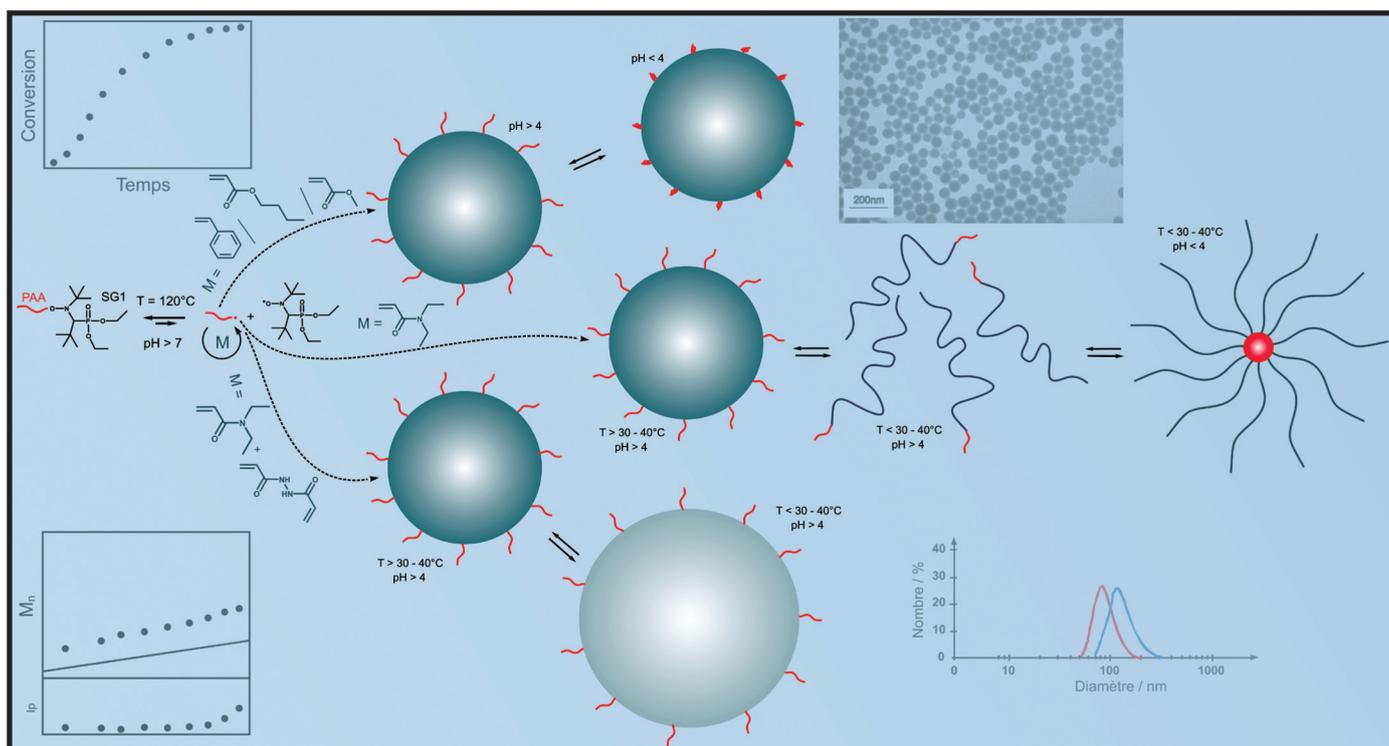


# Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion sans tensioactif

*Synthèse de nanoparticules thermo- et/ou pH-sensibles*



Guillaume Delaittre



Guillaume Delaittre

**Polymérisation Radicalaire Contrôlée  
En Emulsion et Dispersion sans Tensioactif**

*Synthèse de Nanoparticules Thermo –  
et/ou pH-sensibles*

Thèse

Editions EDILIVRE APARIS  
Collection Universitaire  
75008 Paris – 2010

[www.edilivre.com](http://www.edilivre.com)

Edilivre Éditions APARIS

56, rue de Londres – 75008 Paris

Tél. : 01 41 62 14 40 – Fax : 01 41 62 14 50 – mail : [actualites@edilivre.com](mailto:actualites@edilivre.com)

Tous droits de reproduction, d'adaptation et de traduction,  
intégrale ou partielle réservés pour tous pays.

ISBN : 978-2-8121-2816-5

Dépôt légal : Décembre 2010

© Edilivre Éditions APARIS, 2010

« Le temps qui passe est notre professeur,  
KNOWLEDGE IS POWER »

**Mass Hysteria**  
*Le Bien-Être et la Paix*



*En souvenir de mon grand-père maternel,  
A mes parents, mon frère et mes grands-parents,  
A Lisa pour tout ce que tu m'apportes.*



*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université Pierre & Marie Curie (Paris 6) dirigé par le Pr. Patrick Hémerly.*

*Je remercie donc tout d'abord le Pr. Patrick Hémerly pour m'avoir permis d'effectuer mon stage de DEA puis ma thèse au sein de son unité ainsi que pour la liberté qu'il m'a laissée afin de profiter au maximum des possibilités offertes par le laboratoire. Egalement merci pour les anecdotes de laboratoire de ces jeunes années de chercheur qui sont toujours plaisantes et amusantes à entendre !*

*Tout naturellement, mes remerciements les plus sincères vont au Pr. Bernadette Charleux pour m'avoir accepté en DEA avec un dossier « moyen » d'IST puis de m'avoir fait confiance pour la poursuite de ce sujet en thèse. Bernadette, je te suis très reconnaissant pour la latitude dont tu as pu faire preuve à mon égard, que ce soit en terme d'échéances (et il a toujours fallu que tu sois patiente !) ou d'idées. Je te remercie aussi pour l'intérêt que tu as toujours porté à mon travail en le valorisant dès qu'il était possible. J'ai beaucoup appris durant ces 4+x années avec toi et pas seulement en science pure. Un énorme MERCI.*

*Pour me montrer la voie dans cette thèse, il fallait bien s'y mettre à deux ! Cette thèse n'aurait pas été la même sans un second encadrant de haut vol. Ma très sincère gratitude va donc au Dr. Maud Save. Maud, tu m'as appris l'analyse critique et la remise en question personnelle quotidienne qui incombent à tout chercheur. Mais en plus, tu m'as montré que l'on pouvait être sérieux dans son travail tout en étant tout le temps (ou presque !) de bonne humeur. Je suis également très heureux de pouvoir te compter comme amie. Un très grand MERCI.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance aux Pr. Filip Du Prez et André Laschewsky pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs et cela malgré leurs emplois du temps chargés à cette période. Je tiens à exprimer tous les respects que j'ai pour eux et pour leur travail et les remercie pour leur analyse critique de mon manuscrit.*

*Je souhaite remercier également le Pr. Dominique Hourdet et le Dr. David Duracher pour avoir accepté les rôles respectifs de Président du jury et d'examineur. Leur expertise dans divers domaines ont permis de se poser de bonnes questions. Dominique, je crois que je n'aurai plus l'occasion de rejouer au foot avec vous et quel dommage !*

*J'adresse un très grand merci au Pr. Christophe Chassenieux qui, en raison d'un emploi du temps surchargé, n'a pu se joindre au jury. Christophe, merci de*

*m'avoir accueilli au Mans (ville que j'ai découverte plutôt sympa !) et avoir fait preuve de tant de patience et d'envie de comprendre des systèmes pour le moins farfelus en apparence. Ta bonne humeur permanente est exceptionnelle et fait du bien !*

*Je remercie également le Dr. Laurent Bouteiller, Directeur de Recherches au CNRS, pour m'avoir permis de réaliser des études de NanoDSC et en avoir également fait lui-même. J'espère que nous pourrons en tirer quelque chose d'intéressant dans un futur proche.*

*Que la société ARKEMA soit remerciée pour m'avoir fourni et permis d'utiliser le SG1, la MONAMS et la MAMA. Je remercie tout particulièrement le Dr. Stéphanie Magnet qui a permis l'obtention d'un brevet et qui s'est toujours montrée très amicale à mon égard. Et merci à Laurence Couvreur pour son travail de thèse qui a permis d'obtenir le PAA-SG1 sans lequel je n'existerais pas...*

*Mon travail n'aurait pas été aussi « facile » sans de nombreux collaborateurs au laboratoire. Odile (Sépulchre), merci pour votre rigueur sans laquelle il n'y aurait probablement pas de GPC au labo. Joël (Belleney), merci pour tous ces tubes RMN passés durant 4 ans. Boubouille (Chong Bui), un grand merci pour tes conseils de chimie orga et ta bonne humeur permanente ! Ah ces nems réchauffés à l'étuve ! Michel (Moreau), merci pour tes conseils de « vieux briscard » (d'Estaing, ah ah ah !) et pour tes jeux de mots qui, moi, me font rire ! David (Kréher), merci pour ta disponibilité exemplaire et pour nous montrer à tous ce qu'est la motivation et la passion d'un jeune chercheur. Sandrine (Pensec), merci de nous montrer qu'être un bon enseignant-chercheur est possible tout en ayant une vie de famille et aussi merci pour l'appart !*

*Je n'oublie pas de remercier mes différents stagiaires, Sébastien Méghezi, Marion Derumigny et Stéphanie Boissé. Même si vous n'avez pas eu des résultats directs (et encore... pas sûr !), vous avez permis d'éliminer des pistes et ça, c'est un gain de temps énorme. Vraiment merci !*

*Merci à Julien Nicolas pour m'avoir encadré en DEA et en début de thèse ainsi que pour m'avoir donné l'exemple à suivre. Je ne ferai pas un concours avec toi ! Merci à Cathy Lefay pour ces conseils et pour ces coups de gueule mémorables ! Merci aussi à Sébastien Fréal-Saison pour sa gentillesse et les discussions sympas. Merci à Jean-Charles Buffet pour son dynamisme (Parisien va !). Merci à Charlotte Dire pour avoir ramené un peu de féminité dans le bureau et pour avoir partagé les questions sur la NMP, bon courage à toi pour la fin ! Merci à Fabrice Audouin pour avoir amené un peu de soleil du sud-ouest dans cette grisaille parisienne (Allez les Girondins !). Merci aux indissociables Steban Ortega et Julien « Poilu » Bernard pour le formidable tandem de comiques-imitateurs qu'ils nous ont interprété pendant un an... Mémorable ! Merci à Lorraine Tessier pour sa bonne humeur même les mauvais jours et son rire communicatif (hahahah), on aurait vraiment voulu que tu restes ! Vielen Dank à Jutta Rieger pour sa gentillesse, ses conseils toujours réfléchis, sa tchache allemande (?) et pour être mon amie. Merci à François Stoffelbach pour la rigueur ramenée après le départ de Maud et son intégration finalement réussie. BCh rules !*

*Je n'oublie pas mes camarades des AJA, PH et LB teams ! Merci à Emmanuel Um pour les nombreux débats foot (Parisien aussi va !). Merci à David Bléger pour son humour, je dirais « à apprivoiser ». Merci à Alexandre Brouzes pour ses innombrables dépannages informatiques et pour l'excellente semaine passée en sa compagnie au JEPO. Très grand merci à Benjamin Isare pour sa ch'ti attitude, sa personnalité unique et pour avoir toujours été là pour moi. Merci à Thomas Pinault pour sa « Duracell » attitude, son envie de partager et pour avoir été là pour moi aussi. Merci à Emmanuelle Bugnet pour sa simplicité et sa douce gentillesse. Merci à Fabien Périneau pour son humour bien placé et sa force tranquille (Qu'est-ce qu'on rigole bien devant au Parc des Princes !). Merci à Mathilde Bellot pour son aide précieuse et sa « grande gueule » (il en faut !). Merci à Marion Tharcis pour avoir montré qu'il était possible de s'intégrer rapidement lorsqu'on est simple et avenant.*

*Merci enfin à Lisa qui me rend quelqu'un de meilleur pour les autres au jour le jour. Je ne connais personne de plus gentille que toi. Je suis fier que tu m'aies « choisi ». J'espère te le rendre un peu.*



