité de sorption car les particules de zéolites modifient la structure cristalline du chitosane. De plus, le flux de pervaporat augmente avec la fraction massique de zéolite, ainsi qu'avec la température, alors que la fraction massique de méthanol dans le pervaporat diminue. En effet, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la mobilité des chaînes polymères, et donc du volume libre, ainsi qu'à l'augmentation de la mobilité des molécules du mélange à séparer. Ainsi, le flux de pervaporat est plus important mais l'opération est moins sélective.

Dans la littérature, les dérivés cellulosiques n'ont jamais été testés pour la séparation du mélange azéotropique DMC/MeOH par pervaporation. Nos copolymères sont donc novateurs dans ce domaine et nous allons maintenant évaluer leurs propriétés permselectives pour la séparation de ce mélange.

4.2. Propriétés de sorption

Le gonflement des copolymères greffés a été déterminé pour le mélange azéotrope DMC/MeOH à 30°C avec deux copolymères pour chacune des familles étudiées ainsi que pour l'acétate de cellulose précurseur. Comme il est d'usage dans ce domaine, les valeurs de gonflement du Tableau 3-10 ont été calculées à partir de la masse initiale des copolymères. Ceci acquiert une importance particulière dans notre cas, en raison de l'extraction non négligeable d'une fraction de ces copolymères lors des expériences de sorption, ce qui sera discuté plus en détail ultérieurement. Par ailleurs, pour le copolymère avec 40% de greffons courts, l'expérience a dû être arrêtée car le copolymère était tellement gonflé qu'il se déchirait et collait sur le papier servant à l'essuyer. La valeur correspondante n'est donc donnée qu'à titre indicatif mais elle apporte un élément important pour la connaissance de ces systèmes.

Tableau 3-10 – Gonflement pour les 2 familles de copolymères greffés dans le mélange azéotrope DMC/MeOH à 30°C

<i>Polymère</i>	<i>Durée de mise à l'équilibre</i>	<i>Gonflement à l'équilibre</i>
CA	16 h	77%
Copolymères avec des greffons longs (TS=0,021)		
20% de greffons*	15 h	164%
37% de greffons	17 h	196%
Copolymères avec des greffons courts (TS=0,115)		
25% de greffons	24 h	187%
40% de greffons	24 h	395%

* : synthétisé pour ces essais

L'équilibre de sorption est généralement atteint au bout d'une vingtaine d'heures et **les copolymères greffés ont tous un gonflement supérieur** à celui de l'acétate de cellulose, qui est d'environ **80%**. Pour une même famille de copolymères greffés, ce gonflement augmente fortement avec la fraction massique de greffons et peut atteindre la valeur extrêmement élevée d'environ **400%**. Ces valeurs de gonflement sont largement supérieures à celles décrites dans la littérature pour des mélanges DMC/MeOH et à celles obtenues pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH pour les mêmes copolymères (cf. paragraphe 3.2).

Dans le mélange azéotrope DMC/MeOH, le comportement en sorption des copolymères greffés est donc totalement différent de celui que nous avons observé avec le mélange azéotrope de référence ETBE/EtOH. Cette différence pourrait être notamment attribuée à la très forte teneur en alcool du nouveau mélange (70% en masse), comparée à celle du mélange de référence (20% en masse).

On observe également que les copolymères avec environ 20 % en masse de greffons longs ou courts présentent le même gonflement à l'équilibre alors que des valeurs très différentes sont obtenues pour les copolymères des deux familles avec environ 40 % en masse de greffons. Dans ce cas, le gonflement du copolymère avec des greffons longs est environ la moitié de celui avec des greffons courts. Cette observation montre l'importance de l'architecture de ces copolymères pour leurs propriétés de sorption dans ce nouveau mélange. Il apparaît ainsi que le copolymère le plus ségrégué (celui avec des greffons longs) est plus apte à résister au très fort pouvoir solvatant du mélange azéotrope DMC/MeOH et conduit à un gonflement limité, qui reste néanmoins très élevé pour l'application visée.

Cependant, dans ce nouveau mélange, la masse des membranes séchées après sorption s'est révélée systématiquement inférieure à la masse sèche initiale. Contrairement à ce qui avait été observé avec le mélange azéotrope ETBE/EtOH, le nouveau mélange DMC/MeOH conduit donc à une **extraction partielle** des membranes que nous avons souhaité caractériser par une analyse par RMN ¹H du mélange surnageant. Le Tableau 3-11

rassemble les résultats de perte de masse ainsi que la composition du copolymère extrait dans chaque cas.

Tableau 3-11 – Pertes de masses et composition du polymère extrait après immersion prolongée des copolymères greffés dans le mélange azéotrope DMC/MeOH à 30°C

Polymère	Temps d'immersion	Masse initiale	Perte de masse	Composition du polymère extrait
CA	70 h	596,5 mg	13%	DS(acétyles) = 2,85
Copolymères avec des greffons longs (TS=0,021)				
20% de greffons	70 h	628,9 mg	28%	22% de greffons
37% de greffons	70 h	620,3 mg	32%	46% de greffons
Copolymères avec des greffons courts (TS=0,115)				
25% de greffons	173 h	641 mg	41%	31% de greffons
40% de greffons	48 h	636,8 mg	57%	48% de greffons

Les résultats du Tableau 3-11 montrent que la composition du copolymère extrait par le mélange azéotrope DMC/MeOH est différente de celle du copolymère avant le test, sauf pour le copolymère avec 20% en masse de greffons longs où les différences ne sont peut être pas significatives.

On observe en effet généralement que les copolymères extraits présentent une fraction massique en greffons supérieure à celle du copolymère initial. Si l'on considère que les macromolécules initiales comportaient le même nombre de sites d'amorçage, il en résulte que **les copolymères précurseurs et extraits ont donc des longueurs de greffons qui peuvent être très différentes**. Ceci montre que, pour certains des copolymères synthétisés, les greffons sont polymoléculaires. Ces nouvelles observations concordent généralement bien avec celles décrites dans le chapitre 2 pour la caractérisation de ces copolymères greffés. Dans le chapitre 2, nous avons en effet mis en évidence des indices de polymolécularité très voisins ou supérieurs à 1,5, caractéristiques d'un défaut de contrôle du greffage dans la plupart des cas.

Même si les observations précédentes présentent un intérêt sur le plan fondamental, les pertes de masse des copolymères modifient de façon importante le mélange dans lequel sont réalisés les tests de sorption ainsi que la composition de la membrane, ce qui n'est pas acceptable pour l'application visée. Afin de stabiliser les membranes, nous avons alors entrepris de les **réticuler**.

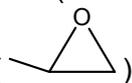
4.3. Réticulation

Dans un premier temps, nous avons testé la possibilité d'une réticulation des copolymères obtenus par simple chauffage à haute température. Pour ces essais devant conduire à la réticulation par simple condensation des groupes hydroxyle pour former des ponts éther, une membrane d'épaisseur environ 200 µm d'un copolymère avec 44% en masse de greffons longs a été utilisée. Ce copolymère fond à partir de 200°C donc nous avons testé le chauffage sous vide à 150°C pendant 4 heures. La membrane a pris une teinte brune mais elle est toujours soluble dans l'acétone donc non réticulée. Nous avons donc testé des conditions de réticulation plus dures en chauffant à 170°C pendant 15 heures. Cette fois-ci, la membrane a bruni davantage mais elle est restée soluble dans l'acétone. L'utilisation d'un agent réticulant s'est donc avérée indispensable.

Pour économiser les échantillons de copolymères greffés et les réserver pour la suite de l'étude, les premiers essais de réticulation ont été effectués sur l'acétate de cellulose. Une recherche bibliographique sur la réticulation de l'acétate de cellulose a conduit à un brevet de Sugihara et al. ([30]) qui liste une série de réticulants possibles pour l'acétate de

cellulose et donne des exemples de conditions de réticulation. Les réticulants cités possèdent au moins deux groupes réactifs qui sont de type :

- isocyanate (-N=C=O)

- époxy ()

- acide carboxylique ou dérivés.

Au cours de la réticulation, ces groupes vont réagir avec les fonctions hydroxyle de l'acétate de cellulose et former un réseau insoluble et infusible.

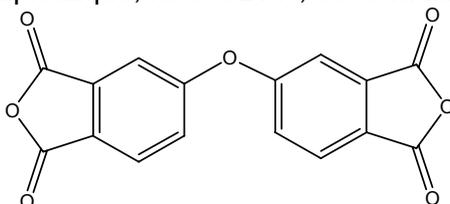
La réticulation est menée dans les conditions suivantes pour les réticulants :

- isocyanates : utilisés avec un ratio massique CA/réticulant de 10/1 dans l'acétate d'éthylène glycol méthyl éther, traitement thermique à 150°C pendant deux heures sous azote

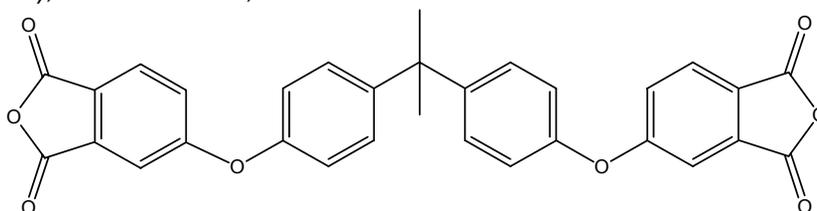
- acides dicarboxyliques et époxy : utilisés avec un ratio massique CA/réticulant de 5/2 dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) avec le même traitement thermique

En nous basant sur ces travaux, nous avons décidé de tester des réticulants préalablement utilisés au laboratoire et solubles dans la butanone, solvant choisi pour la préparation des membranes réalisées au LCPM :

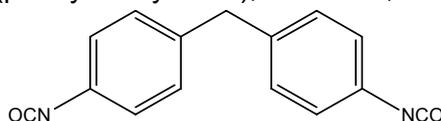
- l'anhydride 4,4'-oxydiphthalique, noté ODPA, de formule :



- le 4,4'-(4,4'-isopropylidène diphénoxy)bis(anhydride phthalique) ou dianhydride de l'Ultem (car ce monomère est utilisé pour la synthèse du polyimide de General Electric), noté UltemDA, de formule :

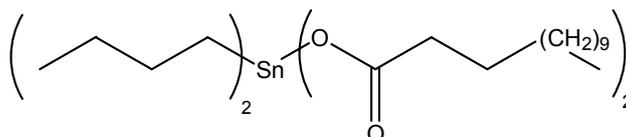


- le 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate), noté MDI, de formule :



Plutôt que de procéder à la réticulation sous courant d'azote comme décrit dans le brevet précédent ([30]), nous avons préféré, pour des raisons pratiques, opérer sous vide.

Dans le cas de l'utilisation du MDI, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur. Nous avons choisi pour notre étude le dilaurate dibutyl étain de formule :



Il est alors possible d'effectuer la réaction de réticulation avec le MDI à température ambiante.

L'efficacité de la réticulation a été vérifiée par un test de la solubilité dans l'acétone, bon solvant de l'acétate de cellulose et des copolymères étudiés. Puis, une petite partie des membranes réticulées a été immergée dans le mélange azéotrope DMC/MeOH pendant une nuit et sa tenue mécanique vérifiée. Les résultats sont résumés dans le tableau 3-12 suivant :

Tableau 3-12 – Résultats des essais de réticulation de l'acétate de cellulose

N°	Réticulant	Rapport CA/R	Catalyseur	Chauffage	Réticulée	Coloration	Tenue
R1	ODPA	5/2	Non	150°C 2h	Oui	Non	OK
R2	ODPA	5/1	Non	150°C 2h	Oui	Non	Gonflée
R3	ODPA	10/1	Non	150°C 2h	Oui	Non	Aucune
R4	UltemDA	5/2	Non	150°C 2h	Oui	Brune + taches blanches	OK
R5	UltemDA	5/1	Non	150°C 2h	Oui	Brune + taches blanches	OK
R6	UltemDA	10/1	Non	150°C 2h	Oui	Non	OK
R7	UltemDA	20/1	Non	150°C 2h	Oui	Non	OK
R8	MDI	10/1	1 goutte	150°C 1h	Oui	Brune	OK
R9	MDI	10/1	1 goutte	Non	Oui	Brune	OK
R10	MDI	20/1	2 gouttes	Non	Non	Brune	nd

nd : non déterminé, R : réticulant, catalyseur : dilaurate dibutyl étain à 1% en masse dans la butanone
Le rapport CA/R est un rapport massique.

Pour chaque réticulant, les meilleures conditions testées sont donc les suivantes :

- ODPA : ratio massique CA/réticulant de 5/2 avec un traitement thermique à 150°C pendant deux heures
- UltemDA : ratio massique CA/réticulant de 20/1 avec un traitement thermique à 150°C pendant deux heures
- MDI : ratio massique CA/réticulant de 10/1 avec une goutte de catalyseur dilaurate dibutyl étain

L'utilisation de MDI permettrait de s'affranchir du traitement thermique sous vide mais avec l'UltemDA, une plus faible quantité de réticulant est ajoutée. De ces deux agents de réticulation, nous avons donc choisi d'utiliser l'UltemDA pour limiter la modification de composition chimique des copolymères greffés due à la réticulation.

Les premières conditions réactionnelles retenues pour la réticulation de l'acétate de cellulose et des copolymères pour l'étude de leurs propriétés perméatives dans le mélange azéotrope DMC/MeOH sont donc : ratio massique CA/UltemDA valant 20/1 et traitement thermique sous vide de la membrane à 150°C pendant deux heures. Mais lors des essais sur des membranes d'acétate de cellulose de plus grande taille, il s'est avéré qu'une partie du polymère était toujours extrait par le mélange azéotrope DMC/MeOH. Nous avons donc dû optimiser les conditions de réticulation. Les différents essais effectués sont rassemblés dans le tableau 3-13 suivant :

Tableau 3-13 – Membranes de CA réticulées : bilan après sorption pendant 70 heures dans le mélange azéotrope DMC/MeOH à 30°C

Essai	CA/UltemDA en masse	Produit extrait (% massique)	Polymère extrait (% massique)
SR1	100/0	13	13
SR2	20/1	13	nd
SR3	20/1*	8	7
SR4a	10/1 *	4	1,9
SR4b	10/1 ^{*,i}	4	2,2
SR5	100/15 ^{*,i}	4	1,4
SR6	10/1 ^{*,i}	3	1,6

* : chauffage entre deux grilles métalliques, i : isolement de l'étuve pour des températures supérieures à 120-130°C, nd : non déterminé, produit : CA+UltemDA

Les résultats de l'essai SR2 sont étonnants car il n'y a pas de diminution de la quantité de polymère extrait par rapport à l'acétate de cellulose non réticulé. Nous avons donc supposé qu'il y avait une mauvaise conduction de la chaleur au niveau de la membrane lors de la réticulation à haute température et avons décidé de refaire le même essai en réticulant la membrane placée entre deux plaques métalliques maillées. Ceci est concluant car la quantité de produit extrait est abaissée à 8%. Mais cette dernière est encore trop importante, pour cet essai où le réticulant est en défaut par rapport aux sites hydroxyle à réticuler. Nous avons donc décidé donc d'augmenter la quantité de réticulant avec l'essai SR4. La quantité de produit extrait est ainsi diminuée de moitié par rapport à l'essai SR3.