# TABLE DES MATIERES

|   |           |
|---|-----------|
| Liste des abréviations .....  | 17        |
| Introduction générale.....  | 23        |
| <b>1 Etude bibliographique.....</b>   | <b>27</b> |
| <b>Introduction.....</b>  | <b>29</b> |
| <b>1.1 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée.....</b>   | <b>29</b> |
| 1.1.1 Terminologie et principe .....  | 30        |
| 1.1.2 Terminaison réversible.....   | 31        |
| 1.1.3 Transfert réversible .....  | 41        |
| 1.1.4 Mécanisme mixte.....  | 45        |
| <b>1.2 La PR(C) en milieu aqueux dispersé.....</b>  | <b>47</b> |
| 1.2.1 La polymérisation en émulsion .....   | 48        |
| 1.2.2 La polymérisation en dispersion .....   | 52        |
| 1.2.3 La PRC en milieux aqueux dispersés.....   | 53        |
| <b>1.3 Utilisation de réactifs macromoléculaires hydrosolubles<br/>ou amphiphiles pour la polymérisation en milieu aqueux dispersé.....</b> | <b>59</b> |
| 1.3.1 Macromonomères hydrosolubles ou amphiphiles .....   | 59        |
| 1.3.2 Macroamorceurs hydrosolubles ou amphiphiles.....  | 61        |
| 1.3.3 Macroagents de transfert hydrosolubles ou amphiphiles .....   | 63        |
| <b>1.4 Synthèse et applications des micro-/nanogels sensibles à un stimulus .....</b>   | <b>66</b> |
| 1.4.1 Polymères hydrosolubles sensibles à un stimulus .....   | 66        |
| 1.4.2 Préparation des microgels sensibles à un stimulus.....  | 69        |
| 1.4.3 Applications.....   | 76        |
| <b>Conclusion .....</b>   | <b>78</b> |
| <b>2 Synthèse de nanoparticules à cœur hydrophobe .....</b>   | <b>82</b> |
| <b>Introduction .....</b>   | <b>87</b> |
| <b>2.1 Synthèse de la macroalcoxyamine poly(acide acrylique)<br/>fonctionnalisé SG1.....</b>  | <b>84</b> |
| <b>2.2 Utilisation du PAA-SG1 en polymérisation radicalaire<br/>contrôlée en émulsion.....</b>  | <b>92</b> |
| 2.2.1 Essais préliminaires .....  | 92        |
| 2.2.2 Système de référence – Neutralisation du PAA-SG1 par la soude .....   | 97        |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| 2.2.3  | Concentration en macroalcoxyamine PAA-SG1 .....   | 105        |
| 2.2.4  | Degré de polymérisation de la macroalcoxyamine PAA-SG1 .....  | 114        |
| 2.2.5  | Concentration initiale en nitroxyde libre.....  | 121        |
| 2.2.6  | Addition d'un comonomère .....  | 129        |
| 2.2.7  | Taux de solide visé.....  | 136        |
| 2.2.8  | Température de polymérisation.....  | 140        |
| 2.2.9  | Mode d'introduction de la macroalcoxyamine PAA-SG1 .....  | 145        |
| <b>2.3</b>   | <b>Discussion et proposition d'un mécanisme .....</b>   | <b>149</b> |
| 2.3.1  | Caractéristiques de la polymérisation et des polymères .....  | 149        |
| 2.3.2  | Caractéristiques colloïdales.....   | 151        |
| 2.3.3  | Mécanisme de la polymérisation et de formation des particules .....   | 154        |
| 2.3.4  | Discussion sur l'effet de compartimentation .....   | 157        |
| <b>2.4</b>   | <b>Caractéristiques colloïdales des latex .....</b>   | <b>165</b> |
| 2.4.1  | Sensibilité au pH .....   | 165        |
| 2.4.2  | Influence de la concentration en sels.....  | 167        |
| 2.4.3  | Redispersion des latex lyophilisés .....  | 168        |
| 2.4.4  | Analyse des latex de PS par diffusion statique de la lumière .....  | 173        |
| <b>2.5</b>   | <b>Synthèse d'architectures .....</b>   | <b>179</b> |
| 2.5.1  | Copolymère à blocs d'acrylate de <i>n</i> -butyle<br>et de styrène par polymérisation en émulsion ensemencée.....       | 179        |
| 2.5.2  | Copolymère à blocs d'acrylate de <i>n</i> -butyle<br>et de styrène par copolymérisation en émulsion en deux étapes..... | 184        |
| <b>Conclusion</b> .....  | <b>188</b>  |            |
| <b>3 Synthèse de nanoparticules et nanogels à cœur thermosensible.....</b>   | <b>193</b>  |            |
| <b>Introduction.....</b>   | <b>195</b>  |            |
| <b>3.1 Synthèse de copolymères poly(acide acrylique)-<i>b</i>-poly(<i>N</i>, <i>N</i>'diéthylacrylamide) par<br/>polymérisation radicalaire<br/>contrôlée en dispersion.....</b> | <b>196</b>  |            |
| 3.1.1  | Transposition du système PAA-SG1/Monomère hydrophobe .....  | 197        |
| 3.1.2  | Température de polymérisation.....  | 199        |
| 3.1.3  | Concentration initiale en SG1 libre.....  | 201        |
| 3.1.4  | Concentration initiale en macroalcoxyamine PAA-SG1.....   | 203        |
| 3.1.5  | Degré de polymérisation de la macroalcoxyamine .....  | 207        |
| 3.1.6  | Taux de solide visé.....  | 209        |
| 3.1.7  | Copolymérisation avec le <i>N</i> , <i>N</i> -diméthylacrylamide .....  | 211        |
| 3.1.8  | Proposition d'un mécanisme et discussion .....  | 212        |
| 3.1.9  | Etude de diffusion de la lumière .....  | 214        |
| 3.1.10   | Double-sensibilité des copolymères PAA- <i>b</i> -PDEAAm .....  | 217        |
| <b>3.2 Synthèse de nanogels thermosensibles.....</b>   | <b>229</b>  |            |
| 3.2.1  | En <i>batch</i> .....   | 229        |
| 3.2.2  | En 2 étapes .....   | 238        |
| 3.2.3  | Réticulation physique .....   | 245        |
| 3.2.4  | Double-sensibilité des nanogels de PAA- <i>b</i> -P(PDEAAm- <i>co</i> -CL) .....  | 250        |
| <b>Conclusion</b> .....  | <b>252</b>  |            |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4 Matériels &amp; méthodes .....</b>                                      | <b>257</b> |
| <b>4.1 Réactifs .....</b>  | <b>259</b> |
| <b>4.2 Matériel et modes opératoires.....</b>                                | <b>260</b> |
| 4.2.1 Réacteur de polymérisation .....                                       | 260        |
| 4.2.2 Synthèse du poly(acide acrylique) terminé SG1.....                     | 261        |
| 4.2.3 Synthèse du <i>N, N</i> -diéthylacrylamide .....                       | 261        |
| 4.2.4 Polymérisations radicalaires contrôlées en milieu aqueux dispersé..... | 262        |
| 4.2.5 Méthylation des polymères .....  | 263        |
| 4.2.6 Pulvérisation des latex .....  | 264        |
| <b>4.3 Caractérisation des latex .....</b>                                   | <b>264</b> |
| 4.3.1 Gravimétrie .....  | 264        |
| 4.3.2 Diffusion dynamique de la lumière .....                                | 264        |
| 4.3.3 Fractionnement hydrodynamique capillaire.....                          | 269        |
| 4.3.4 Microscopie électronique à transmission .....                          | 269        |
| 4.3.5 Microscopie à force atomique .....                                     | 270        |
| 4.3.6 pH-métrie .....  | 270        |
| <b>4.4 Caractérisation des polymères.....</b>                                | <b>270</b> |
| 4.4.1 Chromatographie d'exclusion stérique .....                             | 270        |
| 4.4.2 Résonance magnétique nucléaire .....                                   | 271        |
| 4.4.3 Thermogravimétrie .....  | 272        |
| 4.4.4 Calorimétrie différentielle à balayage.....                            | 272        |
| 4.4.5 Calorimétrie différentielle à balayage à très haute sensibilité .....  | 272        |
| <b>Conclusion générale .....</b>   | <b>275</b> |
| <b>Références bibliographiques .....</b>                                     | <b>279</b> |
| <b>PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....</b>                                       | <b>301</b> |
| <b>A.1 Chem. Commun. 2005, 5, 614 .....</b>                                  | <b>301</b> |
| <b>A.2 Polym. Prepr. 2005, 46, 345 .....</b>                                 | <b>301</b> |
| <b>A.3 Soft Matter 2006, 2, 223 .....</b>                                    | <b>302</b> |
| <b>A.4 Brevet d'invention 2007, FR 0752941.....</b>                          | <b>302</b> |
| <b>A.5 Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1528 .....</b>                      | <b>303</b> |
| <b>A.6 Macromolecules 2008, acceptée.....</b>                                | <b>303</b> |
| <b>FORMULES MATHÉMATIQUES .....</b>  | <b>305</b> |
| <b>B.1 Masses molaires .....</b>   | <b>305</b> |
| B.1.1 Masses molaires moyennes.....  | 305        |
| B.1.2 Masse molaire théorique .....  | 305        |
| B.1.3 Efficacité d'amorçage .....  | 306        |
| <b>B.2 Cinétique .....</b>   | <b>306</b> |
| B.2.1 Concentration en radicaux propageants.....                             | 306        |
| B.2.2 Concentration en SG1 libre .....                                       | 306        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>B.3 Polymérisation en émulsion .....</b> | <b>307</b> |
| B.3.1 Vitesse de polymérisation .....       | 307        |
| B.3.2 Diamètre des particules (DDL).....    | 307        |
| B.3.3 Nombre de particules.....             | 307        |
| B.3.4 Diamètre des particules (MET).....    | 308        |
| B.3.5 Conversion en monomère.....           | 308        |

## LISTE DES ABREVIATIONS

|              |  |
|--------------|--|
| $\Gamma$     | tension interfaciale d'une particule   |
| $\Phi$       | taux de gonflement d'un nanogel  |
| $\alpha$     | degré d'ionisation   |
| $\delta$     | déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire   |
| $\rho_p$     | masse volumique du polymère  |
| $\rho_s$     | masse volumique du styrène   |
| $v_p$        | volume d'une particule   |
| $\sigma$     | indice de polydispersité d'une distribution de tailles de particule en diffusion dynamique de la lumière |
| $\tau$       | temps de relaxation  |
| $\tau_{sol}$ | taux de solide théorique   |
| $\varphi_p$  | fraction volumique en polymère au sein d'une particule   |
| $\chi$       | paramètre d'interaction de Flory-Huggins   |
| zVP          | z-vinylpyridine ( $z = 2, 3$ ou $4$ )  |
| $A_2$        | second coefficient du viriel statique  |
| $A_c$        | aire stabilisée par une chaîne de polymère   |
| $A_p$        | aire d'une particule   |
| AA           | acide acrylique  |
| AAm          | acrylamide   |
| ABu          | acrylate de <i>n</i> -butyle   |
| AcV          | acétate de vinyle  |
| ACPA/V-501   | 4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque)  |
| ACPDB        | acide 4-benzodithioyl-4-cyanopentanoïque   |
| AFM          | microscopie à force atomique   |
| AGET         | activateur généré par transfert d'électron   |
| AIBN         | 2,2'-azobis(isobutyronitrile)  |
| AM           | anhydride maléique   |
| AMe          | acrylate de méthyle  |
| AN           | acrylonitrile  |
| ANa          | acrylate de sodium   |
| ARGET        | activateur régénéré par transfert d'électron   |

|                 |  |
|-----------------|--|
| ATRA            | addition radicalaire par transfert d'atome   |
| ATRP            | polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome   |
| BPO             | peroxyde de benzoyle   |
| BSA             | albumine du sérum bovin  |
| C               | concentration en polymère  |
| CCT             | transfert de chaîne catalytique  |
| CHDF            | fractionnement hydrodynamique capillaire   |
| CL              | réticulant ( <i>crosslinker</i> )  |
| cmc             | concentration micellaire critique  |
| CoMRP           | polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt   |
| COV             | composés organiques volatils   |
| DBN             | di- <i>tert</i> -butylnitroxyde  |
| DDL             | diffusion dynamique de la lumière  |
| DMAAm           | <i>N, N</i> -diméthylacrylamide  |
| DEAEMA          | méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle   |
| DMAE(M)A        | (méth)acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle  |
| DMF             | <i>N, N</i> -diméthylformamide   |
| dn/dc           | incrément d'indice de réfraction   |
| D               | diamètre d'une particule   |
| D <sub>0</sub>  | coefficient de diffusion   |
| D <sub>n</sub>  | diamètre moyen en nombre des particules  |
| D <sub>w</sub>  | diamètre moyen en masse des particules   |
| DP <sub>n</sub> | degré de polymérisation moyen en nombre  |
| DSC             | calorimétrie différentielle à balayage   |
| DSL             | diffusion statique de la lumière   |
| DT              | transfert dégénératif  |
| DTB             | dithiobenzoate   |
| E <sub>a</sub>  | énergie d'activation   |
| <i>f</i>        | efficacité d'amorçage instantanée  |
| f <sub>s</sub>  | fraction molaire en styrène dans le mélange de monomère en copolymérisation                                    |
| F <sub>s</sub>  | fraction molaire en styrène dans un copolymère   |
| HE (M) A        | (méth)acrylate d'hydroxyéthyle   |
| HPLC            | chromatographie en phase liquide à haute performance   |
| HSDSC           | calorimétrie différentielle à balayage à haute sensibilité   |
| I <sub>p</sub>  | indice de polymolécularité   |
| IP              | indice de polydispersité d'une distribution de tailles de particule en microscopie électronique à transmission |
| ICAR            | amorceur pour la régénération continue du catalyseur en ATRP   |
| ITP             | polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode  |

|           |  |
|-----------|--|
| K         | constante d'équilibre d'activation / désactivation   |
| $k_c$     | constante de vitesse de recombinaison  |
| $k_d$     | constante de vitesse de dissociation   |
| $k_p$     | constante de vitesse de propagation  |
| $k_t$     | constante de vitesse de terminaison  |
| KPS       | persulfate de potassium  |
| LCST      | température critique haute de solubilité   |
| M         | monomère   |
| $M_n$     | masse molaire moyenne en nombre  |
| $M_w$     | masse molaire moyenne en masse   |
| MAA       | acide méthacrylique  |
| MABu      | méthacrylate de <i>n</i> -butyle   |
| MAM       | méthacrylate de méthyle  |
| MAMA      | acide 2-méthyl-2-[ <i>N</i> -tertiobutyl- <i>N'</i> (diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl) aminoxy] propionique |
| MAPOE     | méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène)   |
| MBAAm     | <i>N</i> , <i>N'</i> méthylènebisacrylamide  |
| MET       | microscopie électronique à transmission  |
| mol %     | pourcentage molaire  |
| MONAMS    | 2-[ <i>N</i> -tertiobutyl- <i>N'</i> (1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl) aminoxy]                          |
| MOXA      | 2-méthyl-2-oxazoline   |
| $MW_S$    | masse molaire du styrène   |
| $\bar{n}$ | nombre moyen de radicaux par particule   |
| $N_A$     | nombre d'Avogadro  |
| $N_{AA}$  | degré de polymérisation d'un bloc poly(acide acrylique)  |
| $N_S$     | degré de polymérisation d'un bloc polystyrène  |
| $N_c$     | nombre de chaînes par particule  |
| $N_p$     | nombre de particules   |
| NAS       | <i>N</i> -acryloylsuccinimide  |
| NB        | norbornène   |
| NiPAAm    | <i>N</i> -isopropylacrylamide  |
| NVCL      | <i>N</i> -vinylcaprolactame  |
| NVP       | <i>N</i> -vinylpyrrolidone   |
| NMP       | polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes  |
| OE        | oxyde d'éthylène   |
| ODN       | oligodésoxyribonucléotide  |
| OMRP      | polymérisation radicalaire contrôlée par les composés organométalliques  |
| OOEDA     | diacrylate d'oligo(oxyde d'éthylène)   |
| OP        | oxyde de propylène   |
| OSET      | transfert d'électron hors de la sphère de coordination   |

|                     |   |
|---------------------|---|
| P                   | polymère  |
| P (X)               | poly (X) avec X = monomère  |
| $p_t$               | probabilité de terminaison d'un radical entrant dans une particule avec un radical déjà présent |
| PCR                 | amplification en chaîne par polymérisation  |
| pH                  | négatif du logarithme décimal de la concentration en ion hydronium                              |
| pK <sub>a</sub>     | négatif du logarithme décimal de la constante d'acidité K <sub>a</sub>                          |
| POE <sub>n</sub> DA | diacrylate de poly(oxyde d'éthylène) de degré de polymérisation moyen en nombre égal à n        |
| PRC                 | polymérisation radicalaire contrôlée  |
| PRE                 | effet radical persistant  |
| PROXYL              | 2,2',5,5'-tétraméthylpyridine-N-oxyle   |
| q                   | vecteur d'onde  |
| QTRP                | polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de quinone                                   |
| r                   | excès de SG1 libre par rapport à l'alcoxyamine  |
| r <sub>ABu</sub>    | rapport de réactivité de l'acrylate de <i>n</i> -butyle   |
| r <sub>S</sub>      | rapport de réactivité du styrène  |
| R <sub>0</sub>      | rapport de Rayleigh   |
| R <sub>g</sub>      | rayon de giration   |
| R <sub>h</sub>      | rayon hydrodynamique  |
| RAFT                | polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation        |
| RI                  | indice de réfraction  |
| RITP                | polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode inverse                               |
| RMN                 | résonance magnétique nucléaire  |
| ROMP                | polymérisation par ouverture de cycle par métathèse   |
| RTCP                | polymérisation radicalaire contrôlée catalysée par transfert de chaîne réversible               |
| S                   | styrène   |
| SCK                 | particules à écorce réticulée   |
| SDS                 | dodécylsulfate de sodium  |
| SEC                 | chromatographie d'exclusion stérique  |
| SG1/DEPN            | <i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde             |
| SFRP                | polymérisation radicalaire contrôlée par les radicaux stables                                   |
| SR&NI               | amorçages direct et inverse simultanée en ATRP  |
| SS                  | sulfonate de styrène  |
| t                   | temps   |
| T                   | température   |
| T <sub>g</sub>      | température de transition vitreuse  |
| TEMPO               | 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxyde  |

|                      |  |
|----------------------|--|
| TGA                  | analyse thermogravimétrique  |
| THF                  | tétrahydrofurane   |
| TiCp <sub>2</sub> Cl | dichlorure de di(cyclopentadiényl)titane)  |
| TIPNO                | 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyle   |
| TOEDA                | diacrylate de tri(oxyde d'éthylène)  |
| UCST                 | température critique haute de solubilité   |
| V-50                 | dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide)   |
| V-501/ACPA           | 4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque)  |
| V <sub>p</sub>       | vitesse de polymérisation  |
| V <sub>s</sub>       | volume molaire partiel du styrène  |
| VPPT                 | température de transition de phase volumique   |
| wt.%                 | pourcentage en masse   |
| x                    | conversion en monomère   |
| Z-av.                | diamètre moyen en intensité des particules en diffusion dynamique de la lumière ( <i>Z-average</i> ) |



# INTRODUCTION GENERALE

Depuis son apparition, il y a maintenant plus de quinze ans, la polymérisation radicalaire contrôlée a révolutionné l'approche des spécialistes pour la synthèse de polymères de composition, structure et architecture complexes. En effet, auparavant limitée à l'utilisation de la polymérisation ionique et sa mise en œuvre peu pratique, l'ingénierie macromoléculaire s'ouvre maintenant au contrôle de ces paramètres par de nouveaux procédés en s'affranchissant des purifications extrêmes (plus grande variété de monomères, milieu aqueux accessible entre autres). Les perspectives d'utilisation des polymères se sont élargies et ont commencé de façon spectaculaire à intéresser de nombreux spécialistes dans d'autres domaines de recherche (assemblages supramoléculaires, vésicules polymère, matériaux hybrides organiques/inorganiques, surfaces à haute densité de greffage, bioconjugués...).