Lors du premier essai de sorption SR4a, la membrane après réticulation avait une couleur orangée. Après les 70 heures d'immersion dans le mélange azéotrope, ce dernier initialement incolore était devenu orangé alors que la membrane s'était légèrement décolorée. Nous pensions que ceci pourrait être dû à une entrée d'oxygène dans l'étuve qui conduirait à une dégradation oxydante. Pour palier ce problème, nous avons répété l'essai en isolant l'étuve au-delà de 120-130°C, SR4b, et la coloration est devenue beaucoup moins intense. Mais la différence de coloration par le changement du mode opératoire de la membrane n'a pas changé la quantité de produit extrait.

Enfin, pour tenter de ne plus extraire de polymère nous avons encore augmenté la proportion de réticulant ajouté au CA par l'essai SR5. Mais, dans ce cas, la fraction de polymère extrait reste inchangée par rapport à l'essai SR4, ce qui est a priori anormal puisque le réticulant est toujours en défaut par rapport au nombre de sites hydroxyle pouvant réagir par estérification. Mais l'UltemDA commercial d'Aldrich employé est donné à une pureté de 97%. Ceci concorde avec les résultats des essais SR4 et SR5 et pourrait être une explication plausible. En effet, 3% d'UltemDA partiellement hydrolysé (=impuretés dans le produit commercial) seraient responsables du fait que l'on obtienne pas une parfaite réticulation du CA car ces impuretés réagissent alors comme des composés monofonctionnels et non difonctionnels comme ce qui est requis pour la réaction de réticulation.

Les essais SR4 et SR5 montrent également qu'un maximum de sites réticulés est atteint quand le ratio massique CA/UltemDA est supérieur à 10/1.

Pour approfondir l'analyse de ces premiers résultats, il est intéressant de connaître la nature du polymère extrait par le mélange azéotrope DMC/MeOH pendant les tests de sorption. Pour ce faire, nous l'avons analysé par RMN ¹H dans l'acétone deutériée et comparé aux spectres de l'UltemDA du mélange CA/UltemDA dans le même solvant. Ces spectres RMN sont fournis en figures 3-7, 3-8 et 3-9. Les attributions des différents signaux ont été réalisées à l'aide des simulations de spectres RMN des logiciels Chem Draw Ultra et ACD Labs (HNMR Predictor).

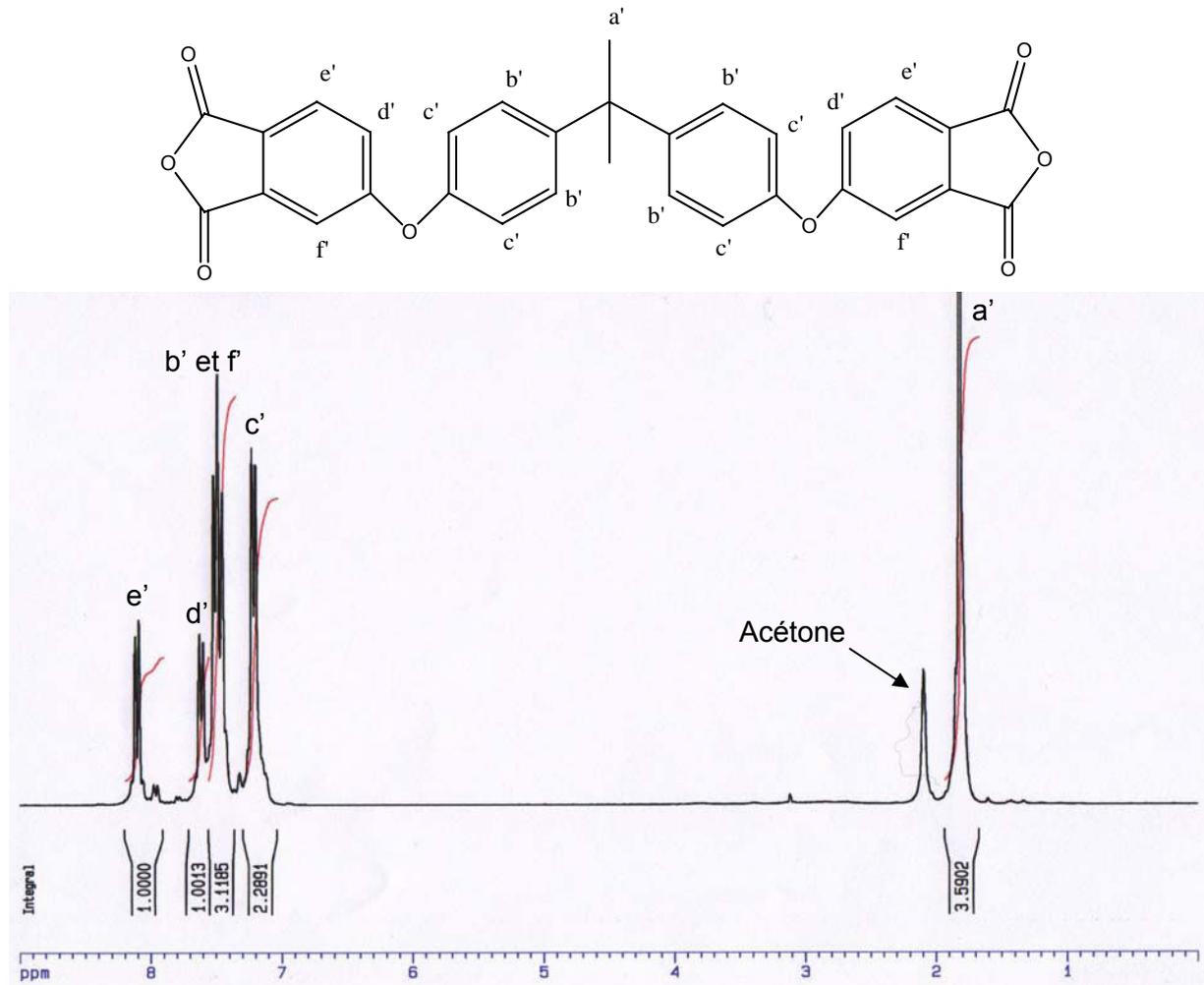


Figure 3-7 – Spectre ^1H RMN dans l'acétone deutérié de l'UltemDA

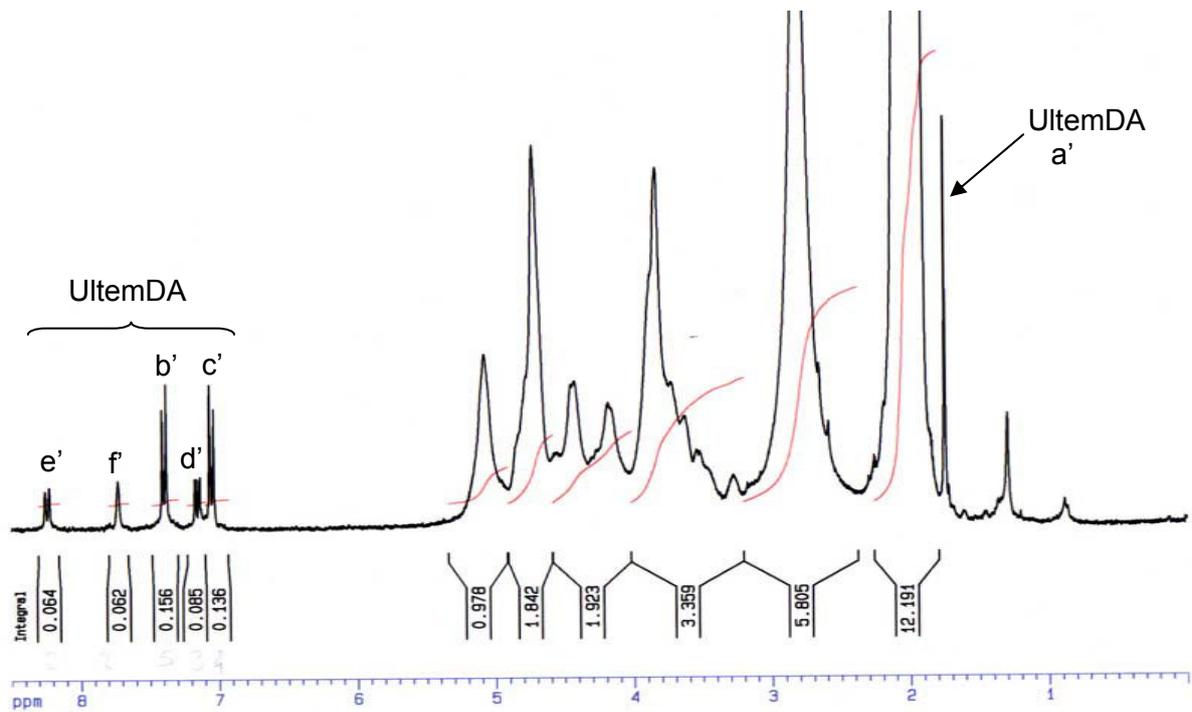


Figure 3-8 – Spectre ^1H RMN dans l'acétone deutérié du mélange CA/UltemDA

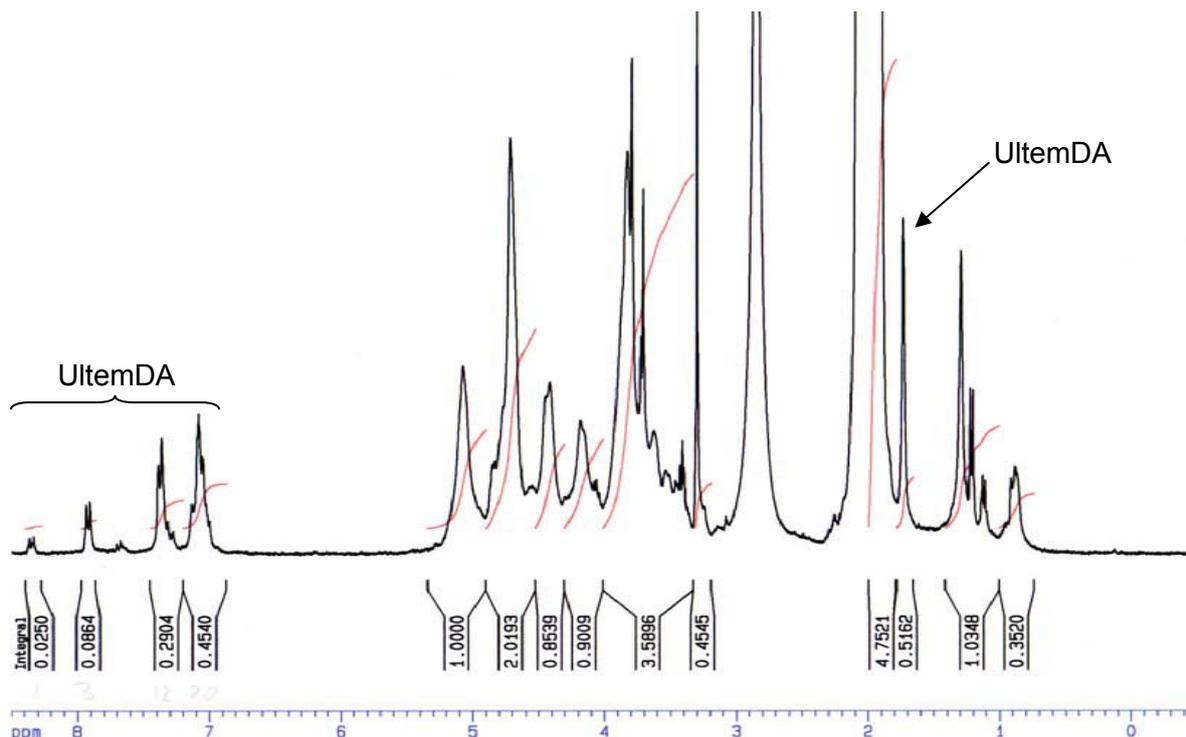


Figure 3-9 – Spectre RMN ¹H dans l’acétone deutérié du polymère extrait après 70 heures d’immersion dans le mélange azéotrope DMC/MeOH

Les signaux correspondant aux protons aromatiques entre 7 et 8,5 ppm ont un déplacement chimique qui a changé entre les spectres du mélange CA/UltemDA et celui du produit extrait. Ceci signifie que l’environnement de ces protons est différent donc que la fonction chimique a changée et que l’UltemDA a réagi avec le CA de façon partielle sinon le polymère serait réticulé et non extrait.

Il est par ailleurs possible à partir de ces spectres de déterminer la composition du polymère extrait, c’est-à-dire la fraction massique de CA ainsi que celle du réticulant. Pour ce faire, on ne prend en compte que deux pics :

- à 1,74 ppm d’aire A_R correspondant aux six protons méthyle de l’UltemDA
- à 4,85 ppm d’aire A_C correspondant à un proton du cycle cellulosique du CA

$$\text{Ainsi, on a } \frac{A_R}{A_C} = \frac{6 \times n_{\text{UltemDA}}}{n_{\text{CA}}} \text{ et } \omega_{\text{CA}} = \frac{m_{\text{CA}}}{m_{\text{CA}} + m_{\text{UltemDA}}} = \frac{n_{\text{CA}} \times M_{\text{CA}}}{n_{\text{CA}} \times M_{\text{CA}} + n_{\text{UltemDA}} \times M_{\text{UltemDA}}}$$

$$\text{Soit } \omega_{\text{CA}} = \frac{M_{\text{CA}}}{M_{\text{CA}} + \frac{n_{\text{UltemDA}}}{n_{\text{CA}}} \times M_{\text{UltemDA}}} = \frac{M_{\text{CA}}}{M_{\text{CA}} + \frac{A_R}{6A_C} \times M_{\text{UltemDA}}}$$

avec $M_{\text{CA}}=265,74$ g/mol et $M_{\text{UltemDA}}=520,49$ g/mol

Le tableau 3-13 fait apparaître logiquement que plus on ajoute d’UltemDA initialement pour la réticulation plus il y a de réticulant ayant partiellement réagi avec le polymère extrait. Pour éviter le problème rencontré, il faut donc idéalement en supprimer la cause en purifiant l’UltemDA. Les protocoles trouvés dans la littérature sont lourds et parfois la purification n’est pas complète ([31-34]). La purification par chauffage une nuit à 140°C sous vide selon le mode opératoire décrit par Facinelli et al. ([31]), essai SR6 du tableau 3-13, ne permet que d’abaisser légèrement la quantité de produit extrait.

Finalement, le mode opératoire retenu pour la réticulation est d'opérer sous vide à 150°C pendant 2 heures, d'isoler l'étuve de la rampe à vide quand la température atteint 120°C et de placer la membrane à réticuler entre deux grilles métalliques afin de favoriser la conduction thermique. Dans ces conditions, le pourcentage massique de polymère extrait après 70 heures d'immersion dans le mélange azéotropique DMC/MeOH à 30°C est très faible (de l'ordre de 1%), ce que nous avons toléré pour la détermination des propriétés permselectives.

4.4. Propriétés permselectives des copolymères greffés réticulés

Dans un premier temps, nous avons évalué les propriétés de sorption des copolymères greffés réticulés à 30°C pour des membranes d'épaisseur moyenne voisine de 80µm (tableau 3-14).

Tableau 3-14 - Résultats des tests de sorption à 30°C pour le mélange azéotropique DMC/MeOH avec les 2 familles de copolymères greffés réticulés

<i>Polymère réticulé</i>	<i>e (µm)</i>	<i>Durée de mise à l'équilibre (h)</i>	<i>G</i>	<i>Produit extrait* (% massique)</i>	<i>Polymère extrait* (% massique)</i>
CA	83	32 h	67%	3	1,6
Copolymères avec TS=0,021					
25% de greffons	79	30 h	64%	1,1	0,4
Copolymères avec TS=0,115					
40% de greffons	85	32 h	68%	1,1	0,3
48% de greffons	85	39 h	74%	1,1	0,6

e : épaisseur moyenne de la membrane, G : gonflement à l'équilibre, produit : polymère+UltemDA, * : après 70 heures d'immersion dans le mélange azéotropique

Il apparaît donc que les durées d'atteinte de l'équilibre sont proches pour les polymères testés et comprises entre 30 et 40 heures. Elles sont donc plus importantes que pour les polymères non réticulés à cause des réductions de la mobilité des chaînes polymères et du volume libre induits par la réticulation. Pour ces mêmes raisons, les valeurs de gonflement ont beaucoup diminué. Le gonflement est abaissé seulement de 10 points pour l'acétate de cellulose mais divisé par plus de 5 pour le copolymère avec 40% en masse de greffons courts, copolymère qui avait conduit à la valeur de gonflement la plus élevée pour l'ensemble des copolymères greffés non réticulés. La réticulation a donc un effet très positif sur la réduction du niveau de sorption.

On remarque également que les valeurs de gonflement des membranes réticulées d'acétate de cellulose et des copolymères greffés ayant moins de 40% de greffons sont presque identiques et proches de 70%. Cependant, ces valeurs sont toujours supérieures aux valeurs d'autres membranes testées pour ce mélange dans la littérature, qui sont au maximum de 45%.

Après 70 heures d'immersion dans le mélange azéotropique DMC/MeOH, la quantité de produit (polymère et UltemDA) extrait est très faible (de l'ordre de 1%) et identique pour tous les copolymères greffés. Pour ces derniers, elle est environ 3 fois inférieure à celle de l'acétate de cellulose. Ce résultat étonnant peut être dû au fait que les copolymères possèdent moins de fonctions hydroxyle et donc une plus grande partie d'entre eux réagit avec l'UltemDA pour former le réseau. Une autre possibilité est que le réseau formé par l'UltemDA emprisonne les greffons, rigidifie la membrane et limite l'extraction des copolymères.

Ces mesures de sorption ont été effectuées avec les membranes servant en pervaporation et préalablement aux mesures de pervaporation à 30°C utilisant des membranes déjà gonflées afin de limiter les problèmes de tenue mécanique des matériaux dans ces conditions. Les résultats de pervaporation sont consignés dans le tableau 3-15 suivant :

Tableau 3-15 - Résultats des tests de pervaporation à 30°C pour le mélange azéotrope DMC/MeOH pour l'acétate de cellulose et un copolymère greffé

Polymère réticulé	e (µm)	J (kg/m ² /h)	J _{5µm} (kg/m ² /h)	C'
CA	64	0,649	8,30	0,74
CA	83	0,462	7,68	0,73
CA	105	0,378	7,94	0,74
48% de greffons courts	107	0,680	14,55	0,72

e : épaisseur de la membrane, C' : fraction massique de méthanol dans le pervaporat

Le flux de pervaporat pour la membrane d'acétate de cellulose réticulée d'épaisseur 64µm étant très important, nous avons décidé d'augmenter l'épaisseur de la membrane pour abaisser le flux, ce qui est bien observé par les résultats du tableau 3-15. Pour vérifier que les membranes denses réticulées d'acétate de cellulose n'ont aucun défaut, nous avons tracé l'évolution du flux de pervaporat avec l'inverse de l'épaisseur de la membrane en figure 3-10 suivante.

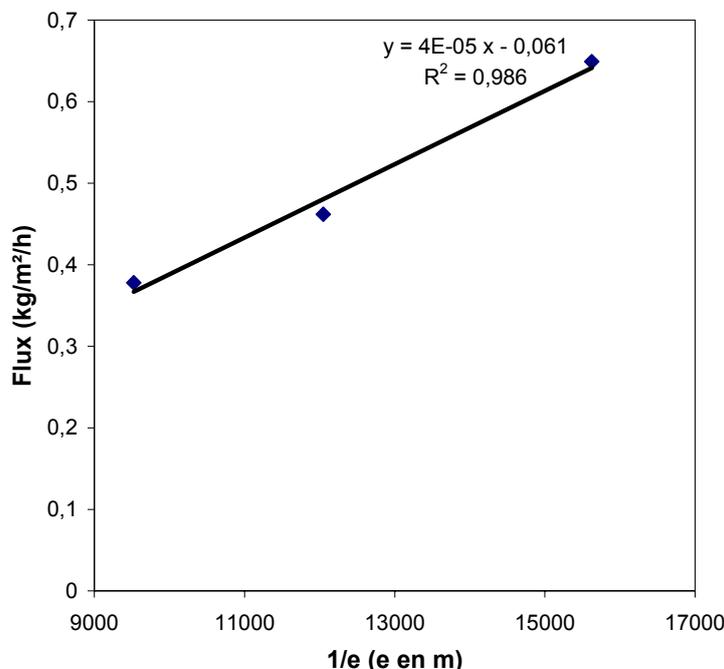


Figure 3-10 - Flux de pervaporat en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la membrane d'acétate de cellulose réticulée pour le mélange azéotrope DMC/MeOH à 30°C

Cette évolution est, comme nous l'attendions, linéaire. Les membranes réticulées n'ont donc pas de défaut et sont apparemment bien denses en termes de perméabilité. Ceci est également confirmé par le fait qu'en modifiant l'épaisseur de la membrane d'acétate de cellulose réticulée, le flux normé ne varie que très peu (il n'y a que 6% d'écart relatif maximum entre la moyenne des trois valeurs et les valeurs de flux) et la sélectivité ne varie pas. Le flux normé est près de 4 fois plus important que ceux obtenus dans la littérature pour cette séparation mais la sélectivité est très inférieure.

Dans le cas des copolymères greffés, une seule membrane réticulée a pu finalement être testée avec 48% en masse de greffons courts. En effet, toutes les autres membranes se sont déchirées lors de la mise sous vide en contact avec le mélange azéotrope. Dans un autre essai, une membrane sèche a été mise dans la cellule et le vide établi dans le

montage mais lors de la mise en contact du mélange azéotropique, elle s'est également déchirée. Ainsi, **la grande rigidité et le fort gonflement des membranes réticulées de copolymères greffés conduisent généralement à leur rupture sous contrainte.**

Le seul résultat obtenu avec un copolymère greffé montre cependant que la présence de 48% en masse de greffons courts poly(MDEGMA) dans le copolymère double le flux normé tout n'en abaissant la fraction massique de méthanol pervaporé que de 2 points.

Dans tous les cas, la fraction massique de méthanol pervaporé est très proche de celle du mélange azéotropique à séparer. **Les copolymères et l'acétate de cellulose précurseur réticulés permettent juste de « casser » l'azéotrope DMC/MeOH**, ce qui serait suffisant pour un procédé hybride distillation/pervaporation ([24]). Cependant, la faible tenue mécanique des membranes de copolymères greffés ne permet pas d'envisager leur utilisation industrielle pour cette séparation.

5. Conclusion

Les copolymères greffés, dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 2, ont été testés sous forme de membranes denses pour la séparation par pervaporation de deux mélanges azéotropiques de type aprotique/protique : ETBE/EtOH (80/20 % en masse) et DMC/MeOH (30/70 % en masse), avec l'objectif d'extraire sélectivement le composé protique.

Dans un premier temps, nous avons exploré les propriétés de sorption et de perméabilité des membranes pour **le mélange azéotropique ETBE/EtOH** qui est un mélange aprotique/protique de référence très largement étudié dans notre laboratoire.

D'un point de vue fondamental, les évolutions de ces propriétés avec l'augmentation de la fraction massique de greffons dans le copolymère sont récapitulées dans le tableau 3-16 suivant :

Tableau 3-16 – Evolution des propriétés permselectives des copolymères greffés pour le mélange azéotropique ETBE/EtOH

Architecture	Augmentation de la fraction massique de greffons			
	Sorption à 30°C		Pervaporation à 50°C	
	G	C _s	J _{5μm}	C'
Peu de greffons longs	↑	↓	↑ tendance exponentielle	↓
Nombreux greffons courts	↑	↓ linéaire	↑ linéaire	↓ linéaire

G : gonflement ; C_s : fraction massique d'éthanol sorbé ; C' : fraction massique d'éthanol dans le pervaporat ; J_{5μm} : flux de pervaporat rapporté à une épaisseur de membrane de 5 μm

Le tableau 3-16 montre clairement que les comportements de ces copolymères diffèrent selon qu'ils impliquent des greffons longs ou courts, et donc selon leur architecture. Ainsi, les copolymères avec de nombreux greffons courts montrent des évolutions linéaires des propriétés liées à la perméabilité, alors que les copolymères avec peu de greffons longs présentent des évolutions plus complexes. Dans ce dernier cas, le flux augmente avec la fraction massique de greffons selon une tendance exponentielle et la sélectivité chute de manière beaucoup plus prononcée.

L'étude de la microstructure de ces matériaux (chapitre 2) nous a révélé que tous les copolymères présentent une séparation de phases mais que celle-ci est beaucoup plus importante pour les copolymères avec des greffons longs. D'un point de vue de la perméabilité, les copolymères avec des greffons courts se comportent néanmoins comme

des matériaux homogènes dont les propriétés varient linéairement avec la fraction massique en greffons. En revanche, les copolymères avec des greffons longs présentent un comportement en perméabilité qui est généralement attribué à des matériaux ségrévés associant une matrice rigide très peu perméable à des domaines très perméables au dessus de leur seuil de percolation. Ces observations sont en bon accord avec une séparation de phases beaucoup plus importante pour ces copolymères.

D'un point de vue plus appliqué, tous les copolymères greffés étudiés permettent une très forte augmentation du flux par rapport à l'acétate de cellulose précurseur avec un impact très faible sur la sélectivité très élevée de cet ester cellulosique. Par ailleurs, la diffusion joue un rôle très prépondérant en facilitant le transfert sélectif de l'éthanol à extraire et les productivités les plus élevées sont obtenues pour les copolymères avec peu de greffons longs. De manière générale, les matériaux obtenus dans le cadre de cette thèse présentent des **performances très élevées**, qui les placent **parmi les meilleurs candidats décrits dans la littérature pour la purification de l'ETBE par pervaporation**.

Dans le cas du **mélange azéotropique DMC/MeOH**, les tests de sorption quantitatifs ont montré une **extraction partielle** des copolymères greffés dans ce mélange, ce qui nous a conduits à développer une méthode de **réticulation des membranes**. La méthode mise au point de réticulation avec le dianhydride de l'Ultem (UltemDA – Aldrich 97%) a permis de limiter cette extraction à seulement 1% de polymère sans toutefois pouvoir totalement l'inhiber. Une purification soignée de l'UltemDA pourrait sans doute permettre d'améliorer encore la réticulation.

Les membranes réticulées présentent un gonflement d'environ 70%, plus important que ceux ($\approx 45\%$) des très rares matériaux décrits dans la littérature pour cette séparation. Ce fort gonflement varie peu avec la fraction massique de greffons et, combiné à une grande rigidité, il conduit à une **mauvaise tenue mécanique** de ces matériaux dans le mélange DMC/MeOH.

Par conséquent, une seule mesure de pervaporation a finalement été possible avec le copolymère comportant 48% en masse de greffons courts, unique mesure qui a eu cependant le mérite de nous permettre une première comparaison avec les propriétés de perméabilité de l'acétate de cellulose précurseur. Comme dans le cas du mélange azéotropique ETBE/EtOH, le flux augmente avec l'introduction de greffons, la sélectivité diminuant peu mais, pour le nouveau mélange, elle reste très proche de la composition azéotropique. L'acétate de cellulose ainsi que l'unique copolymère greffé testé permettent uniquement de franchir la limitation thermodynamique imposée par l'azéotrope DMC/MeOH, et donc de « casser » l'azéotrope ce qui est a priori suffisant pour un procédé hydride distillation pervaporation.

Ces résultats montrent la **difficulté particulière** imposée par le **mélange azéotropique DMC/MeOH**. Pour ce nouveau mélange, l'association d'une très forte teneur en alcool (70%) à un composé au fort pouvoir solvatant (le DMC) conduit à des propriétés très différentes de celles observées jusqu'à présent pour les mélanges de type aprotique/protique les plus étudiés dans la littérature (MTBE/MeOH et ETBE/EtOH). Les publications sur cette nouvelle séparation sont par ailleurs très peu nombreuses et sont pour la plupart parues au cours de ce travail de thèse. On peut remarquer également que ces publications présentent majoritairement des résultats obtenus avec des **membranes réticulées** pour améliorer leur stabilité, mettant également en exergue les difficultés liées à ce mélange particulier.