Depuis les premiers travaux d'Otsu et Rizzardo au début des années 80, plusieurs techniques de contrôle sont apparues et quatre d'entre elles occupent aujourd'hui le devant de la scène grâce à leur simplicité et leurs performances. Basées sur des mécanismes de terminaison réversible (NMP, ATRP) ou de transfert réversible (RAFT, DT), ces méthodes ont été largement étudiées en milieu homogène (*i.e.* en masse ou en solution) tant sur l'aspect structural des polymères obtenus que sur le plan des mécanismes de polymérisation. La connaissance avancée de ces derniers ont permis de repousser les limites initiales de chaque système. La fréquence élevée de publications sur le sujet ainsi que l'apparition de nombreuses nouvelles techniques montrent que le domaine est encore en plein essor.

En revanche, la transposition immédiate de ces méthodes en milieux aqueux dispersés (*i.e.* en émulsion, en dispersion...) demeure un défi. Elle représente un intérêt supplémentaire dans la mesure où ces procédés présentent d'importants avantages par rapport aux milieux homogènes (pas de solvant organique, exothermie globale limitée, vitesses de polymérisation élevées, diminution de viscosité, obtention de particules, confinement micro- ou nanométrique de la matière). La dégradation de notre environnement encourage d'autant plus le recours à de tels procédés dits « propres » (dans une certaine mesure), ce qui pour les industriels placés sous la contrainte, présente un intérêt non négligeable.

Le sujet de cette étude à financement ministériel constitue une part de l'héritage légué par cinq précédentes thèses financées par Arkema (ex-Atofina) depuis 1996 et s'appuie sur l'expertise unique en France de l'équipe du Pr. Charleux, au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères, dans le domaine la polymérisation radicalaire contrôlée en milieu aqueux dispersé. Muriel Lansalot, Céline Farcet et Julien Nicolas ont ainsi étudié la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion et miniémulsion. Laurence Couvreur et Catherine Lefay se sont quant à elles intéressées à la (co) polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique en solution et à l'utilisation des ses (co)polymères comme stabilisants pour la polymérisation en (mini)

émulsion. D'excellents résultats ont été obtenus avec la synthèse d'homopolymères bien définis et fonctionnalisés, de copolymères à blocs ou à gradient de composition en parallèle à la production de latex stables jusqu'à des taux de solide de 26%. La majorité des mécanismes mis en jeu a été élucidée.

Néanmoins, il a toujours été nécessaire d'avoir recours à des procédés complexes comme la polymérisation en miniémulsion ou en émulsion ensemencée pour atteindre ces objectifs. Notre étude s'est donc tout d'abord orientée vers la mise en place d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu aqueux dispersé le plus simple possible, *i.e.* en émulsion *batch ab initio*, ce qu'aucune autre équipe de recherche n'avait pu réussir jusqu'alors. Pour cela, nous avons eu recours à l'utilisation d'une macroalcoxyamine polyélectrolyte jouant le triple rôle d'amorceur, d'agent de contrôle de la polymérisation et de stabilisant des particules pour la polymérisation en émulsion du styrène ou de l'acrylate de *n*-butyle ou en dispersion du *N, N*-diéthylacrylamide.

Pour permettre une lecture aisée et une bonne compréhension de ce mémoire, nous avons eu recours à l'organisation suivante. En premier, nous présenterons une étude bibliographique appelée à situer les différentes thématiques abordées pendant ce travail de thèse (Chapitre 1).

Le Chapitre 2 décrira les résultats obtenus dans le cadre de la polymérisation radicalaire contrôlée par le SG1 du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle en émulsion. La discussion portera sur la cinétique de polymérisation, le contrôle des masses molaires et les caractéristiques colloïdales des latex obtenus. Différents paramètres influant sur ces critères seront étudiés. Nous soumettrons un mécanisme plausible de formation des particules et une discussion sur la cinétique de polymérisation liée au milieu hétérogène sera proposée. Nous évoquerons les propriétés particulières des particules et copolymères obtenus au travers d'études de diffusion de la lumière et de microscopie électronique pour finir sur la synthèse d'architectures complexes.

Le Chapitre 3 exposera les détails de la synthèse de particules réversiblement dissociables par un procédé de polymérisation en dispersion. Les paramètres influençant les caractéristiques macromoléculaires et colloïdales seront encore une fois évoqués. Des études de physico-chimie nous permettront de mettre en évidence le caractère bistimulable des copolymères et particules synthétisés. Nous verrons que l'introduction de réticulant nous a permis de figer la structure de ces particules empêchant la dissociation et produisant ainsi des nanogels dont le volume peut être modifié selon l'environnement. La synthèse de colloïdes nanostructurés sera également abordée.

Enfin, le Chapitre 4 nous permettra de présenter l'aspect expérimental de ce travail en décrivant le matériel et les méthodes utilisés pour la synthèse et la caractérisation des polymères et des colloïdes.

# CHAPITRE 1

## Etude bibliographique



# SOMMAIRE DU CHAPITRE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction .....</b>   | <b>29</b> |
| <b>1.1 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée.....</b>   | <b>29</b> |
| 1.1.1 Terminologie et principe .....  | 30        |
| 1.1.2 Terminaison réversible.....   | 31        |
| 1.1.3 Transfert réversible.....   | 41        |
| 1.1.4 Mécanisme mixte.....  | 45        |
| <b>1.2 La PR(C) en milieu aqueux dispersé.....</b>  | <b>47</b> |
| 1.2.1 La polymérisation en émulsion.....  | 48        |
| 1.2.2 La polymérisation en dispersion.....  | 52        |
| 1.2.3 La PRC en milieux aqueux dispersés .....  | 53        |
| <b>1.3 Utilisation de réactifs macromoléculaires hydrosolubles<br/>ou amphiphiles pour la polymérisation en milieu aqueux dispersé.....</b> | <b>59</b> |
| 1.3.1 Macromonomères hydrosolubles ou amphiphiles .....   | 59        |
| 1.3.2 Macroamorceurs hydrosolubles ou amphiphiles.....  | 61        |
| 1.3.3 Macroagents de transfert hydrosolubles ou amphiphiles.....  | 63        |
| <b>1.4 Synthèse et applications des micro-/nanogels sensibles<br/>à un stimulus.....</b>  | <b>66</b> |
| 1.4.1 Polymères hydrosolubles sensibles à un stimulus.....  | 66        |
| 1.4.2 Préparation des microgels sensibles à un stimulus.....  | 69        |
| 1.4.3 Applications .....  | 76        |
| <b>Conclusion .....</b>   | <b>78</b> |



## Introduction

Comme le laisse entendre l'intitulé de ce mémoire, le travail ici présenté s'articule autour de plusieurs thèmes : la polymérisation radicalaire contrôlée, la synthèse de nanoparticules polymères et les polymères sensibles aux stimuli tels que le pH ou la température. Nous nous proposons donc à travers ce chapitre de préciser le cadre de notre étude et également de décrire de façon précise les différents progrès mais aussi problèmes rencontrés par les chercheurs dans ces domaines. Nous présenterons donc les différentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, des plus connues aux plus récentes, avec un intérêt tout particulier pour l'obtention de polymères hydrosolubles. L'application de ces techniques à la polymérisation en milieux aqueux dispersés permettant d'obtenir des latex, principalement en émulsion, sera décrite. Notre étude expérimentale visant l'utilisation d'un polyélectrolyte réactif pour l'amorçage de la polymérisation en émulsion et en dispersion et la stabilisation des particules formées, nous nous intéresserons donc également à l'utilisation de macroréactifs hydrosolubles ou amphiphiles lors des polymérisations en milieux aqueux dispersés. Enfin, le Chapitre 3 de ce manuscrit décrivant la synthèse de nanogels thermosensibles, nous présenterons les différentes techniques d'obtention de ces objets ainsi que, dans un but informatif, leurs applications.

### 1.1 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée

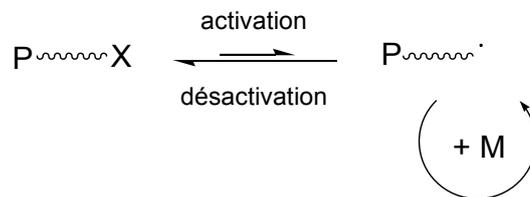
Parmi toutes les techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire est celle qui présente les exigences expérimentales les moins pénibles, par exemple en terme de purification des réactifs, de conditions de température et de pression, de procédés ou de gammes de monomères polymérisables. C'est pourquoi elle est la plus utilisée par l'industrie (~ 50 wt. % des polymères synthétiques du marché) et reste à l'heure actuelle la technique la plus étudiée au niveau académique. Pourtant elle présente également un inconvénient très important. Elle ne permet pas, dans sa plus simple forme, d'obtenir un contrôle de la structure macromoléculaire. Les masses molaires des polymères synthétisés ne peuvent pas être contrôlées ni prédites de façon simple et l'obtention d'architectures définies (composition, topologie, fonctionnalité) est exclue contrairement à des procédés comme les polymérisations anionique ou cationique vivantes.

Dès le début des années 80, Otsu a proposé un nouveau mécanisme de polymérisation mettant en jeu des espèces qualifiées d'iniferters, capable d'amorcer la polymérisation (*initiation*), de donner lieu à des réactions de transfert (*transfer*) et de terminaison (*termination*).<sup>1,2</sup> Ce sont les débuts du développement de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC).<sup>3</sup> Depuis, de nouvelles techniques sont apparues et ont permis une avancée majeure dans le domaine.

### 1.1.1 Terminologie et principe

Ici, nous employons le terme contrôlée pour qualifier notre méthode de polymérisation mais il faut noter que l'attribution d'un terme définitif pour regrouper les techniques que nous allons décrire par la suite fait encore débat au sein de la division Polymère de l'IUPAC.<sup>4</sup> En 2000, il a même donné lieu à l'édition spéciale d'un grand journal spécialisé offrant ses lignes à quelques uns des plus grands experts, en réponse à un article tentant de clarifier le débat.<sup>5</sup> On peut ainsi trouver les termes vivante, pseudo-vivante, quasi-vivante, contrôlée/« vivante ». En 1958, Szwarc a défini le concept de polymérisation vivante pour décrire l'absence de réactions de terminaison et de transfert.<sup>6</sup> En 1998, il a apporté une précision en expliquant que rien n'est éternel et que ceci n'est que le cas idéal. Selon lui, les polymères vivants sont « ceux qui conservent leur capacité à propager pendant longtemps et à croître jusqu'à une taille maximale désirée avec des réactions de terminaison et de transfert de chaîne négligeables ». <sup>7</sup> Si nous employons le terme de polymérisation radicalaire contrôlée, c'est pour mettre en avant la recherche des conditions d'obtention de polymères dont les masses molaires et leur distribution ainsi que leurs fonctionnalité et architecture sont précisément définies comme l'a décrit Matyjaszewski en 1994.<sup>8,9</sup>

Tout comme la polymérisation anionique repose sur un équilibre entre paires d'ions et ions libres de réactivités différentes et à l'identique de la polymérisation cationique vivante, la polymérisation radicalaire contrôlée s'appuie sur un équilibre entre espèces dormantes et espèces actives propageantes (Figure 1.1). Cet équilibre permet souvent de réduire la concentration instantanée en radicaux propageants et ainsi, de façon cinétique, de diminuer la probabilité de l'occurrence de réactions de terminaison irréversible.

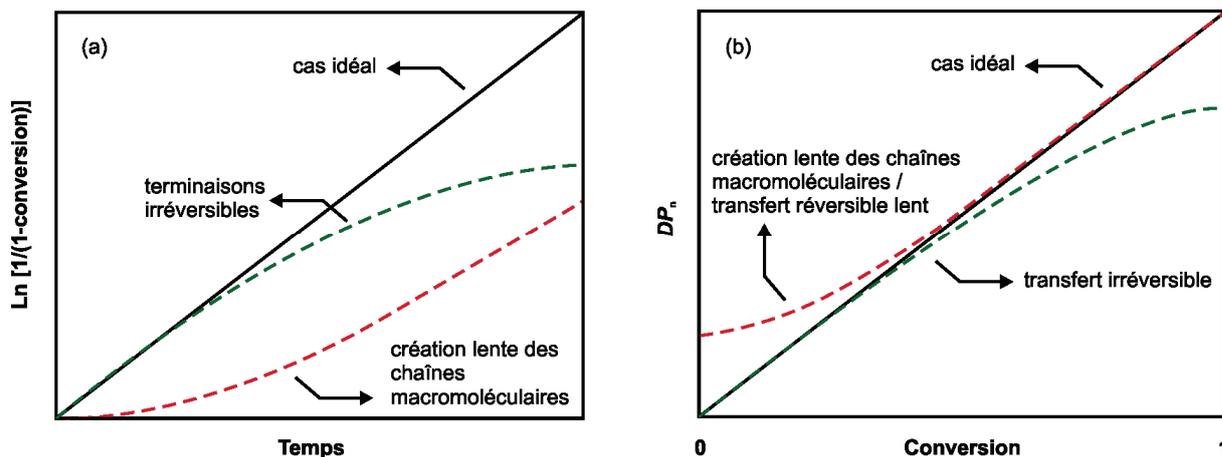


**Figure 1.1** – Equilibre d'activation/désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée

Dans la mesure où la réaction d'amorçage est rapide devant la propagation, les critères de mise en évidence d'une polymérisation radicalaire contrôlée sont les suivants : i) si  $x$  est la conversion en monomère, alors l'évolution de la courbe  $\ln(1/1-x) = f(t)$  est linéaire et indique une concentration constante en radicaux propageants (cinétique d'ordre un en monomère) ; ii) d'autre part, l'évolution de la courbe  $DP_n = f(x)$  est linéaire, ce qui indique l'absence de réactions de transfert irréversible. L'indice de polymolécularité  $I_p = M_w / M_n$  diminue avec la conversion et la distribution des masses molaires suit une loi de Poisson (Equation 1.1).