6. Références

- 1 - Clément, R., Jonquières, A. **Pervaporation**. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés*, 2001, p.J 2 820-1 à 15
- 2 - Kober, P. A. **Pervaporation, perstillation and percrystallization**. *Journal of American Chemical Society*, 1917, 39, p.944-948
- 3 - Néel, J. **Pervaporation**. *Tec & Doc-Lavoisier*, 1997, 383.
- 4 - Wijmans, J. G., Baker, R. W. **The solution-diffusion model : a review**. *Journal of Membrane Science*, 1995, 107 (1-2), p.1-21
- 5 - Billard, P., Nguyen, Q. T., Leger, C., Clément, R. **Diffusion of organic compounds through chemically asymmetric membranes made of semi-interpenetrating polymer networks**. *Separation and Purification Technology*, 1998, 14 (1-3), p.221-232
- 6 - Jonquières, A., Roizard, D., Lochon, P. **Polymer design for pervaporation membranes : influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureaimides) on their pervaporation features**. *Journal of Membrane Science*, 1996, 118, p.73-84
- 7 - Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P. **New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers : influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation**. *European Polymer Journal*, 2005, 41, p.783-795
- 8 - Nguyen, Q.-T., Leger, C., Billard, P., Lochon, P. **Novel membranes made from a semi-interpenetrating polymer network for ethanol-ETBE separation by pervaporation**. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8 (8), p.487-495
- 9 - Nguyen, Q.-T., Clément, R., Noezar, I., Lochon, P. **Performances of poly(vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blend membranes in the pervaporation of ethanol-ethyl tert-butyl ether mixtures. Simplified model for flux prediction**. *Separation and Purification Technology*, 1998, 13 (3), p.237-245
- 10 - Lipnizki, F., Field, R. W., Po-Kiong, T. **Pervaporation-based hybrid process design, applications and economics**. *Journal of Membrane Science*, 1999, 153, p.183-210
- 11 - Luo, G. S., Niang, M., Schaetzel, P. **Sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures through a blended membrane**. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66 (9), p.1631-1638
- 12 - Luo, G. S., Niang, M., Schaetzel, P. **Pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures with a blended membrane**. *Journal of Membrane Science*, 1997, 125 (2), p.237-244
- 13 - Luo, G. S., Niang, M., Schaetzel, P. **A high performance membrane for sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures**. *Separation Science and Technology*, 1999, 34 (3), p.391-401
- 14 - Luo, G., Niang, M., Schaetzel, P. **Development of Cellulose Acetate Propionate Membrane for Separation of Ethanol and Ethyl tert-Butyl Ether Mixtures**. *Separation Science and Technology*, 1997, 32 (6), p.1143-1156
- 15 - Awkal, M., Jonquières, A., Fabre, O., Clément, R., Lochon, P. **In situ desorption in a 1H NMR tube: A simple method for determining membrane sorption selectivity**. *Journal of Membrane Science*, 2006, 286 (1+2), p.3-6
- 16 - Cao, S., Shi, Y., Chen, G. **Influence of acetylation degree of cellulose acetate on pervaporation properties for methanol/methyl tert-butyl ether mixture**. *Journal of Membrane Science*, 2000, 165 (1), p.89-97
- 17 - Tabe-Mohammadi, A., Villaluenga, J. P. G., Kim, H. J., Chan, T., Rauw, V. **Effects of polymer solvents on the performance of cellulose acetate membranes in methanol/methyl tertiary butyl ether separation**. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82 (12), p.2882-2895
- 18 - Yang, J. S., Kim, H. J., Jo, W. H., Kan, Y. S. **Analysis of pervaporation of methanol-MTBE mixtures through cellulose acetate and cellulose triacetate membranes**. *Polymer*, 1998, 39 (6-7), p.1381-1385
- 19 - Cai, B., Zhou, Y., Hu, J., Zhu, L., Wu, C., Gao, C. **Solvent treatment of CTA hollow fiber membrane and its pervaporation performance for organic/organic mixture**. *Desalination*, 2003, 151 (2), p.117-121
- 20 - Cao, S., Shi, Y., Chen, G. **Permeation behavior in cellulose triacetate dense membrane during pervaporation separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixture**. *Polymer International*, 2000, 49 (2), p.209-215
- 21 - Niang, M., Luo, G. **A triacetate cellulose membrane for the separation of methyl tert-butyl ether/methanol mixtures by pervaporation**. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24 (3), p.427-435

- 22 - Bayer. **Process for separating off alkanols, mixtures of alkanols and water or water itself from oxygen-containing organic compounds of higher carbon number.** Nickel, A., Arlt, W., Janisch, I., Wagner, P., Klausener, A., *US Patent 5,360,923*, 1994
- 23 - Texaco. **Separation of organic liquids.** Pasternak, M., Bartels, C. R., Reale, J., *US Patent 4,798,674*, 1989
- 24 - Rautenbach, R., Vier, J. **Design and analysis of combined distillation/pervaporation processes.** *Proceedings of Seventh International Conference of Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 7th*, Reno, Nevada, 1995, p.70-85
- 25 - Won, W., Feng, X., Lawless, D. **Pervaporation with chitosan membranes : separation of dimethylcarbonate/methanol/water mixtures.** *Journal of Membrane Science*, 2002, 209, p.493-508
- 26 - Won, W., Feng, X., Lawless, D. **Separation of dimethylcarbonate/methanol/water mixtures by pervaporation using crosslinked chitosan membranes.** *Separation and Purification Technology*, 2003, 31, p.129-140
- 27 - Chen, J. H., Liu Qing, L., Fang, J., Zhu Ai, M., Zhang Qiu, G. **Composite hybrid membrane of chitosan-silica in pervaporation separation of MeOH/DMC mixtures.** *Journal of colloid and interface science*, 2007, 316 (2), p.580-8
- 28 - Liu, B., Cao, Y., Wang, T., Yuan, Q. **Preparation of novel ZSM-5 zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures.** *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106 (3), p.2117-2125
- 29 - Wang, L., Li, J., Lin, Y., Chen, C. **Separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation with poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) blend membranes.** *Journal of Membrane Science*, 2007, 305 (1+2), p.238-246
- 30 - Sharp Corp., Japan. **Moisture sensors incorporating crosslinked cellulose acetate.** Sugihara, T., Hijikigawa, M., *US 4889561*, 1989
- 31 - Facinelli, J. V., Gardner, S. L., Dong, L., Sensenich, C. L., Davis, R. M., Riffle, J. S. **Controlled Molecular Weight Polyimides from Poly(amic acid) Salt Precursors.** *Macromolecules*, 1996, 29 (23), p.7342-7350
- 32 - General Electric Company. **Method of purifying dianhydrides.** Pressman, E. J., Kloppenburg, L. M., Whitney, J. M., Namjoshi, A., Oulman, S. T., *US Patent 2006135791*, 2006
- 33 - Sek, D., Schab-Balcerzak, E., Grabiec, E., Volozhin, A., Chamenko, T. **New semiladder polymers: III. Synthesis and properties of new poly(etherimidazopyrrolone)s.** *Polymer*, 1999, 41 (1), p.49-56
- 34 - Yoon, C.-B., Shim, H.-K. **Facile synthesis of new NLO-functionalized polyimides via Mitsunobu reaction.** *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9 (10), p.2339-2344

Chapitre 4 :

Partie expérimentale

1. Méthodes d'analyse, de caractérisation et d'étude de propriétés

1.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des macroamorceurs est réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison pour déterminer la fraction massique de brome. Pour cette caractérisation, seul une dizaine de milligrammes de produit est nécessaire. Le prélèvement des macroamorceurs séchés sous vide à 60°C pendant plusieurs heures dans une ampoule, scellée avant l'envoi, est réalisé sous atmosphère inerte. Après combustion en fiole de Schöniger, le dosage de la quantité de brome est réalisé par argentopotentiométrie. La valeur ainsi obtenue a une précision de 1% relatif.

1.2. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres sont réalisés à partir de solutions homogènes : dans la pyridine deutériée ($\geq 99,5\%$, euriso top) pour les copolymères ou le chloroforme deutérié ($\geq 99,5\%$, euriso top) dans d'autres cas et plus rarement l'acétone deutérié ($\geq 99,8\%$, euriso top). Pour la RMN ^1H , ces solutions contiennent environ 15 mg de produit dans 0,5 mL de solvant deutérié et pour la RMN ^{13}C , ces solutions contiennent 50 mg de produit dans le même volume de solvant. Les spectres sont enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300,13 MHz pour les spectres protons et 75,47 MHz pour les spectres ^{13}C .

Les spectres sont traités par le logiciel XWINNMR 3.0. Les déplacements chimiques sont mesurés en prenant comme référence le déplacement chimique du pic central du solvant deutérié utilisé, qui est une valeur tabulée (par exemple 7,27 ppm pour le chloroforme deutérié).

1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouge de films de polymères d'épaisseur moyenne 200 microns sont enregistrés en transmission avec un spectromètre Brüker Tensor 27 équipé d'un montage de micro-réflexion totale atténuée (ATR) par 64 scans entre 600cm^{-1} et 4000cm^{-1} . Le traitement de ces spectres est réalisé avec le logiciel OPUS 4.0.

1.4. Dosage de la quantité de cuivre résiduel dans les copolymères

Ces analyses ont été réalisées par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux à Nancy. Les échantillons de copolymères sont calcinés à 530°C puis le résidu est mis en solution par attaque acide avec un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique. La quantité de cuivre est ensuite déterminée par absorption atomique.

1.5. Tests de solubilité

Les tests de solubilité sont réalisés avec 200 mg de polymère dans 2 mL de solvant. Dans le cas des membranes réticulées, ils consistent à immerger un morceau de membrane carré de côté 8 mm dans environ 1 mL de solvant.

1.6. Chromatographie d'exclusion stérique

Le dispositif Waters utilisé est constitué d'une pompe qui régule le débit de l'éluant, la diméthylformamide, qui circule dans le système à raison de 1mL/min. Ensuite suivent une précolonne et une colonne Styragel, garnies de billes de polystyrène réticulé par du divinylbenzène, contenues dans un four thermostaté à 50°C. Puis à la sortie de la colonne est installé un détecteur réfractométrique thermostaté à 40°C, qui est relié à un ordinateur où les acquisitions et le traitement des données sont effectués à l'aide du logiciel Millennium 32.

10 mg de polymère à analyser sont dissous dans 1 mL de DMF puis filtrés à l'aide de filtres prémontés Alltech de diamètres de pores 0,2 µm. 20 µL de cette solution sont injectés dans la colonne pour analyse.

L'analyse de quelques échantillons par un autre dispositif de chromatographie d'exclusion stérique équipé d'un détecteur Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS, MiniDawn Wyatt Technology) permettant de déterminer la valeur du $\frac{dn}{dc}$ égale à 0,087 et d'accéder à la masse molaire moyenne réelle de l'échantillon. Ces résultats ont permis de montrer que l'étalonnage poly(méthacrylate d'éthyle) était plus adéquat que les étalonnages polystyrène et poly(4-vinylpyrrolidone).

La colonne Styragel est donc étalonnée à l'aide de standards poly(méthacrylate d'éthyle) dans la gamme des masses molaires moyennes en nombre allant de 1650 g/mol à 139 000 g/mol.

1.7. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC)

Les mesures sont effectuées avec 5mg de films de polymères d'une épaisseur moyenne d'environ 60µm à une vitesse de chauffage ou de refroidissement de 10°C/min avec un appareil Perkin Elmer DSC 7 balayé par de l'azote.

1.8. Analyse par diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS)

Les mesures sont effectuées avec des films de polymères d'une épaisseur moyenne d'environ 60µm à température ambiante avec un rayonnement synchrotron d'énergie incidente de 16 keV à l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (European Synchrotron Radiation Facility ou ESRF) à Grenoble sur la ligne BM2-D2AM.

1.9. Spectroscopie diélectrique

Les mesures de perméabilité diélectrique complexe sont réalisées avec des films de polymères d'une épaisseur moyenne d'environ 60µm avec un spectromètre analyseur alpha Novocontrol relié à l'échantillon par un convertisseur diélectrique de large bande (BDC, Novocontrol). La température de mesure est mesurée et contrôlée par l'unité Novocontrol Quatro. Les enregistrements sont réalisés sur sept décades de fréquences allant de 10⁻¹ à 10⁶ Hz.

2. Synthèse par ATRP des homopolymères poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate), des copolymères greffés acétate de cellulose-g-poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate) et leur caractérisation

2.1. Réactifs et solvants utilisés

Les différents réactifs et solvants utilisés pour les synthèses réalisées durant la thèse sont consignés dans le tableau 4-1 suivant.

Avant toute utilisation, l'acétate de cellulose est dissous dans la butanone à une concentration de 0,1g/mL, précipité dans un large d'excès d'éthanol absolu et séché sous vide à 60°C pendant cinq jours. Le solide est stocké dans un flacon étanche dans un bocal fermé contenant de la soude.

Le bromure de 2-bromo isobutyryle est purifié par distillation fractionnée sous vide à 70°C et conservé dans un récipient contenant de la soude. La TEA est distillée sur hydroxyde de potassium à pression atmosphérique à 120°C et est conservé sur tamis moléculaire 4Å. Le THF est distillé sur sodium à pression atmosphérique en présence de benzoquinone à 80°C et est conservé dans une bouteille ambrée à l'abri de la lumière sous atmosphère d'Argon et sur tamis. Le MDEGMA est distillé sur paroi froide sous pression réduite à 70°C et est conservé au congélateur (-20°C).

Les autres produits sont utilisés sans purification préalable.

Tableau 4-1- Réactifs et solvants utilisés pour les synthèses

Nom	Abréviation	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté/Autre caractéristique	Etat physique
Acétate de cellulose	CA	M _n =52000	Fluka	40% en masse d'acétyle	solide blanc
Acétone		58,08	Magasin de chimie Université Henri Poincaré		liquide incolore
Anhydride propanoïque		130,14	Aldrich	99+%	liquide incolore
Bromure de 2-bromo isobutyryle	BriBuBr	229,90	Alfa Aesar	98%	liquide jaune
2-butanone	MEK	72,11	Labosi		liquide jaunâtre
Chloroforme		119,38	Carlo erba		liquide incolore
Chlorure de cuivre (I)		99,00	Acros	99,99%	solide vert
Cyclopentanone		84,12	Aldrich	≥99%	liquide incolore
4-diméthylamino pyridine	DMAP	122,17	Aldrich		solide blanc
Ethanol absolu	EtOH	46,07	Magasin de chimie Université Henri Poincaré	<0,3% d'eau (GC)	liquide incolore
Ether de pétrole			Carlo erba		liquide incolore
Ethyl 2-bromo isobutyrate	EBriB	195,05	Aldrich	98%	liquide incolore
Méthyl diéthylène glycol méthacrylate	MDEGMA	188,22	Aldrich	95%	liquide incolore
Pentaméthyl diéthylène tétramine	PMDETA	173,30	Aldrich	99%	liquide incolore
Tétrahydrofurane	THF	72,11	VWR Prolabo		liquide incolore
Triéthylamine	TEA	101,19	Aldrich	99% (GC)	liquide jaune

GC : chromatographie en phase gazeuse

2.2. Homopolymérisation du MDEGMA

La polymérisation du MDEGMA est réalisée en solution homogène dans la cyclopentanone catalysée par CuCl/PMDETA de ratio 1/2 à diverses températures.

Dans un réacteur de type Schlenk de 25 mL sont introduits 2 g de MDEGMA ($10,6 \cdot 10^{-3}$ mol), puis 10 mL de cyclopentanone. Puis sont ajoutés 45 μ L de PMDETA ($2,1 \cdot 10^{-4}$ mol) à l'aide d'une microseringue de 100 μ L et finalement 16 μ L d'EBriB ($1,09 \cdot 10^{-4}$ mol).

Ensuite, trois cycles de congélation/décongélation sont réalisés pour ôter les gaz dissous dans le milieu réactionnel, notamment l'oxygène qui est un inhibiteur de la polymérisation en chaîne. Le réacteur est ainsi plongé dans un Dewar d'azote liquide pour congeler le milieu réactionnel. Le réacteur est mis ensuite sous vide pour éliminer les gaz dans l'atmosphère du ballon. Puis, on laisse le réacteur se réchauffer avec un bain d'eau froide jusqu'à obtenir de nouveau une solution liquide homogène, et ainsi de suite...

A la fin du dernier cycle, le réacteur, revenu à la température ambiante, est mis sous atmosphère d'argon pur, et 10,5 mg de CuCl ($1,06 \cdot 10^{-4}$ mol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel se colore alors en bleu, le réacteur est plongé dans un bain d'huile à la température choisie et laissé sous agitation pendant la durée désirée. Puis, le réacteur est refroidi et la solution est précipitée dans 300 mL d'éther de pétrole, laissée sous agitation pendant deux heures. Puis l'éther de pétrole est ôté et le bécher contenant le polymère est séché sous vide pendant deux heures. La masse de polymère obtenue est ensuite pesée.