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1 + \frac{DP_n}{(DP_n + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (1.1)$$

La Figure 1.2 illustre les effets des réactions de transfert, de terminaison et de création lente des chaînes macromoléculaires lentes sur la cinétique et le degré de polymérisation moyen en nombre lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée.



**Figure 1.2** – Représentations schématiques de l'influence des réactions de transfert, de terminaison et création des chaînes macromoléculaires lentes sur la cinétique (a) et le degré de polymérisation moyen en nombre (b) lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

Enfin le caractère vivant d'une polymérisation est caractérisé par la fonctionnalisation des extrémités de chaîne liée à la nature de l'espèce dormante. Si on veut permettre une extension ultérieure des chaînes, il est donc nécessaire de maintenir un taux faible de chaînes mortes (*i.e.* terminées de manière irréversible). Une autre caractéristique de la polymérisation radicalaire contrôlée réside dans le temps de vie global d'un radical. En polymérisation radicalaire conventionnelle, un radical vit environ  $10^{-2}$  seconde (parfois jusqu'à une seconde) avant de se terminer, rendant impossible l'extension des chaînes par addition séquentielle de monomère. En revanche, en PRC, le temps de vie des radicaux est fractionné (*via* l'équilibre d'activation/désactivation) sur une durée pouvant s'étendre jusqu'à plusieurs heures, permettant la synthèse d'architectures complexes.

En ce qui concerne les méthodes employées en PRC, après les travaux originels d'Otsu sur les iniferters<sup>1,2,10</sup> et de Boutevin sur la télomérisation<sup>11,12</sup>, de nouvelles techniques ont vu le jour progressivement puis se sont rapidement imposées. On peut classer ces techniques en deux catégories distinctes selon le mécanisme mis en jeu : la terminaison réversible et le transfert réversible. L'apport de ces techniques est aujourd'hui considérable et permet désormais de synthétiser des systèmes aux architectures et compositions complexes ouvrant la voie vers l'ingénierie macromoléculaire à une échelle encore jamais atteinte.<sup>13</sup>

## 1.1.2 Terminaison réversible

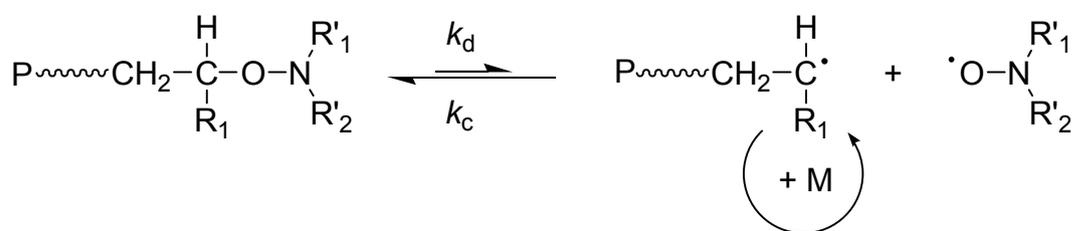
Le contrôle par terminaison réversible est basé sur la réaction réversible entre les macroradicaux en propagation et une espèce désactivatrice présente en solution. Les deux techniques principalement utilisées et étudiées sont la NMP (*Nitroxide-Mediated radical Polymerization*) et l'ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*).

### 1.1.2.1 NMP

La NMP<sup>14,15</sup>, découverte par l'équipe australienne du CSIRO au début des années 80,<sup>16</sup> trouve son origine historique dans l'utilisation de radicaux nitroxydes comme pièges à radicaux carbonés dans la méthode de spin-trapping<sup>17</sup>, utilisée entre autres pour la détermination de l'efficacité d'amorçage<sup>18</sup>. Solomon a récemment compilé toutes les observations expérimentales qui ont ainsi conduit à la découverte de la NMP.<sup>19</sup> La NMP

est une technique particulière faisant partie d'un concept plus général de polymérisation radicalaire contrôlée par les radicaux stables (SFRP – *Stable Free Radical Polymerization*).

Les nitroxydes<sup>20</sup> sont des radicaux de type NO· *N, N*-disubstitués, en général stables à température ambiante et qui peuvent donc être stockés. L'électron non apparié est délocalisé entre l'atome d'oxygène et l'atome d'azote conduisant à l'existence de deux formes mésomères limites expliquant la persistance de ces radicaux. Incapables d'amorcer la polymérisation ou de se coupler pour former des dimères, les radicaux nitroxydes ne peuvent réagir qu'avec un radical carboné pour former une alcoxyamine. Lors de leurs études de spin-trapping (40 – 60 °C), Solomon et Rizzardo ont constaté que les alcoxyamines « moléculaires » n'étaient pas stables si la température était élevée au-delà de 80 – 100 °C et conduisaient à des espèces réarrangées. Ils ont ainsi montré que la liaison C-ON des alcoxyamines formées était labile et permettait la régénération du radical carboné et du nitroxyde. La NMP repose donc sur une réaction de terminaison thermiquement réversible entre un radical carboné (espèce active) et un radical nitroxyde pour former une alcoxyamine (espèce dormante).



**Figure 1.3** – Equilibre d'activation / désactivation en NMP

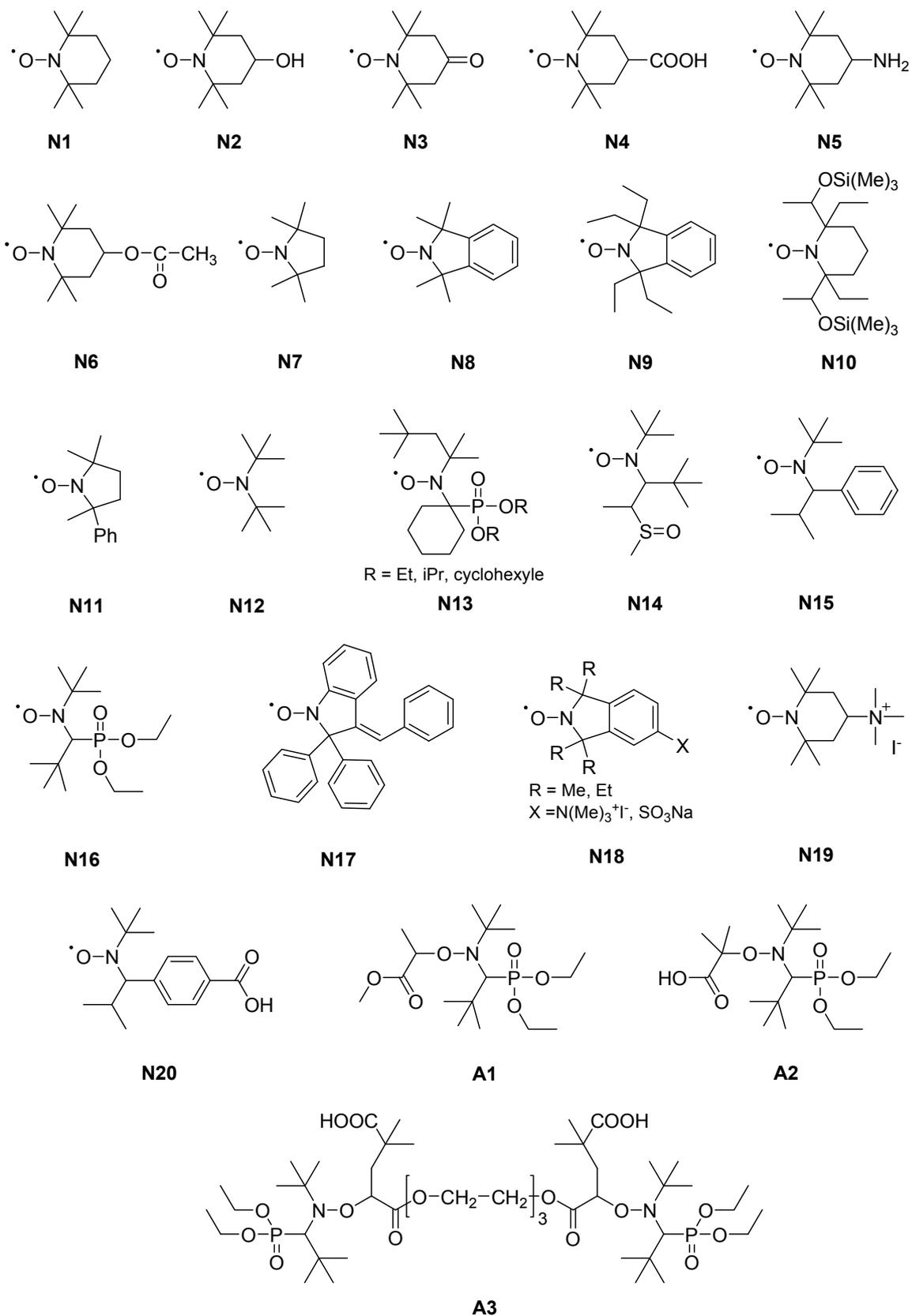
Comme le laisse entrevoir l'équilibre d'activation / désactivation de la Figure 1.3, il est possible d'amorcer la NMP de deux façons différentes. En partant de la droite de l'équilibre, on peut donc utiliser un amorceur radicalaire conventionnel pour créer les radicaux en présence de nitroxyde libre, c'est ce que l'on nomme l'amorçage bicomposant. Si on part de la gauche de l'équilibre, il suffit d'introduire une alcoxyamine dans le milieu de polymérisation et d'élever la température de sorte que la liaison C-ON se rompe. On parle alors d'amorçage monocomposant. Ce système est en général préféré pour s'affranchir de la faible efficacité des amorceurs conventionnels. En effet, Hawker a montré que le contrôle des masses molaires était amélioré grâce à l'emploi de ce système.<sup>21</sup> Contrairement à la polymérisation radicalaire conventionnelle qui obéit à l'approximation de l'état quasi-stationnaire selon lequel la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison, la NMP est régie par l'équilibre d'activation / désactivation. Ceci est décrit par le concept d'effet radical persistant (effet Fischer ou PRE – *Persistent Radical Effect*) que nous expliquerons au §1.1.2.3. La Figure 1.4 représente différents nitroxydes et alcoxyamines usuellement rencontrées dans la littérature.

Bien que l'on doive les travaux fondateurs à Solomon et Rizzardo, le premier à avoir proposé un système effectif de NMP est Georges en 1993 qui a utilisé le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, **N1**) pour contrôler la polymérisation radicalaire du styrène amorcée par le peroxyde de benzoyle (BPO) à 130 °C.<sup>22,23</sup> Bien qu'étant pratiquement le nitroxyde le plus connu des non-spécialistes de la NMP, le TEMPO présente des inconvénients importants comme des températures et des temps de polymérisation élevés. Des méthodes permettant d'augmenter la vitesse de polymérisation ont été publiées telles que l'ajout d'acide camphre sulfonique pour éliminer l'excès de TEMPO<sup>24</sup> ou l'utilisation des ultrasons<sup>25</sup>. Des dérivés du TEMPO

ont également permis de diminuer les temps de réaction (**N2-N5**).<sup>26-28</sup> Un autre nitroxyde cyclique, le PROXYL (**N7**), ainsi que ses dérivés ont aussi été testés mais ont donné des résultats relativement similaires à ceux observés avec le TEMPO même si les vitesses de polymérisation sont en général supérieures.<sup>28-36</sup> Studer a très récemment employé un nouveau dérivé du TEMPO très encombré stériquement (**N10**) et a réussi le contrôle de la polymérisation du styrène à 70 °C mais pour des masses molaires relativement faibles et des temps de polymérisation extrêmement longs.<sup>37</sup> Toutefois l'emploi de ces nitroxydes cycliques reste limité aux monomères styréniques même si un dérivé du PROXYL (**N11**) a permis d'obtenir du poly(acrylate de *n*-butyle) (PABu) non contrôlé mais vivant<sup>38</sup> et si l'utilisation d'acide ascorbique en conjonction avec le TEMPO a donné de très bons résultats avec l'ABu.<sup>39</sup> C'est pourquoi de nombreux travaux ont été orientés vers l'emploi de nitroxydes acycliques.

Notamment dès 1995, Catala a proposé d'utiliser le di-*tert*-butylnitroxyde (DBN, **N12**)<sup>40</sup> ainsi que des nitroxydes acycliques phosphoré (**N13**)<sup>41</sup> ou sulfoxydé (**N14**)<sup>42</sup> permettant de contrôler la polymérisation du styrène à 90 °C. La contribution majeure à l'optimisation de la NMP provient de l'équipe de Tordo à Marseille qui conçut deux nouveaux nitroxydes, le 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyle (TIPNO, **N15**), également étudié intensivement par Hawker, et un nitroxyde phosphoré, le *N-tert* butyl-*N*-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde (SG1 ou DEPN, **N16**)<sup>43</sup>. Leurs caractéristiques physico-chimiques et structurales leur permettent d'être bien plus performants que le TEMPO et étendent la gamme de monomère « contrôlables » aux acrylates<sup>44-48</sup>, acrylamides<sup>45,46</sup>, acrylonitrile, diènes<sup>45,46,49-51</sup> ainsi qu'aux méthacrylates sous certaines conditions.<sup>52-54</sup> Des équipes de recherche, dont celles de Tordo aidé par H. Fischer, se sont spécialisées dans la conception de nitroxydes et alcoxyamines en étudiant par simulations et expériences les caractéristiques thermodynamiques des alcoxyamines formées.<sup>55,56</sup> Ceci les a même conduits à l'obtention d'un nitroxyde (**N17**) capable de contrôler l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle (MAM).<sup>62</sup> Précédemment, notre équipe avait judicieusement montré qu'en présence de SG1 le contrôle de la polymérisation du MAM était possible par copolymérisation avec une faible quantité de styrène.<sup>52,53</sup> Notre laboratoire s'est aussi intéressé à l'utilisation de nitroxydes hydrosolubles (**N5**, **N18**, **N19**).<sup>63</sup> Notamment Marx a pu contrôler la polymérisation du sulfonate de styrène (SS) en milieu aqueux à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau pour la première fois grâce à un dérivé hydrosoluble du TIPNO (**N20**).<sup>64</sup>

Récemment quelques équipes, dont celles de Catala, Jérôme et Grubbs, ont apporté une réponse à un des inconvénients de la NMP à savoir la synthèse fastidieuse des agents de contrôle, les nitroxydes. Elles proposent un système où l'emploi de nitrones ou de composés nitroso, plus facilement obtenus, permet de générer les nitroxydes *in situ*.<sup>65-</sup>



**Figure 1.4** – Nitroxides et alcoxyamines stables cités dans ce chapitre.

En ce qui concerne l'obtention de polymères hydrosolubles, on ne trouve que peu d'exemples. En 1998, Brittain a tenté de contrôler le *N,N*-diméthylacrylamide (DMAAm) par l'intermédiaire du TEMPO. Même s'il a obtenu des masses molaires relativement faibles et des indices de polymolécularité raisonnables, il a constaté qu'il était impossible de redémarrer une polymérisation par un nouvel ajout de monomère.<sup>72</sup> En 2001, grâce au TIPNO, Hawker a pu réaliser la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en partant de macroalcoxyamines bien définies de PDMAAm ou de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAAm) pour amorcer la polymérisation du styrène.<sup>73</sup> La polymérisation du NiPAAm a également été abordée par Studer qui a utilisé un dérivé du TEMPO plus encombré avec succès (groupements éthyles à la place des méthyles – non représenté).<sup>74</sup> D'autres se sont aussi intéressés aux acrylamides comme A. Fischer qui a tenté de contrôler la polymérisation du DMAAm par le TEMPO avec peu de succès.<sup>75,76</sup> Lorsqu'il a utilisé une alcoxyamine à base SG1, de biens meilleurs résultats furent obtenus en terme de contrôle, de conversion et de vitesse de réaction.<sup>77</sup> Dans le même temps, Gnanou utilisa un amorçage bicomposant AIBN/SG1 qui lui a également permis de contrôler cette polymérisation.<sup>78</sup> Ces deux méthodes ont permis, à partir de PDMAAm-SG1, de synthétiser de façon précise des copolymères à blocs de type PDMAAm-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PDMAAm-*b*-P4VP) et PDMAAm-*b*-PABu respectivement.