Le polymère est dissous dans une quantité minimale de chloroforme et passé sur une colonne d'alumine pour ôter le catalyseur. La solution obtenue est parfois trouble, ce qui nécessite de la filtrer sur un filtre PTFE 0,2 μ m pour séparer les particules d'alumine emportées. Le chloroforme est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et le polymère seul de couleur jaunâtre est obtenu.

RMN ^1H (300MHz, pyridine D5) δ 4,39 (s, 2H), 3,83 (s, 2H), 3,77 (s, 2H), 3,68 (s, 2H), 3,43 (s, 3H) 2,25 (m, 2H), 2,43 (m, 3H).

Pour les essais d'homopolymérisation dans les mêmes conditions que la copolymérisation à partir du macroamorceur de TS=0,021, le mode opératoire est identique avec des réactifs introduits dans des quantités différentes : 40 μ L de PMDETA, 9,3 mg de CuCl et 3 μ L d'EBriB prélevés dans une solution de 30 μ L d'EBriB dans 10 mL de cyclopentanone.

2.3. Synthèse des macroamorceurs

Le mode opératoire suivant correspond à la synthèse du macroamorceur B6 ayant un taux de substitution de 0,021.

Dans un ballon tricol de 500 mL 29,3 g d'acétate de cellulose sont introduits sous argon, puis 370 mL de THF anhydre. Le mélange est mis sous agitation jusqu'à ce qu'une solution homogène soit obtenue. Ensuite, sont introduits 1,48 mL de TEA ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mol) à l'aide d'une pipette graduée.

Puis, 1,1 mL de bromure de 2-bromo isobutyryle ($8,8 \cdot 10^{-3}$ mol) en solution dans 5 mL de THF sont introduits goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. La solution prend alors une couleur jaune orange. Le ballon est remis sous atmosphère d'argon, fermé et laissé sous agitation pendant 24 heures.

Le polymère est ensuite précipité goutte à goutte dans 2L d'éthanol absolu. L'éthanol prend la couleur du solide. On laisse agiter deux heures pour que le solide soit bien débarrassé de

ses impuretés. Puis, ce solide est filtré sur Büchner et séché jusqu'à ce que l'éthanol soit évaporé.

Le polymère est ensuite purifié par une méthode de dissolution/précipitation. Le solide est dissous dans 370 mL de butanone puis, à nouveau précipité dans 2 L d'éthanol, laissé agiter une heure et filtré sur Büchner. Le polymère obtenu est finalement séché à l'étuve sous vide chauffée à 60°C pendant cinq jours. Il est caractérisé par analyse élémentaire (détermination de la fraction massique d'atomes de brome).

2.4. Détermination de la répartition des fonctions hydroxyle sur l'acétate de cellulose et un macroamorceur

Le mode opératoire est identique à celui de Tezuka et al. ([1]). Il consiste en une fonctionnalisation totale des groupements hydroxyle en groupements propionyle puis en un dosage par RMN ^{13}C des groupes carbonyle de ces groupements propionyle, qui sont distincts pour chaque position sur le cycle cellulosique.

Dans un erlenmeyer de 25mL, 1 g d'acétate de cellulose ($2 \cdot 10^{-3}$ mol de fonctions hydroxyle) est dissous dans 10 mL de pyridine. 495 mg de 4-diméthylamino pyridine ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) sont ajoutés. Après obtention d'un milieu homogène, 15 mL d'anhydride propanoïque ($117 \cdot 10^{-3}$ mol) sont introduits. La solution devient jaune. L'erlenmeyer est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C pendant une heure. La solution est orange. Le polymère est précipité dans 500mL d'éthanol absolu, qui est laissé sous agitation pendant 2 heures et prend une couleur jaune. La solution est filtrée sur Büchner et le polymère est séché sous vide à 60°C pendant une nuit. 1,106g de solide blanc est isolé.

Le spectre RMN ^{13}C est réalisé dans le chloroforme deutérié à 40°C. Le spectre est fourni en figure 4-1.

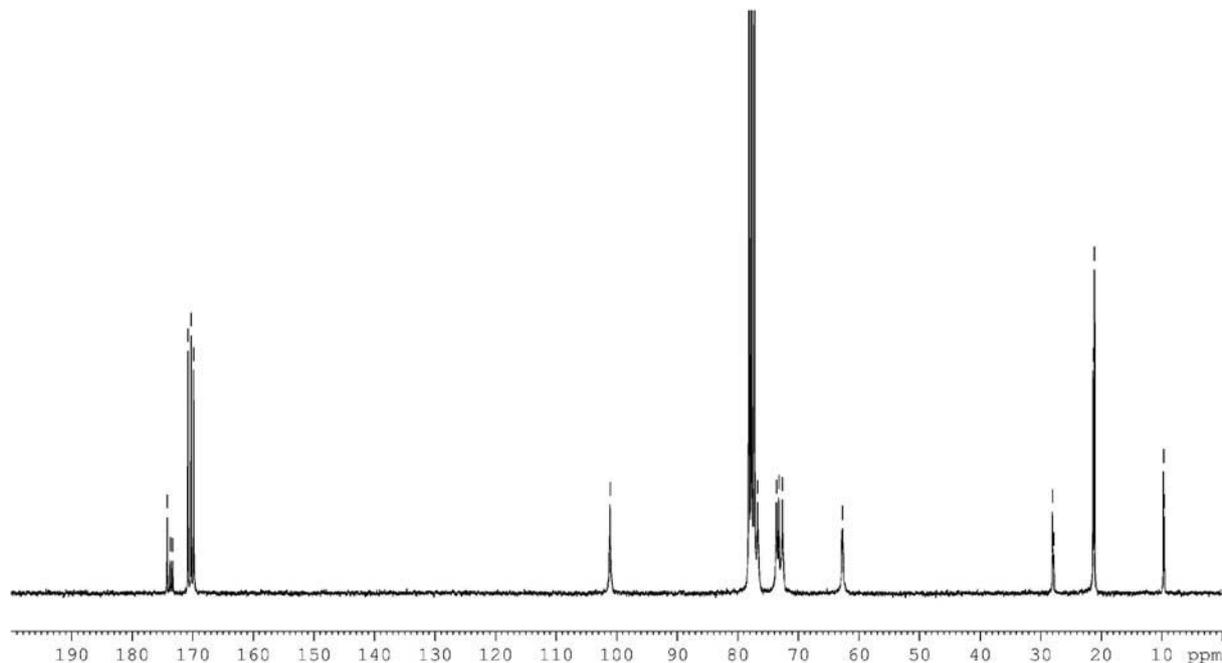


Figure 4-1 – Spectre RMN ^{13}C du dérivé propionate de l'acétate de cellulose dans CDCl_3 à 40°C

L'agrandissement de la zone des groupes carbonyle est inséré en figure 4-2 :

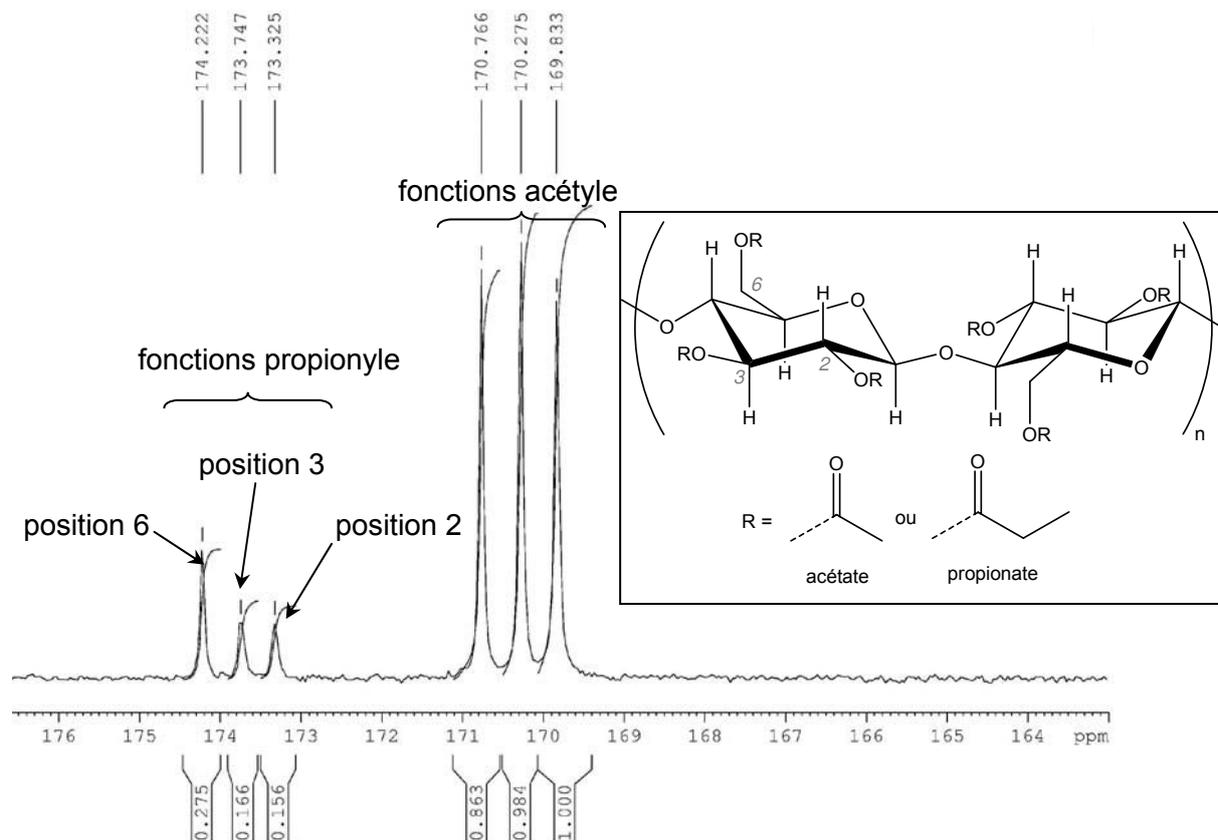


Figure 4-2 – Spectre RMN ^{13}C du dérivé propionate de l'acétate de cellulose dans CDCl_3 à 40°C , zone des groupes carbonyle

D'après Tezuka et al. ([1]), à chaque position du groupe carbonyle sur le cycle cellulosique correspond un pic distinct. Ainsi, trois pics sont visibles pour des fonctions acétyle et propionyle à des déplacements chimiques compris respectivement entre 168 et 171 ppm et entre 173 et 175 ppm. Pour un carbonyle, les positions 2,3 et 6 correspondent aux pics de déplacements chimiques croissants.

Le degré de substitution des fonctions hydroxyle peut être vérifié avec les aires, notées A, totales des fonctions acétyle et propionyle : $\text{DS}_{\text{OH}} = \frac{A_{\text{propionyle}}}{A_{\text{acétyle}} + A_{\text{propionyle}}} = 0,53$. Le résultat,

concordant avec les données du fournisseur de l'acétate de cellulose et de la RMN ^1H , signifie que la réaction est bien totale.

La répartition des fonctions hydroxyle est identique à celle des fonctions propionyle et est donc déterminée, en notant p la position sur le cycle cellulosique, par :

$$\text{DS}_{\text{OH},p} = \frac{A_{\text{propionyle},p}}{A_{\text{propionyle}}} \times \text{DS}_{\text{OH}}. \text{ On calcule ainsi } \text{DS}_{\text{OH},2}=0,13 ; \text{DS}_{\text{OH},3}=0,15 \text{ et } \text{DS}_{\text{OH},6}=0,25.$$

La même fonctionnalisation est réalisée avec le macroamorceur ayant un taux de substitution des fonctions hydroxyle de 0,48 en divisant les quantités de DMAP et d'anhydride propanoïque par 2. Les signaux correspondant aux groupes carbonyle du fragment amorceur sont dans la même zone que ceux des fonctions acétyle, comme le montre la figure 4-3 :

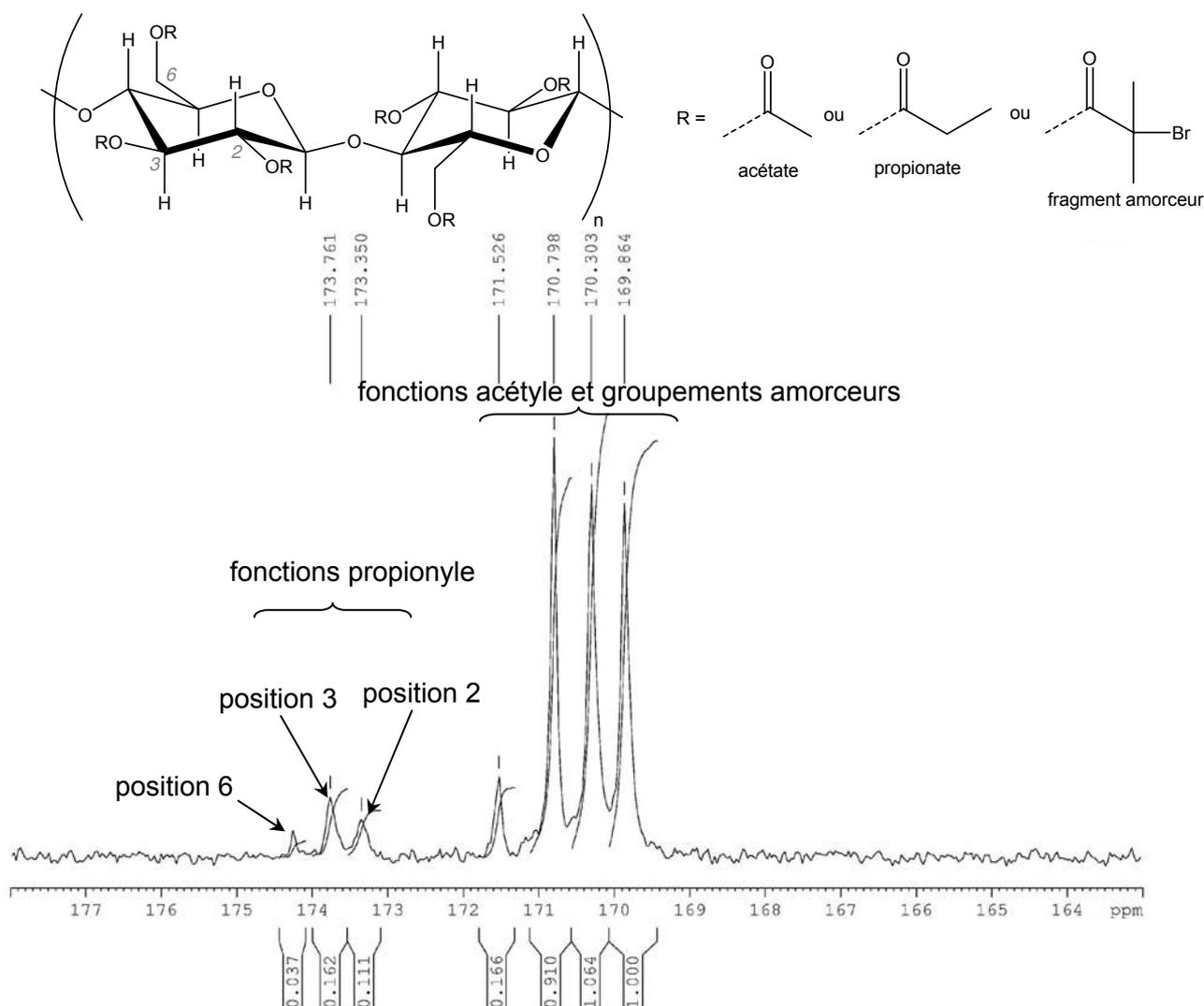


Figure 4-3 – Spectre RMN ^{13}C du dérivé propionate du macroamorceur de $\text{TS}=0,48$ dans CDCl_3 à 40°C , zone des groupes carbonyle

Le calcul du degré de substitution des fonctions hydroxyle et de la répartition de ces fonctions est réalisable et on obtient : $\text{DS}_{\text{OH}}=0,27$; $\text{DS}_{\text{OH},2}=0,10$; $\text{DS}_{\text{OH},3}=0,14$ et $\text{DS}_{\text{OH},6}=0,03$.

2.5. Synthèse des copolymères

2.5.a. A partir du macroamorceur de taux de substitution 0,115

Le mode opératoire suivant décrit la copolymérisation par ATRP utilisant une faible quantité de macroamorceur pour réaliser l'étude cinétique.

Dans un réacteur Schlenk de 50 mL, noté 1, 200 mg de macroamorceur ($7,3 \cdot 10^{-4}$ mol de cycles ou $4,4 \cdot 10^{-5}$ mol de sites d'amorçage) sont dissous dans 16 mL de cyclopentanone. Ensuite, 0,8 g de monomère MDEGMA ($4,2 \cdot 10^{-3}$ mol) sont introduits dans ce réacteur. Puis, pour ôter l'oxygène dissous dans la solution, trois cycles de congélation et décongélation sont réalisés et le réacteur est mis sous atmosphère d'argon pur.

Dans un autre réacteur Schlenk de 25 mL, noté 2, sont introduits 4 mL de cyclopentanone. Puis, à l'aide d'une microsiringue de 100 μL , 19 μL de PMDETA ($8,6 \cdot 10^{-5}$ mol) sont ajoutés. Puis de l'argon pur est bullé dans le liquide à l'aide d'une pipette pasteur pendant une heure et demie, durée des trois cycles de congélation et décongélation du réacteur 1. Ensuite, dans le réacteur 2 4,39 mg de CuCl ($4,3 \cdot 10^{-5}$ mol) sont introduits sous courant d'argon et il est mis sous agitation pour dissoudre le catalyseur. Puis les bouchons des deux réacteurs sont substitués par des bouchons à jupes rabattables.

Ensuite, les deux réacteurs sont reliés par une canule flexible en forme de U, de très faible diamètre, en acier inoxydable. D'abord, le réacteur 2 est mis sous argon et très rapidement le bouchon est percé avec la canule. L'argon chasse alors l'air de la canule et avec la deuxième extrémité de la canule, le bouchon à jupe rabattable du réacteur 1 est percé. Ce réacteur est mis à l'atmosphère en sortie et protégé de l'entrée de gaz par un bourret de cyclopentanone relié à une cartouche remplie de pastilles de soude, pour déshumidifier les gaz. Le système est donc parcouru par de l'argon pur.

Puis, une extrémité de la canule est immergée dans la solution du réacteur 2 et le débit d'Argon est augmenté pour avoir une surpression suffisante pour transférer le liquide via la canule dans le réacteur 1, contenant le milieu réactionnel, où se déroulera la polymérisation.

Ensuite, après avoir transféré toute la solution catalytique, le réacteur de polymérisation est rapidement agité pour homogénéiser le milieu réactionnel avant d'être plongé dans un bain d'huile thermostaté à 40°C pendant la durée désirée.

Puis le réacteur est refroidi. Ces milieux sont très dilués, il est donc difficile de récupérer le copolymère par précipitation dans l'éthanol absolu. Celui-ci forme une solution colloïdale, très difficile à filtrer. La solution trouvée consiste à passer le milieu réactionnel sur une colonne d'alumine, suivi d'un rinçage avec de l'acétone, pour ôter le catalyseur. La solution polymère, bien que très diluée, diffusant difficilement à travers l'alumine, une surpression de 0,5 bars au-dessus du liquide est appliquée à l'aide d'air comprimé entrant par le sommet de la colonne. Puis, la plus grande partie du solvant (cyclopentanone/acétone) est évaporée de la solution incolore recueillie à l'aide d'un évaporateur rotatif, le ballon plongeant dans un bain d'eau thermostaté à 45°C pour concentrer au maximum la solution polymère.

Cette solution est précipitée dans 150 mL d'éthanol absolu, laissée sous agitation pendant deux heures et filtrée sur Büchner. Le copolymère est séché sous vide à 60°C pendant au moins 8 heures. Il est alors dissous dans 10 mL de cyclopentanone et de nouveau précipité dans un litre d'éthanol absolu, laissé sous agitation pendant une heure et filtré sur Büchner. Le copolymère est séché sous vide à 60°C pendant au moins 8 heures, pesé et caractérisé par RMN ^1H .

Pour la synthèse de plus grandes quantités de copolymères pour les études de perméabilité, le même mode opératoire est utilisé à plus grande échelle avec un ballon tricol de 500 mL pour réacteur 1 et un réacteur Schlenk de 100 mL pour réacteur 2.

2.5.b. A partir du macroamorceur de taux de substitution 0,021

Le mode opératoire suivant décrit la synthèse des copolymères de l'étude cinétique en phase homogène.

Dans un réacteur de type Schlenk de 25 mL 400,1 mg de macroamorceur ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mol) sont dissous dans 8 mL de cyclopentanone. Le milieu est agité et éventuellement chauffé dans un bain d'eau à 40°C jusqu'à dissolution du macroamorceur. Puis sont ajoutés 32 μL de PMDETA ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol) à l'aide d'une microsiringue de 100 μL et finalement 1,6 g de MDEGMA ($8,5 \cdot 10^{-3}$ mol). Le milieu de polymérisation est de couleur bleue turquoise.

Ensuite, trois cycles de congélation/décongélation sont réalisés.

Puis, le réacteur est mis sous atmosphère d'argon, 7,4 mg de CuCl ($0,8 \cdot 10^{-4}$ mol) sont ajoutés, et il est plongé dans un bain d'huile à 40°C et laissé sous agitation pendant un temps choisi. Puis, le réacteur est refroidi et la solution est précipitée dans 300 mL d'éthanol absolu, laissée sous agitation pendant deux heures et filtrée sur Büchner. Le filtrat est de la couleur du milieu réactionnel. Le solide est séché puis à nouveau dissous dans 8 mL de cyclopentanone avec d'un bain d'eau à 40°C. Le solide est à nouveau précipité dans 300 mL d'éthanol absolu et séché à l'étuve sous vide chauffée à 60°C pendant une nuit. La caractérisation est décrite dans le chapitre 2.

Pour la synthèse de lots de copolymères pour les études de perméabilité, nous utilisons un ballon tricol de 250 mL et le dégazage de la solution est réalisé par bullage d'Argon pur au coeur de la solution à l'aide d'une pipette pasteur pendant deux heures. Lors du dégazage, le réacteur est mis à l'atmosphère en sortie et est protégé de l'entrée de gaz par un burret de cyclopentanone relié à une cartouche remplie de pastilles de soude.

2.6. Coupure des greffons

Nous décrivons ici le mode opératoire correspondant à l'essai 9.

500,5 mg de copolymère ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mol de cycles), de $TS=0,021$ avec 39% en masse de greffons, sont introduits dans un erlenmeyer de 50 mL avec 25 mL de méthanol et 205 mg de soude ($5,1 \cdot 10^{-3}$ mol). Le milieu est agité à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, cette solution hétérogène est filtrée sur Büchner.

Le résidu solide filtré, blanc, est séché sous vide à 60°C. Il n'est pas soluble dans les solvants organiques courant, c'est donc de la cellulose de masse 297,3 mg.

Le filtrat est neutralisé, voire légèrement acidifié, avec 16 gouttes d'acide chlorhydrique 12N. Lors de cette étape, on forme le sel NaCl. Le méthanol de cette solution est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un solide caoutchoutique blanc est obtenu, il s'agit des greffons coupés et de NaCl. Environ 25 mL de chloroforme sont ajoutés et une solution hétérogène est formée, qui est filtrée sur Büchner. Le résidu est un solide blanc, NaCl, séché dans une étuve à 60°C qui conduit à une masse de produit de 262,4 mg.

Le chloroforme du filtrat est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et les greffons coupés, sous forme d'un solide caoutchoutique jaunâtre, sont obtenus avec une masse 82,7 mg. Leur caractérisation est décrite dans le chapitre 2.

3. Méthodes d'étude de la perméabilité sélective

3.1. Mélanges étudiés

Dans le cadre de cette thèse, deux mélanges azéotropiques de type aprotique/protique sont étudiés : le mélange éthyl-*tert*-butyléther (ETBE, IFP)/éthanol (EtOH, magasin de chimie, 99,5%) comportant 20% en masse d'éthanol et le mélange carbonate de diméthyle (DMC, Lancaster, 99%)/méthanol (MeOH, VWR Prolabo pour synthèse, contenant moins de 0,005% d'eau) constitué de 70% en masse de méthanol. Ces mélanges sont réalisés par gravimétrie et leur composition est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.

Ces solvants sont utilisés sans purification sauf l'ETBE, qui est distillé à pression ambiante avec du 4-4'-méthylènebis(phényl isocyanate) (MDI, TCI) à 80°C et est conservé à l'abri de la lumière.

3.2. Détermination des propriétés de sorption

3.2.a. Préparation des échantillons de polymère

Les membranes de sorption non réticulées sont réalisées par évaporation de solvant. 1,2 g de polymère sont dissous dans 25 mL d'acétone. Le collodion est filtré sur laine de verre, pour ôter les microgels et les impuretés, puis coulé dans un moule en Téflon de diamètre 78 mm. Ce moule est placé sur un trépied dont l'horizontalité est réglée à l'aide de deux vis et d'un niveau à bulle. Après évaporation du solvant, la membrane est séchée sous vide à 60°C pendant au moins 8 heures. Les bords sont coupés, la membrane a une épaisseur d'environ 200 µm, mesurée avec un micromètre Mauser de précision $\pm 1\mu\text{m}$, et un diamètre d'environ 7 cm.

Pour les tests de choix du réticulant, de petites membranes sont préparées par le mode opératoire suivant. 250 mg d'acétate de cellulose sont dissous dans 5 mL de butanone puis la masse de réticulant désirée est ajoutée : par exemple pour un ratio massique polymère/réticulant de 10/1, on opère avec 25 mg de réticulant. Après dissolution du réticulant, la solution est filtrée sur laine de verre et le catalyseur à base d'étain dans le cas de l'utilisation du MDI est ajouté. La solution homogène est coulée dans un moule en Téflon carré de côté 40 mm. Une fois le solvant évaporé, la membrane est mise sous vide et chauffée, si nécessaire, à 150°C. La membrane obtenue a une épaisseur moyenne de 200 µm.

Les membranes réticulées par l'UltemDA (Aldrich, 97%, purifié par une simple sublimation) utilisées pour les tests de sorption sont préparées comme suit : 850 mg de polymère sont dissous dans 20mL de butanone, 85 mg d'UltemDA sont ajoutés. Le collodion est filtré sur laine de verre et coulé sur une plaque de verre dans un anneau en métal de diamètre 10 cm. Cette plaque est placée sur un trépied dont l'horizontalité est réglée à l'aide de deux vis et d'un niveau à bulle. La membrane est découpée aux mesures de la cellule de pervaporation, placée entre deux grilles métalliques et placée dans une étuve sous vide. L'étuve est chauffée jusqu'à 150°C, laissée deux heures à cette température, et isolée de la rampe à vide dès 120°C. L'épaisseur de la membrane est mesurée avec un micromètre à différents points et a une valeur moyenne d'environ 80µm et la différence entre les valeurs de différents points de la membrane n'excède pas 6µm.

3.2.b. Détermination du gonflement total

La membrane de polymère étudiée est pesée pour déterminer sa masse à sec, notée m_0 , avec une précision de 0,1 mg. Elle est ensuite immergée dans 150 mL du mélange azéotropique à étudier dans un flacon étanche et hermétiquement fermé afin d'éviter l'évaporation du solvant et l'absorption d'eau atmosphérique. Elle est placée dans une étuve thermostatée à 30°C. Puis, régulièrement, la membrane est enlevée du mélange azéotropique, rapidement essuyée avec un papier absorbant pour ôter le liquide superficiel, et pesée dans un flacon étanche taré à l'aide d'une balance à réponse rapide avec une précision de 0,1 mg (Sartorius RC 250 S). Puis, la membrane est replacée rapidement dans le mélange azéotropique dans l'étuve thermostatée. Cette opération est renouvelée jusqu'à l'obtention d'une valeur stable, notée m_{eq} .

De cette mesure, nous déduisons la valeur du gonflement total à l'équilibre $G = \frac{m_{\text{eq}} - m_0}{m_0}$.

A la fin des mesures avec les membranes non réticulées, la membrane étudiée est laissée à l'air libre pendant 8 heures puis séchée sous vide à 60°C pendant 48 heures et à nouveau pesée.

A la fin des mesures avec les membranes réticulées, le mélange azéotropique DMC/MeOH est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, le produit extrait est pesé et caractérisé par RMN ¹H dans l'acétone deutériée (cf chapitre 3).

3.2.c. Détermination de la sélectivité de sorption

La détermination de la sélectivité de sorption n'est réalisée qu'avec le mélange azéotropique ETBE/EtOH. Elle est adaptée de précédents travaux réalisés au laboratoire ([2]). L'originalité de cette méthode est qu'elle permet d'utiliser une faible quantité de matériau et qu'elle donne une réponse rapide et précise.

Une languette de 2 cm x 0,7 cm de membrane de copolymère d'épaisseur environ 55 µm est immergée pendant une semaine à 30°C dans 10 mL de mélange azéotropique ETBE/EtOH pour que l'équilibre de sorption soit atteint. Elle est ensuite ôtée du liquide, essuyée et immergée dans 1,7 mL de tétrachlorure de carbone dans un flacon à vis étanche (fournisseur : Grace ; 1,5mL Screw Vial Cap ref 3112829 et preassembled flush-fit ref 2109085), où le volume mort est très faible, pendant une semaine. Le tétrachlorure de carbone étant un non-solvant de nos polymères, il permet d'extraire totalement le mélange sorbé de la membrane. Puis à l'aide d'une seringue de 1 mL, 0,25mL de liquide est prélevé en perçant le septum du flacon à vis et transféré dans un tube RMN contenant 0,25mL de chloroforme deutérié. Ce mélange est ensuite analysé.

Un spectre RMN ¹H du désorbant obtenu dans le mélange CCl₄/CDCl₃ est présenté en figure 4-4. L'ajout de chloroforme deutérié permet d'avoir un signal sur lequel loquer l'appareil RMN pour l'analyse. Les signaux sont attribués comme suit :

- 1 à 1,35 ppm : protons des groupements méthyle de l'ETBE au nombre total de 12
- 1,47 ppm : protons du groupement méthyle de l'éthanol au nombre de 3
- 3,4 ppm : protons du groupement CH₂ de l'ETBE au nombre de 2 et d'aire A_α
- 3,7 ppm : protons du groupement CH₂ de l'éthanol au nombre de 2 et d'aire A_β

On en déduit $\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}} = \frac{2 \times n_{ETBE}}{2 \times n_{EtOH}}$ soit $\frac{n_{EtOH}}{n_{ETBE}} = \frac{A_{\beta}}{A_{\alpha}}$.