Cunningham a réussi à polymériser avec succès les acrylates de 2-hydroxyéthyle (HEA) et de 2-(diméthylamino)éthyle (DMAEA) en utilisant une alcoxyamine organosoluble produite par Arkema, la MONAMS (**A1**). Dans le cas du premier, un très bon contrôle est obtenu permettant la synthèse de polymères de masses molaires élevées et d'indices de polymolécularité faibles.<sup>79</sup> Pour le dernier, les caractéristiques des polymères obtenus sont moins bonnes et la cinétique révèle une faible efficacité d'amorçage. Toutefois, il est possible d'utiliser les PDMAEA obtenus comme macroamorceurs.<sup>80</sup>

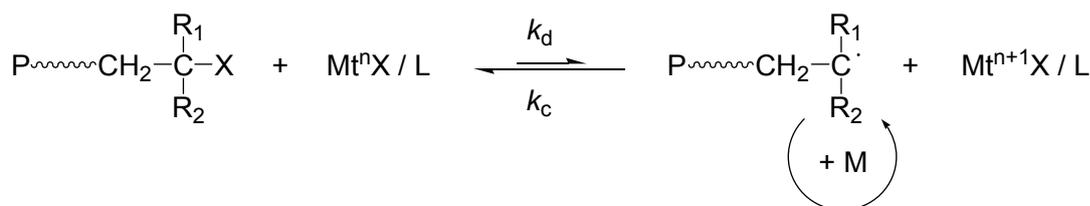
Les vinylpyridines (2VP, 3VP et 4VP), probablement en raison du caractère pH-sensible de leurs homopolymères, ont été étudiées par quelques groupes. Dès 1997, Jaeger a obtenu de bons résultats avec un amorçage bicomposant BPO/TEMPO pour la polymérisation contrôlée de la 4VP jusqu'à 50 % de conversion et environ 30000 g.mol<sup>-1</sup>.<sup>81</sup> En 1999, A. Fischer a publié des résultats similaires.<sup>82</sup> Ils ont tous deux pu démontrer le caractère vivant de la polymérisation par la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles P4VP-*b*-PS<sup>81</sup> ainsi que P4VP-*b*-PDMAAm<sup>75</sup> et leurs analogues hydrosolubles quaternarisés<sup>76</sup>. En 2002, Jiang a utilisé l'AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrile)) comme amorceur avec le 4-hydroxy-TEMPO (OH-TEMPO, **N2**) et a ainsi pu obtenir des polymères de masses molaires élevées avec des I<sub>p</sub> très faibles pour des conversions atteignant près de 70 %.<sup>83</sup> La 3VP a été étudiée également par A. Fischer pour des polymérisations en masse ou en solution en présence de BPO/TEMPO à des vitesses plus élevées que celles du styrène et l'obtention de très hautes masses molaires (> 100000 g.mol<sup>-1</sup>) avec des I<sub>p</sub> faibles (< 1.3).<sup>84,85</sup> Enfin la 2VP fut polymérisée par Kuckling en présence d'OH-TEMPO et de BPO à 130 °C pour donner des polymères de très faibles masses molaires avec des indices de polymolécularité moyens. Le caractère partiellement vivant des polymères a été mis en évidence par la transformation en macromonomère par l'intermédiaire du groupement hydroxyle présent sur le groupement alcoxyamine en bout de chaîne.<sup>86</sup> Avec le même système, Hadjichristidis a montré que l'ajout d'anhydride acétique jouait le rôle d'accélérateur permettant d'opérer à 95 °C et il a synthétisé des copolymères à blocs P2VP-*b*-PS en partant de P2VP-TEMPO de faible masse molaire.<sup>87</sup>

Pour terminer, parlons des monomères de type acide méth(acrylique). Ces monomères sont réputés difficiles à contrôler en raison de réactions d'hydrolyse acide ou de complexation qu'ils provoquent la plupart du temps. Ainsi en ATRP (cf. 1.1.2.2), il est difficile de les polymériser sans protection. Il y a quelques années, notre équipe a réussi à trouver les conditions adéquates pour obtenir un contrôle partiel de la polymérisation

de l'acide acrylique (AA) en NMP. En utilisant la MONAMS, ainsi qu'un excès de SG1 libre en début de polymérisation, des poly(acide acrylique)s de faibles masses molaires ont pu être obtenus en solution dans le 1,4-dioxane à 120°C.<sup>88,89</sup> L'acide méthacrylique (MAA) possède non seulement une acidité similaire à celle de l'AA mais en plus le même problème de réactivité que les méthacrylates en NMP. Dans le même esprit que pour le contrôle du MAM, par copolymérisation avec une faible proportion de styrène (réduction de la constante d'équilibre d'activation / désactivation moyenne) et en présence d'une alcoxyamine réactive (MAMA ou BlocBuider™, **A2**), il est possible d'obtenir des PMAA de faible masses molaire bien définis (10000 g.mol<sup>-1</sup> et I<sub>p</sub> = 1.3) jusqu'à des conversions élevées (80 %).<sup>54</sup>

### 1.1.2.2 ATRP

Comme la NMP, l'ATRP<sup>90,91</sup> fait appel à un mécanisme de terminaison réversible mais cette fois, il n'y a pas désactivation directe. L'équilibre repose sur une réaction redox entre un complexe de métal de transition et un halogénure d'alkyle. Ce mécanisme résulte du concept plus connu sous le nom d'effet Kharash<sup>92</sup> ou plus récemment ATRA (*Atom Transfer Radical Addition*)<sup>93,94</sup> et a été développé en parallèle par Matyjaszewski et Sawamoto dès 1995.<sup>95,96</sup>



**Figure 1.5** – Equilibre d'activation/désactivation en ATRP

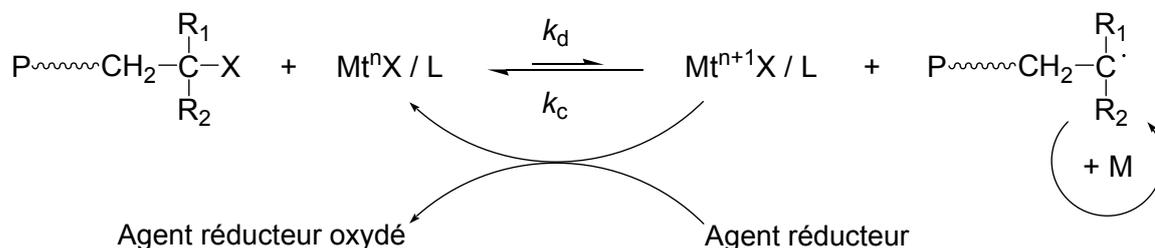
Un catalyseur efficace en ATRP comprend donc un métal de transition (Mt<sup>n</sup>) capable d'étendre sa sphère de coordination et d'augmenter son degré d'oxydation, un ligand complexant (L) et un contre-ion qui peut former une liaison covalente ou ionique avec le métal. Le complexe métallique (Mt<sup>n</sup> / L) est responsable de la coupure homolytique de la liaison alkyle-halogène R-X qui génère le complexe métallique correspondant au degré d'oxydation n+1 (Mt<sup>n+1</sup>X / L) et un radical organique R·. Ce dernier peut ensuite propager avec un monomère vinylique, se terminer avec un autre radical organique ou être réversiblement désactivé par Mt<sup>n+1</sup>X / L pour former une chaîne polymère dormante halogénée. La plupart du temps, le métal de transition utilisé est le cuivre tandis que l'halogène est le brome ou le chlore. Les ligands classiques sont des composés de type alkylamines, pyridines, phosphones ou éthers. Ils servent à ajuster l'équilibre ATRP et à solubiliser le catalyseur. L'effet radical persistant s'applique également ici et permet de déplacer l'équilibre vers les espèces dormantes limitant ainsi les réactions de terminaison irréversibles.

Comme en NMP, il est possible de passer par l'un ou l'autre des côtés de l'équilibre pour démarrer la polymérisation. Si un halogénure d'alkyle est mis en présence d'un métal complexé par un ligand, on parle d'ATRP directe.<sup>95,97</sup> Si la réaction est amorcée par un amorceur radicalaire conventionnel en combinaison avec Mt<sup>n+1</sup>X / L, on parle d'ATRP inverse.<sup>98-100</sup> Ce dernier procédé permet d'éviter les problèmes de stabilité des catalyseurs à l'air lorsqu'ils sont à un degré d'oxydation bas. Cet aspect devient très important dès lors que des catalyseurs très actifs, et donc plus sensibles à l'oxydation, sont utilisés. Ce cas devient de plus en plus commun dans l'optique de contrôler des

monomères de moins en moins réactifs et d'utiliser des quantités de catalyseurs de plus en plus faibles.

Très récemment et sous l'impulsion de Matyjaszewski, de nouveaux procédés d'amorçage ont permis d'améliorer la technique. Par exemple, l'ATRP inverse présente l'avantage d'être efficace à l'air libre. Malheureusement, elle présente l'inconvénient d'utiliser une quantité de catalyseur identique à celle de l'amorceur puisque initialement l'atome d'halogène transférable fait partie du sel métallique et également de ne pas permettre la synthèse de copolymères à blocs. C'est pourquoi un système mixte appelé SR&NI (*Simultaneous Reverse and Normal Initiation*) a été développé.<sup>101-103</sup> Il utilise un amorceur radicalaire conventionnel comme l'AIBN en conjonction avec un amorceur portant un halogène labile. Les radicaux primaires générés par la décomposition de l'AIBN sont ensuite désactivés par un sel stable de Cu(II) formant du Cu(I) et des chaînes halogénées. Le Cu(I) peut alors réactiver les espèces halogénées et contrôler l'ATRP directe.

Bien que l'obtention de copolymères à blocs soit possible en SR&NI ATRP, la création simultanée d'homopolymères est inévitable en raison de la présence de l'amorceur conventionnel. Ceci peut être évité en le remplaçant par un agent réducteur, incapable d'amorcer de nouvelles chaînes, qui réduit le complexe métallique Cu(II) en Cu(I) (Figure 1.6). Cette technique est appelée AGET (*Activators Generated by Electron Transfer*). En théorie, de nombreux agents réducteurs peuvent donc être employés. Par exemple, le Cu(0)<sup>104,105</sup>, le 2-éthylhexanoate d'étain (II)<sup>106</sup>, l'acide ascorbique<sup>107</sup> et la triéthylamine<sup>108</sup> ont ainsi été utilisés pour réagir avec un complexe de Cu(II) pour générer *in situ* le Cu(I) actif en ATRP.



**Figure 1.6** – Mécanisme proposé pour l'AGET ATRP.

Le progrès le plus important en terme d'impact possible de l'ATRP au niveau industriel a été apporté par l'ARGET (*Activators ReGenerated by Electron Transfer*)<sup>109,110</sup> qui permet de réduire sensiblement la quantité de catalyseur nécessaire au contrôle de la polymérisation. En ATRP, en raison de l'effet radical persistant dû aux réactions de terminaison irréversibles, le Cu(II) désactivateur s'accumule. Si la concentration initiale de catalyseur n'excède pas la concentration en chaînes réellement terminées, il ne reste plus de Cu(I) activateur et la polymérisation s'arrête. De plus, des réactions secondaires peuvent également mener à la terminaison irréversible comme celle impliquant un mécanisme *d'Outer Sphere Electron Transfer* (OSET, littéralement transfert d'électron dans la sphère externe) menant à la formation de carbanions (ou carbocations) par réduction (ou oxydation) des radicaux propageants par les ions Cu(I) (ou Cu(II)).<sup>111-116</sup> Ces réactions sont limitées lorsque la concentration en Cu(II) demeure minimale. L'ARGET fait appel à un agent réducteur capable de constamment convertir le Cu(II) en Cu(I), ce qui permet de limiter l'accumulation de Cu(II) tout en réduisant la quantité globale d'espèces métalliques utilisées.

Enfin un tout dernier procédé nommé ICAR (*Initiators for Continuous Activator ReGeneration*) a été publié récemment.<sup>117,118</sup> Il emploie, à la place de l'agent réducteur de

l'ARGET, un amorceur radicalaire, pouvant régénérer le Cu(I). Cette fois, la concentration en amorceur est très faible contrairement au cas de la SR&NI mais persiste jusqu'à la fin de la réaction.

Toutes ces avancées paraissent réellement significatives pour l'ATRP, notamment d'un point de vue industriel, puisque les quantités de métal sont réduites et la tolérance de ces systèmes à l'eau et l'oxygène permettent leur application aux procédés en milieu aqueux dispersé. Ces aspects sont consignés dans une revue récemment publiée les qualifiant d'ATRP « verte ». <sup>119</sup>

**Tableau 1.1** – Ratio typiques utilisés en ATRP

| Méthode      | M/R-X/Cu <sup>I</sup> X/Cu <sup>II</sup> X | L    | Agent réducteur | AIBN |
|--------------|--|------|-----------------|------|
| ATRP         | 200/1/1/-                                  | 1    | -               | -    |
| ATRP inverse | 200/-/-/1                                  | 1    | -               | 0.5  |
| SR&NI        | 200/1/-/0.2                                | 0.2  | -               | 0.1  |
| AGET         | 200/1/-/0.2                                | 0.2  | 0.18            | -    |
| ARGET        | 200/1/-/<0.01                              | 0.1  | <0.1            | -    |
| ICAR         | 200/1/-/<0.01                              | 0.01 | -               | <0.1 |

M = monomère, R-X = halogénure d'alkyle, L = ligand

D'autres métaux de transition ont été étudiés dans le cadre de l'ATRP, citons par exemple le titane<sup>120</sup>, le molybdène<sup>121-124</sup>, le rhénium<sup>125</sup>, le fer<sup>126,127</sup>, le ruthénium<sup>96,128,129</sup>, l'osmium<sup>130</sup>, le rhodium<sup>131</sup>, le cobalt<sup>132</sup>, le nickel<sup>133,134</sup> et le palladium<sup>135</sup>.

Les avantages de l'ATRP se situent au niveau de la large gamme de monomères polymérisables, de l'accessibilité commerciale des composants ainsi que de la fonctionnalisation ultérieure aisée des extrémités de chaîne halogénées. Les inconvénients sont la présence de complexes métalliques devant être éliminés et la difficulté de contrôler la polymérisation de monomères acides.

### 1.1.2.3 Effet Radical Persistant

Comme évoqué précédemment, la cinétique de polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible comme la NMP ou l'ATRP est régie par l'effet radical persistant. Ce principe a été expliqué pour la première fois par H. Fischer.<sup>136,137</sup> Ce dernier et Fukuda ont ainsi dérivé des équations cinétiques précises pour corrélérer l'évolution en fonction du temps de l'excès de radicaux persistants avec la constante d'équilibre global et les constantes de vitesse de terminaison.<sup>138-143</sup>

L'essence de l'effet Fischer repose sur l'existence de réactions de terminaison irréversible dans les premiers instants de la polymérisation. Lors de la dissociation de R-X (alcoxyamines ou des halogénures d'alkyle), les radicaux transitoires R<sup>•</sup> et le désactivateur sont générés à la même vitesse. La réaction de terminaison entre radicaux transitoires provoque l'accumulation des radicaux persistants. Par conséquent, la réaction de terminaison croisée est cinétiquement favorisée (sélectivité

induite par effet cinétique). S'ensuit une autorégulation du système rendant les réactions de terminaison irréversible quasiment négligeables. On peut alors évaluer le caractère vivant d'un polymère en considérant la concentration en chaînes mortes égale à la concentration en radicaux persistants ou désactivateurs libérés.

Récemment Matyjaszewski et Fukuda ont procédé à une réévaluation de l'effet radical persistant dans le cas d'un amorçage conventionnel en prenant en compte la consommation de l'amorceur.<sup>144</sup>

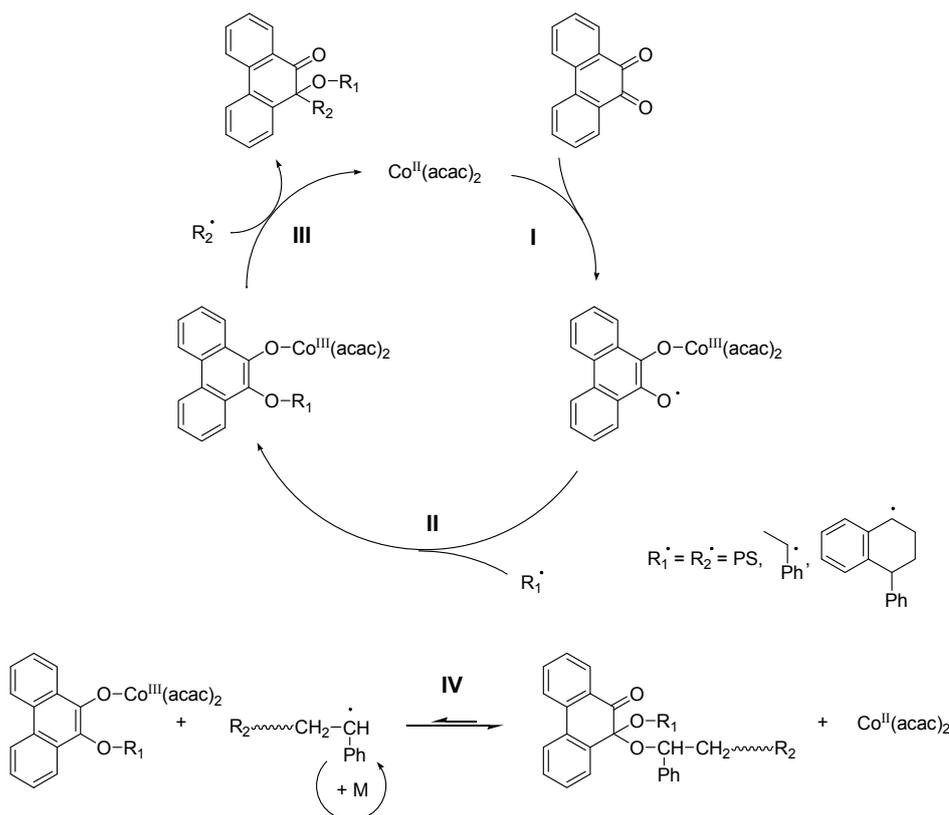
#### 1.1.2.4 Autres techniques de PRC par terminaison réversible

En dehors de la NMP et de l'ATRP, il existe d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée moins répandues et souvent plus récentes procédant également par terminaison réversible.

C'est notamment le cas du mécanisme par transfert de quinone (QTRP – *Quinone Transfer Radical Polymerization*) découvert par Jérôme en 2005.<sup>145</sup> En présence d'une *ortho*quinone (la phénantrène quinone, PhQ) et d'une quantité catalytique de cobalt (II) acétylacétonate ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ ), la polymérisation auto-amorcée du styrène à 100°C peut être contrôlée jusqu'à environ 50 % de conversion. Un mécanisme catalytique en quatre étapes a été proposé (Figure 1.7) :

- I. Formation d'un radical persistant par réaction redox entre PhQ et  $\text{Co}(\text{acac})_2$
- II. Ce radical persistant piège un radical  $\text{R}_1^\bullet$  provenant de l'autoamorçage thermique du styrène
- III. Un second radical réagit avec l'espèce formée en II et crée ainsi une espèce dormante libérant le complexe métallique qui peut ainsi redémarrer une réaction selon l'étape I
- IV. Après la consommation complète de PhQ, l'espèce dormante formée en III réagit réversiblement selon une réaction redox avec  $\text{Co}(\text{acac})_2$  pour libérer un radical actif pendant une courte période. Cette équilibre est l'étape-clé du système QTRP.

D'autres complexes métalliques  $\text{Mt}^n(\text{acac})_n$  comme ceux à base de nickel, de manganèse ou d'aluminium ont été testés révélant la supériorité du cobalt même si  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  et  $\text{Al}(\text{acac})_3$  donnent de bons résultats.<sup>146</sup> De plus, d'autres orthoquinones ont été évaluées et la 3,6-diméthoxy-9,10-phénantrènequinone a ainsi permis une amélioration du contrôle.<sup>147</sup> Finalement la synthèse du « vrai » amorceur de la polymérisation, un adduit de styrène sur une  $\sigma$ quinone, a été réalisée et a permis d'éliminer la période d'induction.<sup>148</sup>



**Figure 1.7** – Mécanisme catalytique de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de quinone

D'autres composés organiques mettant en jeu un processus de terminaison réversible ont également été évalués comme agents de contrôle de la polymérisation radicalaire, souvent avec moins de succès. On peut citer les dérivés de radicaux triazolinyll de Müllen<sup>149,150</sup>, les (arylazo)oxy de Druliner<sup>151</sup> ou le verdazyl de Yamada<sup>152</sup> et Georges.<sup>153,154</sup> Les dithiocarbamates d'alkyle (également impliqués en PRC par transfert réversible) peuvent également donner lieu à une coupure homolytique sous irradiation UV.<sup>1,10</sup> Très récemment, Barner-Kowollik a montré que des thiocétones permettaient d'établir un équilibre d'activation / désactivation dans le cadre de la polymérisation du styrène et de l'ABu.<sup>155,156</sup> Toutefois, une très faible efficacité d'amorçage ainsi que des indices de polymolécularité élevés ont été obtenus.

Enfin, il existe une autre technique de polymérisation radicalaire par terminaison réversible qui, comme l'ATRP, fait appel à des complexes de métaux de transition. Mais cette fois-ci, le mécanisme procède par échange direct du complexe lié de manière covalente à la chaîne polymère dormante par une liaison métal-carbone labile (SFRP). Cette technique se nomme OMRP (OrganoMetallic Radical Polymerization).<sup>157</sup> Le premier exemple date de 1994 lorsque Wayland a utilisé des porphyrines de cobalt pour contrôler la polymérisation des acrylates.<sup>158,159</sup> Récemment il a montré que dans le cas où un excès d'amorceur par rapport au complexe métallique était en jeu, la polymérisation procédait par terminaison réversible dans les premiers instants de la polymérisation de l'acrylate de méthyle (AME) ou de l'AA mais qu'ensuite un processus de transfert dégénératif se mettait en place (cf. §1.1.4).<sup>160-162</sup> La polymérisation d'autres monomères que les acrylates comme les méthacrylates ou les styréniques en présence de ces porphyrines mène à une élimination d'hydrogène et met en jeu un mécanisme par transfert de chaîne catalytique (CCT – Catalytic Chain Transfer).<sup>163</sup> Plus grave, dans le cas de l'acétate de vinyle (AcV), ces composés inhibent la polymérisation.<sup>164</sup> Toutefois, Jérôme a montré que l'utilisation du

complexe  $\text{Co}(\text{acac})_2$  avec l'amorceur radicalaire V-70 permettait d'obtenir de très bons résultats pour ce monomère (beaucoup moins bons pour l'ABu) avec l'observation d'une période d'inhibition attribuée à l'oxydation du  $\text{Co}(\text{II})$  en  $\text{Co}(\text{III})$  par la formation d'espèces organométalliques type  $\text{R-Co}(\text{III})$ .<sup>165</sup> Les caractéristiques de la CoMRP (Cobalt-Mediated Radical Polymerization) de l'acétate de vinyle permettent de provoquer la terminaison irréversible des chaînes en fin de polymérisation par addition d'un monomère vinylique ne pouvant pas se polymériser par cette voie ou par un radical nitroxyde, ce qui en fait une technique de choix pour la synthèse de PAcV fonctionnalisés.<sup>166</sup> La possibilité de former de copolymères statistiques ou à blocs avec des alcènes a également été démontrée.<sup>167</sup> Matyjaszewski a également réussi à contrôler la polymérisation de la *N*-vinylpyrrolidone (NVP) grâce à ce complexe.<sup>168</sup>

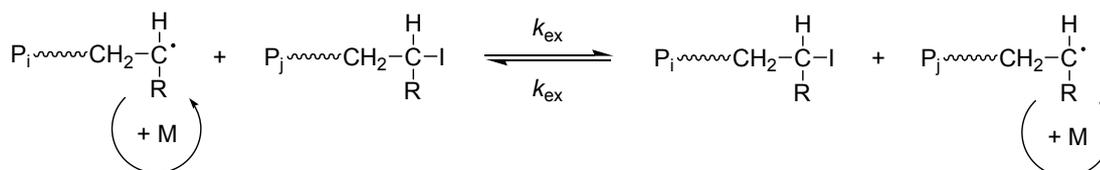
Poli a montré que le molybdène est également capable de mettre en place un équilibre de SFRP sous certaines conditions (complexe, additifs).<sup>121</sup> En présence d'halogénures d'alkyle, des mécanismes d'ATRP, de SFRP ou même de CCT peuvent coexister.<sup>157</sup>

### 1.1.3 Transfert réversible

Les procédés de PRC par transfert réversible n'obéissent pas au mécanisme d'effet radical persistant. Comme en polymérisation radicalaire conventionnelle, un état quasi-stationnaire est établi par les réactions d'amorçage et de terminaison. Le mécanisme repose sur une réaction de transfert réversible basée, la plupart du temps, sur un équilibre thermodynamiquement neutre où un radical passe directement d'une chaîne active à une chaîne dormante, d'où l'appellation de transfert dégénératif (*Degenerative Transfer* – DT) donnée par A. Müller.<sup>169</sup> L'échange peut se faire par transfert d'un atome d'iode ou d'un groupement (par exemple alkyltellure) ou par addition-fragmentation avec des oligomères méthacryliques ou des groupements thiocarbonylthio. L'échange passe couramment par un intermédiaire d'existence très courte qui peut être considéré parfois comme un état de transition (cas du processus par transfert d'iode). Au contraire, dans les mécanismes par addition-fragmentation, la durée de vie de l'intermédiaire réactionnel peut être suffisamment élevée pour retarder la polymérisation ou le faire participer à des réactions secondaires comme la terminaison de radicaux propageants, des réactions de  $\beta$ -scission ou l'amorçage de nouvelles chaînes.<sup>170</sup> Les cinétiques globales sont proches de celles présentes en polymérisation conventionnelle. Un bon contrôle requiert un échange rapide au regard de la propagation. Les deux principaux mécanismes de polymérisation par transfert réversible sont dégénératifs, c'est-à-dire que le radical propageant passe d'une chaîne polymère à une autre : l'ITP (*Iodine Transfer Polymerization*) et la RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Transfer*). Un nouveau type de polymérisation par transfert réversible non dégénératif sera également présenté au §1.1.3.3.

#### 1.1.3.1 ITP

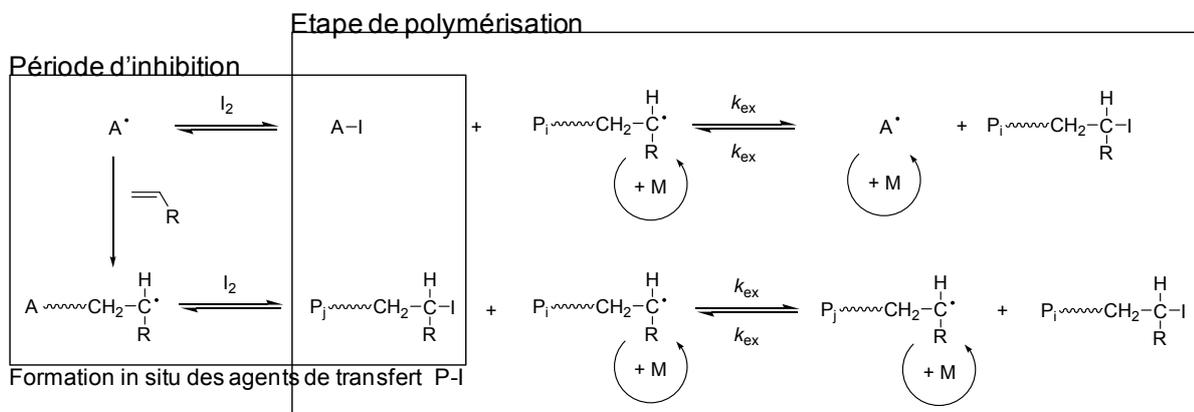
L'ITP<sup>171</sup> a vu le jour à la fin des années 70 grâce aux travaux de Tatemoto sur les élastomères fluorés.<sup>172</sup> S'ensuivit une période d'inexploitation jusqu'en 1995 où Matyjaszewski relança l'intérêt pour cette technique.<sup>173,174</sup> Furent ainsi étudiées les polymérisations du styrène<sup>175-177</sup>, de l'ABu<sup>178</sup>, du chlorure de vinylidène<sup>179</sup> et de l'acétate de vinyle<sup>180</sup>. La méthode repose sur l'échange direct d'un atome d'iode porté par une chaîne dormante avec une chaîne active en croissance. L'amorçage est effectué par l'activation d'un iodure d'alkyle en présence d'un amorceur radicalaire.



**Figure 1.8** – Transfert réversible par échange direct d'un atome d'iode

L'ITP présente tout de même deux désavantages majeurs. Le premier est le manque de stabilité des agents de transfert iodés au stockage (lumière, température).<sup>175</sup> De l'acide iodhydrique ainsi que du diiode se forment par élimination. La présence de ce dernier peut causer une inhibition et consommer l'amorceur. Le second inconvénient est l'impossibilité de contrôler la polymérisation des méthacrylates qui demanderait des agents iodés plus activés (par effet électronique ou encombrement stérique). Ces derniers seraient donc inévitablement encore plus instables.