Et finalement on calcule $\omega_{EtOH} = \frac{m_{EtOH}}{m_{EtOH} + m_{ETBE}} = \frac{n_{EtOH} \times M_{EtOH}}{n_{EtOH} \times M_{EtOH} + n_{ETBE} \times M_{ETBE}}$

$$\omega_{EtOH} = \frac{\frac{n_{EtOH}}{n_{ETBE}} \times M_{EtOH}}{\frac{n_{EtOH}}{n_{ETBE}} \times M_{EtOH} + M_{ETBE}} = \frac{\frac{A_{\beta}}{A_{\alpha}} \times M_{EtOH}}{\frac{A_{\beta}}{A_{\alpha}} \times M_{EtOH} + M_{ETBE}} = C_s.$$

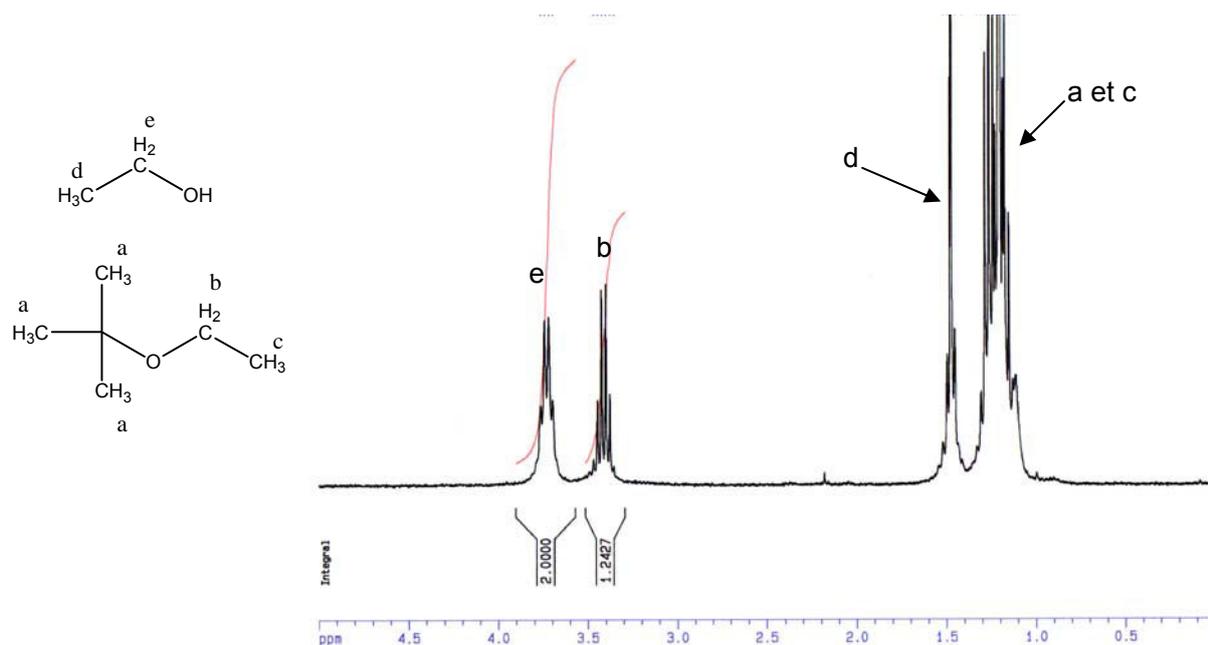


Figure 4-4 – Spectre RMN ^1H dans le mélange $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ du désorbat du CA

Par ailleurs, pour s'assurer qu'il n'y a pas d'évaporation dans le tube RMN qui fausserait les résultats, nous avons analysé le même tube contenant le désorbat du CA par RMN ^1H deux fois à 24h d'intervalle et les résultats se sont avérés quasiment identiques $C_s=0,420$ à la première analyse et $C_s=0,421$ à la deuxième.

3.3. Détermination des propriétés de pervaporation

3.3.a. Préparation des membranes de polymère

Pour préparer les membranes non réticulées, 650 mg de polymère sont dissous dans 15 mL de butanone. Le collodion obtenu est filtré sur laine de verre, pour ôter les microgels et les impuretés, puis coulé sur une plaque de verre dans un anneau en métal de diamètre 10 cm. Cette plaque est placée sur un trépied dont l'horizontalité est réglée à l'aide de deux vis et d'un niveau à bulle. Après évaporation du solvant, la membrane est séchée sous vide à 60°C pendant au moins trois jours. Elle est découpée aux dimensions de la cellule (diamètre de 5 cm). L'épaisseur de la membrane est mesurée avec un micromètre Mauser en différents points et la valeur moyenne est conservée. Elle est comprise entre 50 et $60\mu\text{m}$ et la différence entre les valeurs de différents points de la membrane n'excède pas $6\mu\text{m}$.

La membrane est conditionnée dans 150 mL du mélange azéotrope ETBE/EtOH à température ambiante pendant au moins une nuit avant toute mesure de pervaporation.

Les membranes réticulées utilisées en pervaporation pour le mélange azéotrope DMC/MeOH sont les membranes de sorption ayant atteint l'équilibre de gonflement. Elles ont des épaisseurs variables comprises entre 60 et $110\mu\text{m}$ avec une différence entre les valeurs de différents points de la membrane n'excédant pas $10\mu\text{m}$ pour les membranes les plus épaisses.

3.3.b. Montage de pervaporation

Les essais de pervaporation ont été réalisés à l'aide du montage représenté en figure 4-5.

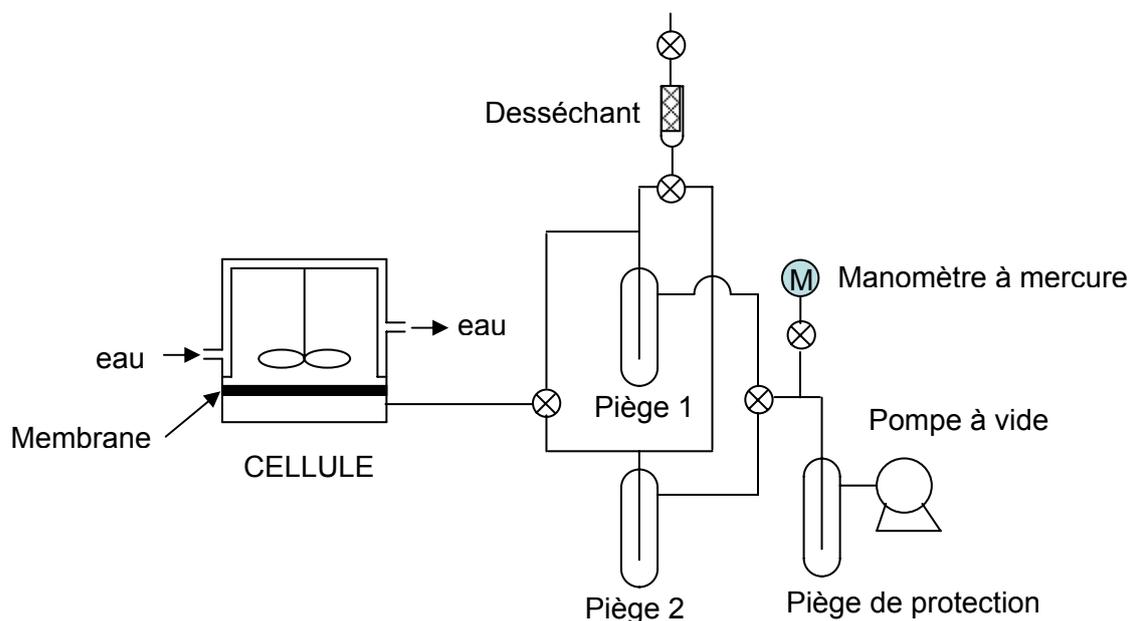


Figure 4-5 – Schéma représentatif du montage de pervaporation

Le mélange d'alimentation est contenu dans le réservoir de la cellule d'une contenance de 140mL. Il est thermostaté à 30°C par l'intermédiaire d'une double enveloppe reliée à un bain thermostaté. La cellule est munie d'un barreau magnétique pour maintenir le mélange liquide sous agitation et éviter la formation d'une couche de polarisation en amont de la membrane. Cette dernière est placée sur un support non tissé qui repose sur un autre support métallique fritté de surface utile connue. Pour tous les essais exposés dans cette thèse, les membranes sont conditionnées dans le mélange d'alimentation pour que l'équilibre de gonflement soit atteint lors de leur introduction dans la cellule.

Le liquide ayant traversé la membrane vers le côté aval, le perméat, est vaporisé sous l'effet de la pression réduite générée par une pompe à vide et est donc aussi nommé pervaporat. Cette pression est toujours inférieure à 0,3 mm de mercure, et est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure. Toutes les parties du montage en contact avec les liquides ou les vapeurs sont en PTFE ou en verre pour éviter de fausser les mesures par sorption préférentielle des molécules dans d'éventuels polymères en contact.

Deux pièges en verre sont utilisés alternativement pour récupérer le pervaporat. Placés en parallèle, ils permettent un travail sous vide en continu. Le premier piège, sous vide, est refroidi à l'azote liquide pour récupérer le pervaporat. Après une durée déterminée, ce piège est isolé et le second est immédiatement mis sous vide et refroidi à l'azote liquide puis connecté à la cellule. Le premier piège est alors mis à température ambiante, à l'aide d'un bain d'eau, et à pression ambiante en l'ouvrant vers l'air par l'intermédiaire d'un desséchant. Le flux et la composition du pervaporat sont déterminés respectivement par pesée et analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC). Après analyse, le pervaporat est recyclé dans le mélange d'alimentation pour que ce dernier conserve la même composition pendant toute la durée de la manipulation.

Après le premier piège, la durée de collecte du pervaporat dans les pièges est ajustée pour que la masse collectée soit d'au moins 500 mg, ce qui minimise les erreurs dues à la pesée (précision de 1 mg) et l'évaporation des solvants avant analyse.

Les mesures sont poursuivies jusqu'à l'obtention de valeurs stables, c'est-à-dire pour des variations du flux et de la sélectivité inférieures respectivement à 5% et à 0,01%.

3.3.c. Détermination du flux de pervaporat

Pour caractériser la perméabilité de la membrane, il faut déterminer le flux de matière la traversant à l'aide de la masse de pervaporat collectée, notée m , pendant le temps de collecte, notée t , exprimé par $J = \frac{m}{S \times t}$ exprimé en $\text{kg/m}^2/\text{h}$ avec S : surface de la membrane, $S = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

Pour pouvoir comparer les propriétés des membranes d'épaisseurs différentes mais proches, les flux de pervaporat sont normalisés à une épaisseur de référence de $5 \mu\text{m}$ par $J_{5\mu\text{m}} = \frac{J \times e}{5} = \frac{m \times e}{5 \times S \times t}$ où e est l'épaisseur moyenne de la membrane exprimée en microns.

3.3.d. Détermination de la sélectivité de pervaporation

Pour déterminer la fraction massique d'alcool dans le pervaporat, ou sélectivité de pervaporation, sa composition est déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec un chromatographe Shimadzu GC-8A équipé d'un catharomètre (Thermal Conductivity Detector ou TCD). La phase mobile est de l'hydrogène introduit dans l'appareil à une pression de 2,5 bars. Pour chaque mélange azéotropique, un chromatographe différent est utilisé et leurs différents paramètres de fonctionnement sont consignés dans le tableau 4-2 suivant :

Tableau 4-2- Paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse en fonction du mélange azéotropique étudié

		ETBE/EtOH	DMC/MeOH
Colonne	Longueur (m)	1,5	1,5
	Diamètre (cm)	0,32	0,32
Phase stationnaire	Type	Porapak Q	Porapak Q
	Porosité (mesh)	80-100	80-100
Température (°C)	De la chambre d'injection	180	180
	Du four	170	140

Les chromatogrammes sont obtenus avec un intégrateur Spectra Physics qui calcule les aires sous les pics obtenus. Les rapports massiques des différents constituants du mélange sont déduits des rapports ces aires par étalonnage de la colonne avec des solutions de composition connues. Ainsi, en notant a l'alcool et b l'éther ou le DMC, l'étalonnage permet

de déterminer le coefficient de proportionnalité p tel que : $\frac{m_a}{m_b} = p \frac{A_a}{A_b}$. Les valeurs de p sont de 0,81 pour le mélange ETBE/EtOH et de 0,603 pour le mélange DMC/MeOH.

Ainsi, la fraction massique d'alcool dans le pervaporat est calculée par :

$$\omega_a = \frac{m_a}{m_a + m_b} = \frac{\frac{m_a}{m_b}}{\frac{m_a}{m_b} + 1} = \frac{p \frac{A_a}{A_b}}{p \frac{A_a}{A_b} + 1} \text{ soit } \omega_a = \frac{pA_a}{pA_a + A_b}.$$

0,2µL de pervaporat sont injectés à trois reprises et la valeur moyenne de la sélectivité est retenue.

Dans tous les essais de pervaporation, le pervaporat contient une quantité d'eau dont l'aire du pic est inférieure à 5% de la somme totale des aires de tous les pics dans le cas du mélange ETBE/EtOH et 0,4% dans le cas du mélange DMC/MeOH. Cependant, ce constituant n'est pas pris en compte dans le calcul de la sélectivité de pervaporation, nous ne prenons en compte que les pics de l'alcool et de l'éther.

De plus, pour éviter la présence d'une trop grande quantité d'eau dans le pervaporat avec le mélange ETBE/EtOH, le pervaporat n'est pas recyclé dans le mélange d'alimentation. Une quantité calculée d'éthanol anhydre (Fluka, sur tamis, $H_2O \leq 0,01\%$) nécessaire pour conserver la composition azéotropique est ajoutée dans le mélange d'alimentation pour diminuer la quantité d'eau dans le pervaporat, qui atteint 0,5% de la somme totale des aires de tous les pics à la fin des essais de pervaporation.

4. Références

- 1 - Tezuka, Y., Tsuchiya, Y. **Determination of substituent distribution in cellulose acetate by means of a carbon-13 NMR study on its propanoated derivative.** *Carbohydrate Research*, 1995, 273 (1), p.83-91
- 2 - Awkal, M., Jonquieres, A., Fabre, O., Clement, R., Lochon, P. **In situ desorption in a 1H NMR tube: A simple method for determining membrane sorption selectivity.** *Journal of Membrane Science*, 2006, 286 (1+2), p.3-6

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des copolymères greffés par polymérisation radicalaire contrôlée dans le but de séparer efficacement l'azéotrope carbonate de diméthyle(DMC)/méthanol (30/70 en masse) par pervaporation. En faisant varier la composition des copolymères, nous voulions également relier la structure de ces matériaux à leurs propriétés permselectives.