Dans le but d'améliorer la technique et d'essayer de résoudre ces problèmes, l'équipe de Boutevin et Lacroix-Desmazes a eu recours à un nouveau procédé qu'ils ont appelé RITP (*Reverse Iodine Transfer Polymerization*) et qui est basé sur la synthèse *in situ* de l'agent de transfert à partir de I<sub>2</sub> (Figure 1.9). Cette méthode s'est montrée efficace pour les mêmes monomères<sup>181</sup> que l'ITP mais en plus a permis d'obtenir un contrôle partiel de la polymérisation du MAM<sup>182</sup>. Malheureusement, un autre problème de l'ITP est purement intrinsèque au système. La constante de vitesse d'échange est en effet typiquement trois fois moindre que celle de propagation de la plupart des monomères (mis à part le styrène). En conséquence, il est très difficile d'obtenir des distributions étroites de masses molaires.

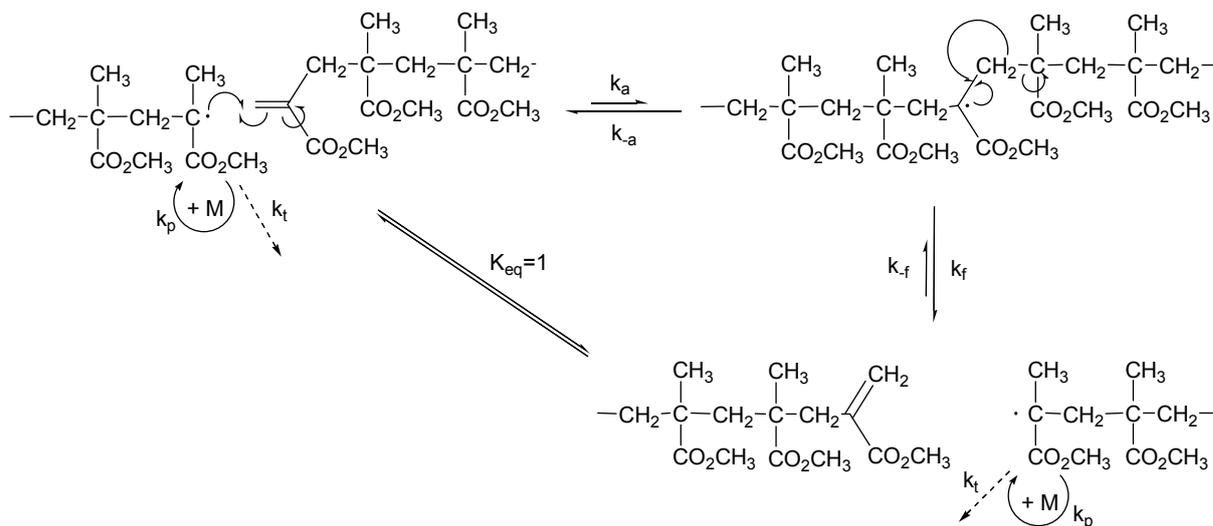


**Figure 1.9** – Mécanisme de la RITP

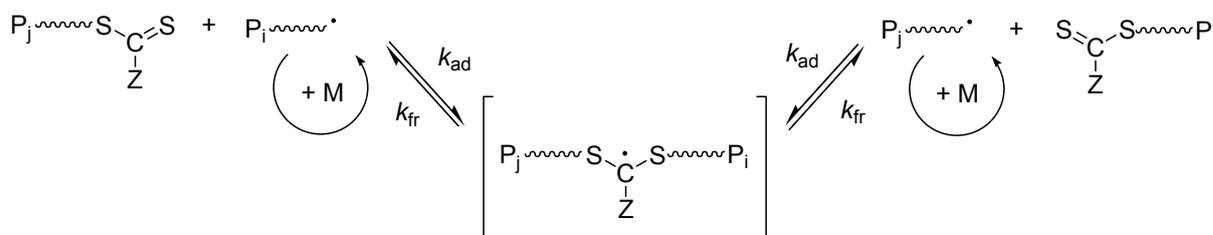
### 1.1.3.2 RAFT

La RAFT<sup>170,183,184</sup> a vécu ses premiers jours sous les traits de la polymérisation d'oligoesters méthacryliques insaturés synthétisés par CCT.<sup>185</sup> La réaction de transfert passe par un radical intermédiaire produit par l'addition d'une chaîne insaturée sur un radical en croissance (Figure 1.10). La probabilité de fragmentation de chaque côté du radical intermédiaire est en théorie la même mais l'effet pénultième peut jouer un rôle. Ici aussi, le rapport des constantes de vitesse d'addition et de propagation n'est pas favorable au transfert, c'est pourquoi on peut avoir recours à un procédé semi-continu pour diminuer la concentration instantanée en monomère, favoriser le transfert et ainsi obtenir des indices de polymolécularité plus faibles.

La RAFT fait appel à des agents de transfert communément appelés agents RAFT et possédant un groupe thiocarbonylthio. Après une étape d'amorçage conventionnel, les radicaux en croissance réagissent rapidement avec l'agent RAFT par addition sur la double liaison C=S. Un radical intermédiaire est formé et subit ensuite une  $\beta$ -scission qui libère soit les réactifs initiaux soit un nouveau radical amorceur et une chaîne dormante (Figure 1.11).



**Figure 1.10** – Mécanisme de transfert de chaîne par addition-fragmentation à partir d'oligomères insaturés de PMAM



**Figure 1.11** – Transfert réversible par addition-fragmentation à partir de composés thiocarbonylthio

Il existe plusieurs types d'agents RAFT de structure  $R-S-C(=S)-Z$  que l'on peut regrouper sous quatre différentes familles selon la nature du groupement  $Z$  ( $R'$  étant un groupement de type alkyle) :

- ✓  $Z = -R'$  : dithioesters (-Ph : dithiobenzoates)
- ✓  $Z = -SR'$  : trithiocarbonates
- ✓  $Z = -OR'$  : dithiocarbonates (xanthates)
- ✓  $Z = -N(R')_2$  : dithiocarbamates

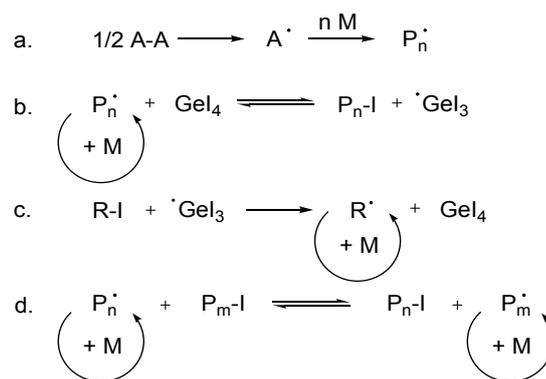
Tout le succès d'une polymérisation RAFT réside dans le choix judicieux d'un agent adapté au monomère considéré. Les caractéristiques des groupements  $Z$  et  $R$  sont

cruciales. Z, par effet électronique, joue un rôle d'activation sur la réactivité de la liaison thiocarbonyl mais également sur la stabilisation du radical intermédiaire.<sup>186</sup> R doit être un bon groupe partant par coupure homolytique par rapport au radical P• attaquant. De plus, il doit être capable de rapidement amorcer la polymérisation du monomère considéré.<sup>187</sup> Moad et Rizzardo, les pères de la RAFT, ainsi que Favier et Charreyre ont ainsi établi une classification pour le choix des groupements Z et R adaptés au monomère à polymériser et aux conditions de réaction.<sup>170,188</sup> Pour chaque type de monomère, il existe donc un agent (ou un type d'agent) RAFT optimal. Par exemple, pour des monomères encombrés stériquement comme le MAM, on utilisera un agent RAFT très réactif (liaison C=S très électrophile) comme un dithiobenzoate pour permettre une addition rapide et surtout une stabilisation minimale du radical intermédiaire. Pour des monomères dont le radical propageant est faiblement stabilisé comme l'acétate de vinyle, on choisira des agents RAFT avec des groupements Z peu activateurs comme un dithiocarbamate ou un xanthate pour éviter une inhibition totale de la polymérisation. Contrairement à des idées reçues, le choix d'un groupement R de structure analogue à celle du monomère n'est pas garant d'un bon contrôle notamment car l'effet pénultième peut être important, surtout quand R• est un radical tertiaire, *a priori* en raison de facteurs stériques défavorables.

L'avantage majeur de la RAFT réside donc dans la gamme presque illimitée de monomères « contrôlables » parmi ceux polymérisables par voie radicalaire. Par exemple, la plupart des polymères radicalaires hydrosolubles ont pu être produits par RAFT<sup>189-198</sup> notamment grâce à des agents RAFT hydrophiles pour la polymérisation en solution aqueuse<sup>199-204</sup>. De plus, les conditions expérimentales mises en place sont très peu différentes d'un procédé conventionnel. Les inconvénients se situent au niveau de la difficulté d'obtention des agents RAFT, de leur coloration, odeur et toxicité ainsi que leur sensibilité à l'aminolyse et l'hydrolyse en milieu aqueux basique.<sup>205</sup> Les phénomènes de retard parfois rencontrés compliquent également un certain nombre de procédés comme la polymérisation en milieux dispersés.

### 1.1.3.3 RTCP

En cette fin d'année 2007, Fukuda a mis en avant une « nouvelle » technique de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible qu'il a appelée RTCP (*Reversible chain Transfer Catalyzed Polymerization*).<sup>206</sup> En réalité, cela semble plus être une amélioration de l'ITP qu'une véritable « nouvelle » technique même si un mécanisme légèrement différent (transfert de chaîne réversible non dégénératif) est mis en jeu. En effet, il s'agit d'un simple ajout d'iodure de germanium (GeI<sub>4</sub> ou GeI<sub>2</sub>), d'étain (SnI<sub>4</sub> ou SnI<sub>2</sub>) ou de phosphore (PI<sub>3</sub>) dans des proportions catalytiques dans une recette d'ITP. Par exemple, GeI<sub>4</sub> désactive les radicaux primaires ou propageants produisant GeI<sub>3</sub>•. Ce dernier active les iodures d'alkyle pour redonner un radical propageant et GeI<sub>4</sub>. L'échange de l'atome d'iode ne se fait donc plus uniquement entre deux chaînes de polymère mais aussi et principalement entre une chaîne et l'iodure de germanium (Figure 1.12-c).



**Figure 1.12** – Mécanismes mis en jeu lors de la RTCP : a. amorçage et propagation classiques ; b. transfert de chaîne réversible ; c. amorçage à partir d'un iodure d'alkyle ; d. transfert dégénératif.

Le paramètre-clé est la forte réactivité des radicaux germanium, étain et phosphore avec les halogénures. Ils sont bien connus en chimie organique pour leur capacité d'abstraction d'un halogène sur les halogénures d'alkyles. Bien que les réactions entre les radicaux carbonés et les halogénures de ces éléments soient en général lentes, l'équipe de Fukuda a trouvé les composés précédemment cités suffisamment réactifs pour servir de désactivateur en PRC.

Contrairement à l'ITP, le contrôle de la polymérisation est effectif dès les premiers instants grâce à une constante de transfert suffisamment élevée. Même si l'activation des halogénures d'alkyle se fait aussi par transfert dégénératif entre deux chaînes, celui le mécanisme de transfert de chaîne réversible entre un halogénure et un radical de type  $GeI_3 \cdot$  semble donc prépondérant. Ceci permet l'accès à de faibles masses molaires, ce qui est impossible en ITP. Ainsi les polymérisations en masse du styrène et des méthacrylates de méthyle, de glycidyle et d'hydroxyéthyle ont pu être contrôlées avec des indices de polymolécularité proches de 1.2 même à haute conversion.

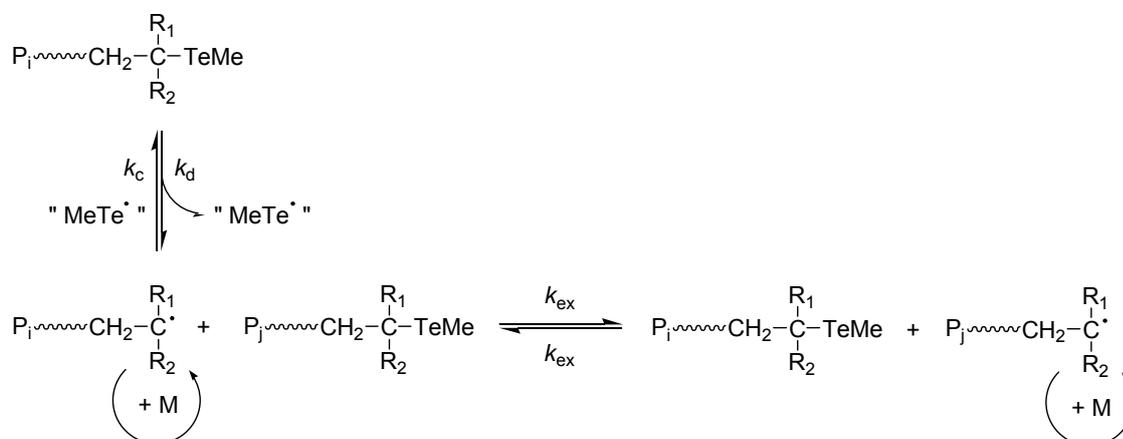
#### 1.1.4 Mécanisme mixte

Pour finir sur la description des différentes techniques utilisées pour contrôler la polymérisation radicalaire, évoquons rapidement quelques unes d'entre elles qui procèdent conjointement par terminaison et transfert réversibles.

Notamment, Yamago a proposé l'emploi de composés à base de métalloïdes (tellure<sup>207</sup>, antimoine<sup>208</sup>) ou de métal lourd (bismuth)<sup>209</sup> pour le contrôle de la polymérisation.<sup>210</sup> Celui-ci s'effectue par l'intermédiaire de deux mécanismes : dissociation thermique réversible et transfert dégénératif.<sup>211</sup> Il a été également montré que le transfert dégénératif était prédominant ( $k_{ex}$  élevée – Figure 1.13) par rapport à la dissociation thermique lente.<sup>212</sup> Dans le cas de l'antimoine, précisons qu'il n'existe même que le mécanisme de transfert réversible bien que, pour des raisons de simplification, nous l'évoquons ici.

De nombreux monomères ont pu ainsi être polymérisés de façon contrôlée (styrène, ABu, AMe, DMAEA, MAM, méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA), DMAAm, NiPAAm, NVP, AN).<sup>207-210,213,214</sup> A partir de là, des copolymères di- et même triblocs ont pu être obtenus avec des indices de polymolécularité extrêmement faibles.<sup>213</sup> L'antimoine a même permis d'obtenir des polymères bien définis à partir de monomères non activés comme l'AcV ou la 1-vinyl-2-pyrrolidinone.<sup>208</sup> Un des inconvénients majeurs de ces techniques est l'obligation de travailler sous atmosphère inerte. Ce problème a pu être

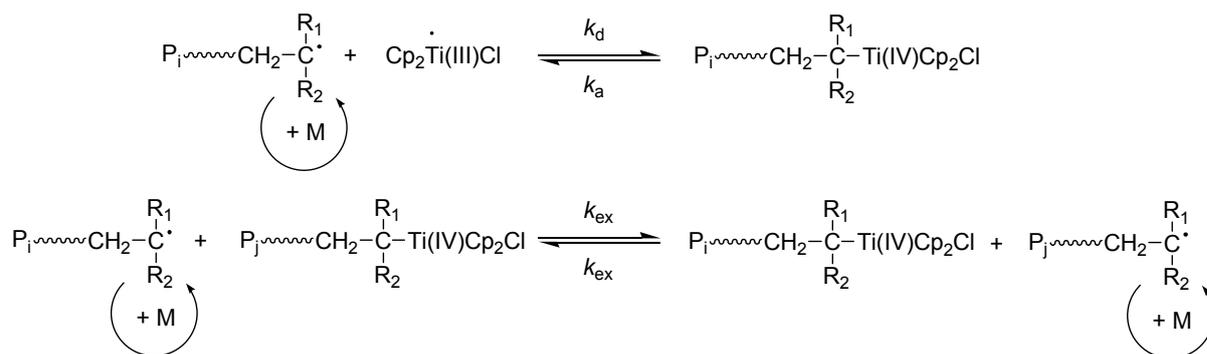
résolu dans le cas du tellure pour lequel la synthèse *in situ* du composé organotellurique a été réalisée par réaction de l'AIBN avec un composé ditellure.<sup>215</sup> L'avantage de cette technique réside dans la transformation facile de l'extrémité organométallique (réduction, incorporation de groupement ester ou méthacrylique, nitroxyde).<sup>207-209</sup>



**Figure 1.13** – Polymérisation radicalaire contrôlée par les organotellures.

Au §1.1.2.4, nous avons déjà évoqué les études de Wayland sur les porphyrines de cobalt dans le cadre de la polymérisation des acrylates. Lorsque l'amorceur est en excès par rapport au complexe métallique, les deux mécanismes (terminaison et transfert réversibles) se manifestent mais cette fois de manière successive et non simultanée.<sup>160-162</sup>

Asandei est parvenu à contrôler la polymérisation du styrène en utilisant des complexes de titane couplés au zinc (agent réducteur). Il a testé trois types d'amorceurs différents : des époxydes, des aldéhydes ou des peroxydes. L'amorçage se fait respectivement par ouverture de cycle radicalaire par un complexe radical Ti (III)<sup>216</sup> (Figure 1.14), réduction par ce même complexe<sup>217</sup> ou réduction couplée à un amorçage thermique<sup>218</sup>. Pour les deux premiers systèmes d'amorçage, la polymérisation se révèle contrôlée dans tous les cas (concentrations variables en amorceur, complexe Ti, réducteur et monomère) alors que pour les peroxydes, il est nécessaire d'avoir un rapport [peroxyde]<sup>219</sup> faible.<sup>218</sup> Les polymérisations à basse température (40 – 70 °C) se révèlent en général les mieux contrôlées. Dans le cas des époxydes, des amorceurs multisubstitués ont permis la synthèse d'architectures complexes. De plus, la nature alcoxyde de titane des radicaux primaires permet l'utilisation de ce système pour la polymérisation vivante par ouverture de cycle d'esters cycliques comme l' $\epsilon$ -caprolactone, ce qui pourrait laisser envisager la production de nouvelles architectures.<sup>220</sup>



**Figure 1.14** – Polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes de titane (ici Ti Cp<sub>2</sub>Cl – dichlorure de di (cyclopentanediényl) titane).

*Cette première partie d'étude bibliographique a permis de montrer les progrès réalisés récemment dans la synthèse d'architectures macromoléculaires grâce à l'apport de la polymérisation radicalaire contrôlée. Bien sûr, des améliorations restent encore nécessaires, notamment en terme de coût et d'accessibilité des réactifs mais surtout, à l'exception de quelques méthodes, au niveau de leur impact environnemental. Dans la même optique, l'emploi de procédés en milieux non organiques et en particulier dispersés est un challenge très intéressant.*

## 1.2 La PR(C) en milieu aqueux dispersé

Les procédés de polymérisation en milieu aqueux hétérogène offrent de nombreux avantages pratiques et sont les plus utilisés pour la production de polymères synthétiques par polymérisation radicalaire. Un certain nombre de systèmes peuvent être utilisés. Ils se différencient principalement par leur état initial (nature des composés tels que monomère, tensioactif ou amorceur), le mécanisme de formation des particules, la taille des particules obtenues et la cinétique de polymérisation. La polymérisation en émulsion est sans conteste le procédé de référence dans l'industrie mais bien d'autres peuvent être utilisés et la plupart sont cités dans le Tableau 1.2.<sup>221</sup>

**Tableau 1.2** – Caractéristiques des différents types de polymérisation en milieux dispersés.<sup>221</sup>

| Type             | Diamètre des particules | Diamètre des gouttelettes | Amorceur               | Phase continue |
|------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|----------------|
| Emulsion         | 100 – 600 nm            | ~ 2 – 20 μm               | hydrosoluble           | eau            |
| Précipitation    | 100 – 600 nm            | monomère hydrosoluble     | hydrosoluble           | eau            |
| Suspension       | ≥ 2 μm                  | ~ 2 – 20 μm               | organosoluble          | eau            |
| Dispersion       | ≥ 2 μm                  | monomère soluble          | organosoluble          | huile*         |
| Microémulsion    | 20 – 60 nm              | ~ 20 nm                   | hydrosoluble           | eau            |
| Emulsion inverse | 200 – 2000 nm           | ~ 2 – 20 μm               | organo ou hydrosoluble | huile          |
| Miniémulsion     | 60 – 200 nm             | ~ 60 nm                   | organo ou hydrosoluble | eau            |

\* Mauvais solvant du polymère

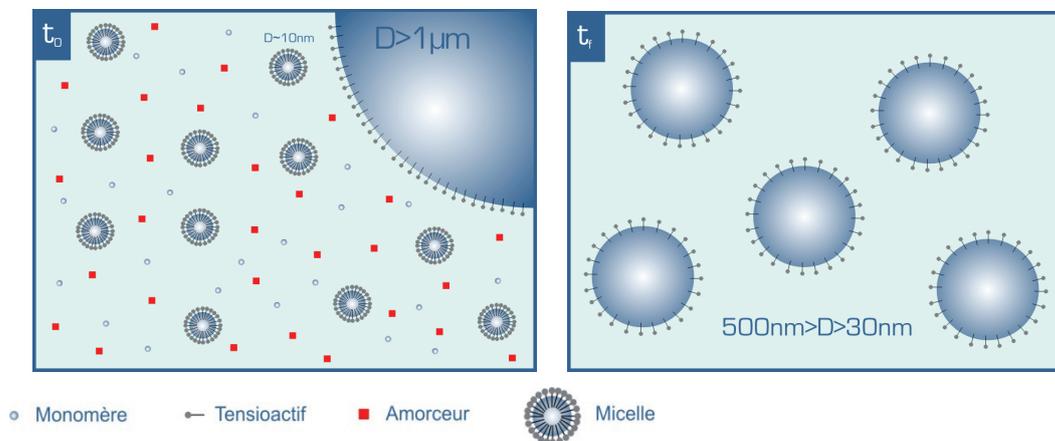
Les avantages des procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé, par rapport aux procédés en masse ou en solution, sont nombreux tant au niveau de la réaction de polymérisation et de sa mise en œuvre que d'un point de vue environnemental :

- ✓ aucun solvant organique requis (en dehors des monomères). L'eau joue le rôle de la phase continue (solvant) limitant ainsi l'émission de composés organiques volatils (COV) ;
- ✓ absorption de la chaleur de réaction par la phase aqueuse limitant les emballements thermiques (important pour les volumes conséquents) ;
- ✓ vitesse et degrés de polymérisation plus élevés ;
- ✓ viscosité faible du produit final ;
- ✓ structuration des particules formées (cœur-écorce, microgels...) ;
- ✓ produit final aisément utilisable tel quel ou sous forme de poudre ;
- ✓ mise en œuvre et utilisation des produits directes (latex) ou indirectes (films) ;
- ✓ gamme d'utilisation étendue (élastomères, peintures, traitements de surface, adhésifs, biotechnologie...).

## 1.2.1 La polymérisation en émulsion

### 1.2.1.1 Généralités

La polymérisation en émulsion est le procédé de choix pour la production industrielle de polymères en milieux aqueux dispersés.<sup>18,221-225</sup> La polymérisation d'un ou plusieurs monomère(s) non hydrosoluble(s) (présent(s) sous forme de gouttelettes) est amorcée en phase aqueuse par un amorceur hydrosoluble. L'état initial de l'émulsion est instable. La polymérisation permet d'obtenir une suspension aqueuse de particules, idéalement sphériques et de taille uniforme, stabilisées par un tensioactif.



**Figure 1.15** – Représentation schématique de la polymérisation en émulsion à l'état initial (gauche) et à l'état final (droite).

On trouve plusieurs composants indispensables au procédé de polymérisation en émulsion et plus généralement en milieu aqueux dispersé. Bien évidemment, le premier d'entre eux est le ou les monomère(s). Dans la plupart des cas, ils sont vinyliques (styréniques, esters (méth)acryliques et amides correspondants, diènes conjugués, acétate de vinyle, chloroprène...). Pour démarrer la polymérisation, il faut bien sûr un générateur de radicaux : l'amorceur. On utilise des peroxydes ou des azoïques hydrosolubles qui peuvent se décomposer, selon la température, thermiquement ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ACPA, V-50) ou par réaction redox ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe(III)}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). La stabilisation des particules de polymère est assurée par un tensioactif anionique

(carboxylate, sulfate), cationique (ammonium), zwitterionique (sulfobétaine) ou neutre (poly(oxyde d'éthylène) (POE), PAcV partiellement hydrolysé). Ces tensioactifs peuvent également être réactifs (monomères, amorceurs et agents de transfert appelés respectivement surfmers, inisurfs, transurfs). D'autres composants tels que des monomères hydrosolubles, des agents de transfert, des tampons, des électrolytes ou des agents de réticulation peuvent parfois être ajoutés.<sup>221</sup>

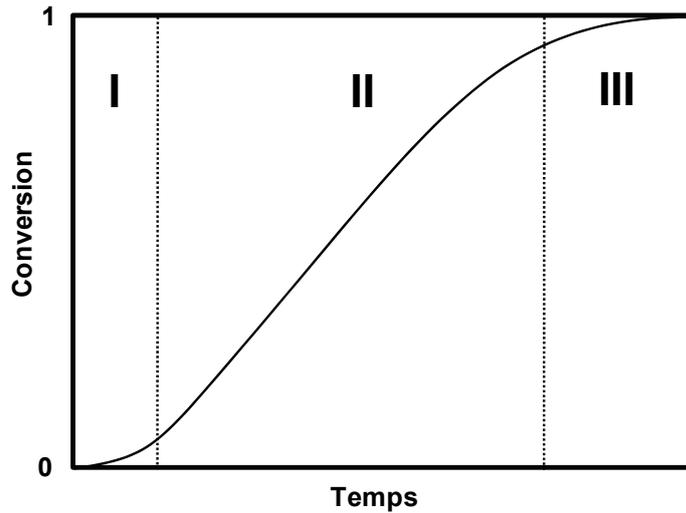
Plusieurs procédés de polymérisation en émulsion peuvent être utilisés selon la nature du latex à synthétiser.<sup>222</sup> Ainsi on peut distinguer le procédé *batch* des procédés *semi-batch*. Dans le premier, tous les composants sont introduits au début de la réaction. Dans d'autres cas, une partie seulement des réactifs est introduite dès le départ puis le reste peut être ajouté de façon continue (*semi-continu*) ou discontinue (*multi-step*). Un procédé continu peut également être employé pour lequel l'entrée des réactifs et la sortie du latex s'effectuent en continu. On peut enfin parler de polymérisation ensemencée lorsqu'on utilise un latex déjà constitué pour démarrer une nouvelle polymérisation.

### 1.2.1.2 Cinétique et mécanismes

La cinétique et les mécanismes mis en jeu dans une polymérisation en émulsion sont en général relativement complexes. La plupart du temps, il est tout de même possible de segmenter la cinétique de polymérisation en trois intervalles que l'on appelle I, II et III (Figure 1.16) :

- ✓ **Intervalle I** : Il s'agit de l'étape de nucléation. Après amorçage dans la phase aqueuse, les particules se forment et leur nombre  $N_p$  augmente ainsi que la vitesse de polymérisation jusqu'à disparition des micelles de tensioactif ;
- ✓ **Intervalle II** : le nombre de particules et la vitesse de polymérisation sont constants. La croissance des particules est assurée grâce à l'approvisionnement en monomère par diffusion depuis les gouttelettes réservoirs à travers la phase aqueuse puis réaction de propagation. Durant cet intervalle, la concentration en monomère dans les particules  $[M]_p$  est constante ;
- ✓ **Intervalle III** : il commence lorsque les gouttelettes réservoirs ont disparues.  $[M]_p$  commence à diminuer et donc la vitesse de polymérisation également. C'est dans cet intervalle que peut également apparaître un éventuel effet de gel.

Lorsqu'on utilise un procédé de polymérisation ensemencée, on s'affranchit de l'étape de nucléation et donc seuls les intervalles II et III sont réellement présents. Au contraire, lorsque la réaction démarre par une étape de nucléation, on pourra utiliser le terme de polymérisation en émulsion *ab initio*.



**Figure 1.16** – Représentation schématique des trois intervalles caractéristiques d'une polymérisation en émulsion. Nucléation (I), état stationnaire (II) et fin de la polymérisation (III).

Bien que les intervalles I et II puissent se dérouler de manière simultanée, on les considère souvent indépendamment. L'étape de nucléation est complexe et très importante car elle détermine le nombre de particules et donc la vitesse de polymérisation.  $N_p$  dépend de la nature des monomères, de la nature du tensioactif et de sa concentration, de la nature de l'amorceur et de sa concentration, de la température de polymérisation et de la nature du procédé (*batch*, *semi-batch* ou ensemencé).  $N_p$  influe sur la vitesse de polymérisation, la masse molaire moyenne des polymères, la stabilité du latex... Il est généralement calculé à partir du diamètre moyen des particules ( $D$ ) par la formule suivante (Equation 1.2) :

$$N_p = \frac{\epsilon\tau}{\pi D^3 \rho_p} \quad (1.2)$$

où

|          |   |
|----------|---|
| $N_p$    | le nombre de particules / $L_{émulsion}^{-1}$ , |
| $\tau$   | le taux de polymère / $g.L^{-1}$ ,              |
| $D$      | le diamètre moyen des particules / cm,          |
| $\rho_p$ | la masse volumique du polymère / $g.cm^{-3}$ .  |

De nombreuses méthodes permettent de déterminer le diamètre moyen des particules dont la microscopie électronique, la diffusion de la lumière ou le fractionnement hydrodynamique capillaire.

Deux types de nucléation peuvent se produire :

- ✓ La **nucléation micellaire** proposée en 1947 par Harkins<sup>226</sup> : elle intervient lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à sa concentration micellaire critique (cmc) et/ou lorsque la solubilité du monomère dans la phase aqueuse est très faible. Lorsque les oligoradicaux hydrosolubles issus de la propagation en phase aqueuse atteignent un degré de polymérisation  $z$  (*z-mer*) à partir duquel ils sont tensioactifs, ils peuvent entrer dans une micelle et créer une nouvelle particule. Ils peuvent également entrer dans une particule déjà formée.