Le choix de nos matériaux s'est basé sur les excellents résultats de travaux précédemment publiés dans la littérature sur la séparation du mélange azéotrope éthyl-*tert*-butyléther/éthanol, mélange de type aprotique/protique comme le mélange azéotrope DMC/méthanol, notamment réalisés au LCPM. Dans cette thèse, les nouveaux matériaux sont originaux de par leur structure de copolymères greffés ainsi que par leur synthèse par atom transfer radical polymerization (ATRP), une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée.

La synthèse des copolymères greffés a été effectuée en deux étapes. La première a consisté à introduire des sites d'amorçage sur le polymère précurseur d'acétate de cellulose par estérification de certaines fonctions hydroxyle pour former un macroamorceur. Cette fonctionnalisation s'est avérée particulièrement délicate, à cause de la présence d'eau liée extrêmement difficile à éliminer. Cependant, ces difficultés rejoignent celles décrites dans certains travaux de la littérature. Nous avons également démontré que la fonctionnalisation se réalise préférentiellement en position C6 sur le cycle glucosidique, qui est un carbone secondaire alors que les autres sont tertiaires, confirmant ainsi une hypothèse souvent faite dans la littérature. Nous avons ainsi synthétisé deux macroamorceurs contenant respectivement un site et 6 sites d'amorçage pour 100 cycles glucosidiques. Le nombre de sites d'amorçage permettant de contrôler le nombre de greffons, ces deux macroamorceurs ont finalement conduit à deux familles de copolymères greffés contenant approximativement les mêmes fractions massiques en greffons mais d'architectures différentes : peu de greffons longs pour le premier et de nombreux greffons courts pour le second.

Préalablement à la synthèse des copolymères greffés par ATRP, nous avons étudié l'homopolymérisation du monomère choisi pour réaliser les greffons, le méthyl di(éthylène glycol) méthacrylate ou MDEGMA, avec un amorceur moléculaire de structure analogue à celle des sites d'amorçage choisis pour les macroamorceurs. Ce monomère a été très peu étudié en homopolymérisation par ATRP dans la littérature et n'a jamais été utilisé en copolymérisation par ATRP avec des dérivés cellulosiques, confirmant l'originalité de notre travail. Le contrôle de la polymérisation a pu être obtenu en opérant à 40°C en solution dans la cyclopentanone avec pour système catalytique le couple CuCl/pentaméthyl diéthylène tétramine mettant en jeu un échange d'halogènes. Dans ces conditions, la cinétique d'homopolymérisation suit le modèle du radical persistant de Hanns Fischer où $\ln([M]_0/[M])$ évolue linéairement avec $t^{2/3}$.

La transposition directe de ces conditions de synthèse au greffage de l'acétate de cellulose par le MDEGMA s'est avérée délicate pour plusieurs raisons qui sont rappelées ci-après. Afin de pouvoir déterminer les nouvelles conditions de synthèse appropriées pour permettre l'obtention de copolymères greffés avec des fractions massiques en greffons variant entre 0 et 50%, nous avons réalisé en premier lieu une étude cinétique en utilisant de faibles quantités de macroamorceurs (mini-batches).

Dans le cas de la synthèse de copolymères avec de nombreux greffons courts à partir du macroamorceur comportant 6 sites d'amorçage pour 100 unités glucosidiques, le macroamorceur était tellement réactif que des conditions réactionnelles avec une concentration en sites d'amorçage identique à l'homopolymérisation ont conduit à une réticulation dès le début de la polymérisation. Les conditions opératoires ont donc été adaptées notamment en opérant une forte dilution du milieu réactionnel. Dans ces nouvelles

Conclusion générale

conditions opératoires, la cinétique s'est avérée suivre une loi puissance où $\ln([M]_0/[M])$ évolue linéairement avec t^n avec ici $n=1/2$ au lieu de $2/3$ attendu pour le modèle de Hanns Fischer. La transposition des résultats de l'étude cinétique à plus grande échelle pour synthétiser les copolymères nécessaires aux études de perméabilité a conduit à des fractions massiques de greffons supérieures à celles attendues mais dans la plage de composition recherchée. Cet écart semble dû à la méthode de purification des copolymères, qui implique une longue étape d'évaporation du solvant sous vide à 50°C . Durant cette étape, la polymérisation pourrait se poursuivre en présence des traces de catalyseur résiduelles malgré une étape préalable de purification sur colonne d'alumine. Nous avons ensuite mis au point une méthode de coupure par méthanolyse en milieu basique permettant de séparer les greffons de l'acétate de cellulose. Cette nouvelle méthode conduit à de meilleurs rendements de coupure des chaînes que ceux obtenus dans la littérature par hydrolyse ou alcoololyse en milieu acide. L'analyse de ces greffons par chromatographie d'exclusion stérique a fait apparaître une distribution des masses molaires complexe, que nous attribuons à la formation d'agrégats dus à la présence de nombreux groupes terminaux acide carboxylique sur les greffons courts obtenus. La complexité de cette distribution ne nous a finalement pas permis de statuer clairement sur le contrôle effectif de ce greffage par ATRP pour la première famille de copolymères greffés obtenus.

Dans le cas de la synthèse de copolymères avec peu de greffons longs à partir du macroamorceur comportant 1 site d'amorçage pour 100 unités glucosidiques, une nouvelle modification des conditions opératoires par rapport à l'homopolymérisation a dû être réalisée à cause de la très forte viscosité du milieu réactionnel obtenue dans ces conditions. Une dilution du macroamorceur a donc été nécessaire pour finalement obtenir la même concentration en sites d'amorçage qu'avec le premier macroamorceur mais la viscosité du milieu réactionnel est dans ce cas beaucoup plus importante. L'étude cinétique a encore une fois montré que ce système suit une loi puissance avec une variation linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ avec $t^{0,39}$. Ainsi, le coefficient de la loi puissance semble diminuer progressivement avec le nombre de sites d'amorçage présents sur le macroamorceur. Ceci implique également que la vitesse de polymérisation diminue avec l'accessibilité des sites d'amorçage et quand la viscosité du milieu réactionnel augmente. La transposition des résultats de l'étude cinétique a finalement permis d'obtenir une deuxième famille de copolymères greffés pour les études de perméabilité avec des compositions voisines de celles des copolymères de la première famille. La coupure des greffons montre que le greffage par ATRP dans ces conditions n'est contrôlé que pour des taux de conversion du monomère très faibles, c'est-à-dire inférieurs à 15%. Au-delà de ce taux de conversion, les indices de polymolécularité obtenus démontrent la présence de réactions secondaires indésirables. Ces observations concordent avec les rares résultats décrits dans la littérature pour le greffage de l'acétate de cellulose par ATRP où les synthèses sont menées de telle sorte que les taux de conversion n'excèdent pas 15%.

L'étude des propriétés de perméabilité de ces copolymères greffés a ensuite été abordée pour la séparation d'un mélange de type aprotique/protique de référence, qui a été antérieurement très étudié dans notre laboratoire : le mélange azéotropique ETBE/EtOH qui contient 20% en masse d'éthanol à éliminer dans le procédé de purification de l'ETBE.

Les mesures de pervaporation pour la séparation de ce mélange ont montré que l'introduction de greffons sur l'acétate de cellulose conduit à une forte augmentation du flux et une légère diminution de la sélectivité, qui reste très élevée dans tous les essais (>86% en masse d'éthanol dans le pervaporat). Ces évolutions sont d'autant plus marquées que la fraction massique de greffons est élevée. L'une des originalités marquantes de cette étude est de montrer qu'elles diffèrent selon l'architecture du copolymère comme le résume le tableau suivant :

Conclusion générale

Tableau 5-1 – Evolution des propriétés permselectives des copolymères greffés pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH

Architecture	Augmentation de la fraction massique de greffons			
	Sorption à 30°C		Pervaporation à 50°C	
	G	C _s	J _{5µm}	C'
Peu de greffons longs	↑	↓	↑ tendance exponentielle	↓
Nombreux greffons courts	↑	↓ linéaire	↑ linéaire	↓ linéaire

G : gonflement ; C_s : fraction massique d'éthanol sorbé ; C' : fraction massique d'éthanol dans le pervaporat ; J_{5µm} : flux de pervaporat rapporté à une épaisseur de membrane de 5 µm

D'un point de vue fondamental, cette différence de comportement est à relier à la différence de structure des matériaux. Les copolymères avec de nombreux greffons courts présentent une séparation de phases beaucoup moins importante que ceux avec peu de greffons longs. Ainsi, les premiers présentent le comportement d'un matériau homogène en termes de perméabilité avec une évolution linéaire des propriétés correspondantes avec la fraction massique de greffons. A contrario, les copolymères avec peu de greffons longs montrent une variation de tendance exponentielle du flux normé avec la fraction massique de greffons, qui est généralement attribuée à des matériaux ségrégués comportant une matrice rigide très peu perméable et des microdomaines très perméables au-delà du seuil de percolation. On observe en particulier que le copolymère avec la fraction massique la plus importante de greffons longs conduit à un flux élevé au détriment d'une chute relativement importante de sélectivité. Ce comportement est très typique de la forte séparation de phases identifiée pour ce matériau lors de l'étude microstructurale.

Nous avons également montré que la diffusion joue un rôle prépondérant pour la séparation sélective de l'éthanol par pervaporation en facilitant son transfert à travers la membrane. Ceci conduit à des valeurs de sélectivité très élevées pour les copolymères comportant des greffons courts, alors que les copolymères avec peu de greffons longs permettent au contraire d'obtenir la productivité la plus élevée. D'un point de vue de l'application, les nouveaux matériaux obtenus dans cette thèse présentent des performances qui les placent parmi les meilleurs jusqu'à présent décrits dans la littérature pour la purification de l'ETBE par pervaporation.

Le cas du mélange azéotrope DMC/méthanol contenant 70% en masse de méthanol s'est avéré beaucoup plus difficile à traiter. En effet, dans un premier temps, les tests de sorption ont montré une extraction partielle des copolymères par le mélange, ce qui a nécessité une réticulation des membranes. La réticulation quasi-systématique d'autres membranes très récemment décrites dans la littérature pour la séparation de ce même mélange semble par ailleurs montrer une difficulté inhérente à cet azéotrope. La réticulation avec le dianhydride de l'ULTEM a permis de considérablement abaisser le taux d'extraction (1% en masse de polymère), sans toutefois l'inhiber totalement, et de limiter le gonflement massique à 70%. Cette forte valeur, invariante avec la fraction massique de greffons, associée à une grande rigidité de ces matériaux leur procure néanmoins une mauvaise tenue mécanique sous contrainte, ce qui n'a finalement permis de réaliser qu'un seul essai de pervaporation avec le copolymère avec 48% de greffons courts. Il apparaît ici encore que l'introduction de greffons augmente le flux tout en ne diminuant que très peu la sélectivité par rapport à l'acétate de cellulose précurseur. Cependant, pour l'acétate de cellulose précurseur et pour le copolymère greffé, la composition du pervaporat est très proche de celle de l'azéotrope. Les membranes étudiées permettent donc uniquement de franchir la limitation thermodynamique imposée par l'azéotrope, ce qui serait a priori suffisant pour l'utilisation d'un procédé hybride combinant une unité de distillation et une unité de pervaporation selon les travaux de Rautenbach et de son équipe si les membranes présentaient les propriétés mécaniques requises pour cette application.

Conclusion générale

En perspective, la synthèse de copolymères greffés par polymérisation radicalaire contrôlée nous apparaît très prometteuse pour la réalisation de matériaux polymères pour les procédés de séparation membranaire. Dans le futur, elle pourra certainement permettre d'obtenir une grande variété de matériaux d'architecture contrôlée avec un bon caractère filmogène et des compositions qui pourront varier de manière progressive. Cette première approche nous apparaît donc comme pleine de perspectives dans le domaine de la séparation membranaire. Dans le cadre de cette thèse, nous avons souligné les avantages de l'ATRP mais également certains de ses inconvénients, notamment la sensibilité à l'oxygène des catalyseurs utilisés ou la présence de traces résiduelles de catalyseur. Ces derniers nous apparaissent relativement limitants à l'heure actuelle et ils devraient à notre avis conduire à l'avenir à s'intéresser à d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Une première expérience acquise au LCPM sur la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMRP) pourrait ainsi être mise à profit pour la préparation de nouveaux copolymères greffés. Une autre technique prometteuse, bien que plus difficile à mettre en œuvre, car la plupart des composés requis ne sont pas disponibles dans le commerce, nous semble être la polymérisation par RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer) ou celle par MADIX, technique apparentée.

En termes de séparation membranaire, la démarche développée dans cette thèse nous semble pouvoir apporter des perspectives intéressantes pour d'autres mélanges exclusivement organiques. Un exemple majeur notamment pour les Etats-Unis concerne la séparation du mélange MTBE/MeOH, mélange très voisin du mélange ETBE/EtOH et pour lequel les copolymères obtenus devraient présenter des propriétés de perméabilité sélective encore meilleures si l'on considère l'état de l'art antérieur dans la littérature. La séparation d'autres mélanges de type aprotique/protique pourrait également représenter un intérêt, avec par exemple le cas de la séparation ester/alcool. Dans un tout autre ordre d'idées, la séparation de mélanges de type aromatique/alcane représente également un fort enjeu pour l'industrie pétrolière. L'approche proposée dans cette thèse pourrait également conduire à des matériaux polaires intéressants pour ce type de séparation très difficile à mettre en œuvre par les techniques de séparation conventionnelles, en raison d'équilibres liquide-vapeur très défavorables à la distillation sur toute la gamme de composition.

Enfin, concernant le mélange azéotropique DMC/MeOH, les très rares travaux décrits dans la littérature jusqu'à présent, associés à notre première expérience, nous incitent à proposer de nouvelles démarches pour cette séparation. Par exemple, la synthèse de copolymères greffés par PRC à partir de chitosane, dont les excellentes performances sont décrites dans la littérature, à partir d'un monomère possédant des sites donneurs de liaison hydrogène et dont l'homopolymère ne serait pas soluble dans les alcools, serait une voie intéressante à explorer pour obtenir des matériaux ayant des performances pour la séparation du mélange azéotropique DMC/MeOH voisines de celles obtenues avec les copolymères mis en œuvre au cours de cette thèse pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH. Une autre approche intéressante pourrait consister à étudier des dérivés de polymères ou copolymères fortement semi-cristallins tels que l'alcool polyvinylique ou les copolymères EVOH.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Quang Trong NGUYEN, Professeur, LPBS, Université de Rouen, Mont Saint Aignan

**Monsieur Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier II,
Montpellier**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame HEURTEFEU Magali

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Nouveaux copolymères dérivés d'esters cellulosiques par polymérisation radicalaire
contrôlée. Application à la purification du carbonate de diméthyle par un procédé de
séparation par membrane"**

en vue de l'obtention du titre de :

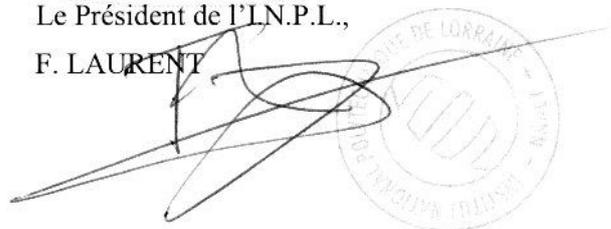
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 22 septembre 2008

Le Président de l'LN.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX