DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **22 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **BERGERBIT Cédric**

Titre de la thèse : « **Polymérisation RAFT de l'éthylène pour la synthèse de copolymères à blocs polaires-apolaires** ».

Résumé

Les polymères, qu'ils soient synthétiques ou naturels, sont aujourd'hui omniprésents et font partie intégrante de notre mode de consommation. Parmi les polymères synthétiques, le polyéthylène (PE) est le plus utilisé et le plus produit dans le monde. Il doit son succès à ses faibles coûts de production, ses excellentes propriétés mécaniques et l'abondance du monomère à partir duquel il est produit : l'éthylène, issu en grande majorité de l'industrie pétrolière. Le PE peut être obtenu par polymérisation catalytique, par un mécanisme de coordination-insertion utilisant des complexes de métaux de transitions en conditions douces (T < 65 °C, P < 30 bar), ou par un procédé radicalaire en conditions très dures (T > 200 °C, P > 1 000 bar). Ces deux voies de production permettent d'obtenir des PE ayant différentes propriétés mécaniques et applications, allant de la production de sacs plastiques aux implants pour les hanches.

Composé d'un squelette exclusivement hydrocarboné, le PE est apolaire, ce qui lui confère une grande inertie chimique. Cela devient toutefois un inconvénient lorsqu'il s'agit de lui conférer des propriétés de surfaces et d'interfaces. La copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires, et notamment la synthèse de copolymères à blocs, représente une solution intéressante à ce problème. Les procédés de production industriels du PE (catalytique et radicalaire) sont cependant incompatibles avec l'obtention de tels matériaux.

Dans ce contexte, les techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RDRP en anglais), et notamment la polymérisation RAFT (transfert de chaîne par addition-fragmentation) sont aujourd'hui des procédés de choix pour la synthèse de copolymères à blocs. Il y a quelques années, le C2P2, au travers des travaux de thèse de Cédric Dommanget, a montré que le contrôle de la polymérisation radicalaire de l'éthylène est possible par RAFT, au moyen d'agents de contrôle de type xanthate. Cependant, une réaction parasite de fragmentation secondaire (*side-fragmentation*, SF), inhérente à la nature des agents de contrôle utilisés (*O*-alkyl xanthates) a été mise en évidence dans ces systèmes.

En s'appuyant sur ces résultats prometteurs, les travaux de thèse présentés ici ont pour objectif la synthèse de copolymères à blocs polaire-apolaire, basés sur l'éthylène, par le procédé RAFT. Pour cela, l'homopolymérisation RAFT de l'éthylène a d'abord été étudiée de manière approfondie. Des agents de contrôle possédant des substituants défavorisant la SF ont donc été synthétisés et étudiés. L'utilisation de *O*-aryl xanthates a permis, la suppression de la SF ainsi qu'un excellent contrôle des masses molaires aux faibles temps de polymérisation (dispersité de masse molaire, $Đ$ < 1.3). Cependant, de potentielles réactions de terminaison se produisant sur le radical intermédiaire (*cross termination*), conduisant à une perte de fonctionnalité des extrémités de chaînes, ainsi que des problèmes de ségrégation de phase en milieu supercritique ont été mis en évidence. L'utilisation de *N*-aryl dithiocarbamates s'est révélée plus prometteuse. En effet, ces agents de transfert permettent aussi de s'affranchir de la SF tout en conservant une fidélité des extrémités de chaînes de 100%. Aucune ségrégation de phase n'a été observée, mais

une consommation lente de l'agent de transfert, dépendante de sa structure, a été mise en évidence.

Ces résultats ont ainsi permis d'identifier les agents de contrôle présentant les meilleurs compromis pour la synthèse de copolymères à blocs avec l'éthylène. Dans un premier temps, un xanthate a été utilisé pour la préparation de poly(acétate de vinyle) (PVAc), un dithiocarbamate dit « switchable » pour celle de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et un poly(oxyde d'éthylène) (PEO) commercial a été fonctionnalisé avec différents dithiocarbamates. Dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Mathias Destarac et le Dr. Simon Harrisson (Laboratoire des IMRCP, Université Toulouse III), des PMMA terminés par une extrémité dithiocarbamate ont été également obtenus par transfert irréversible. Dans un deuxième temps, ces macromolécules ont été utilisées comme macro-agents de contrôle (macro-CTA) dans le but de réaliser des extensions de chaînes en présence d'éthylène e, milieu organique et aqueux pour l'obtention de copolymères à blocs.

C'est ainsi que des copolymères à blocs bien définis (distributions de masses molaires étroites) ont pu être obtenus : PVAc-*b*-PE, PMMA-i-PE, PEO-*b*-PE (**Figure 1**) dans le carbonate de diméthyle (DMC), un solvant connu pour activer la polymérisation radicalaire de l'éthylène tout en limitant les réactions de transfert au solvant. Ces résultats représentent les premiers exemples de synthèse de tels copolymères à blocs de façon contrôlée. Des difficultés de caractérisations et d'analyses des copolymères, notamment liées à leur caractère amphiphile (deux blocs de polarité différentes) ont également été mises en évidence, rendant l'analyse des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique et RMN non triviale.

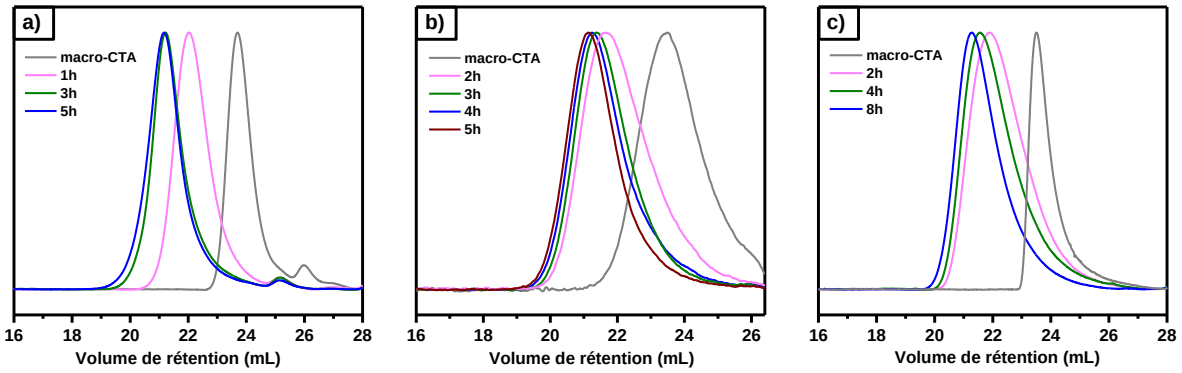

Figure 1. Extensions de chaînes avec l'éthylène à partir de différents macro-agents de contrôle pour la synthèse de copolymères à blocs : PVAc-*b*-PE (a), PMMA-*b*-PE (b) et PEO-*b*-PE (c).

Des propriétés d'auto-assemblage durant le synthèse des PMMA-*b*-PE et des PEO-*b*-PE ont été mises en évidence et des morphologies de type fibres ont été obtenues.

Les macro-CTAs de PEO ont ensuite été utilisés dans le cadre d'extensions de chaînes en milieu aqueux, et ont révélé un comportement très différent de celui observé dans le DMC. L'inhibition complète de la polymérisation de l'éthylène en présence des macro-CTAs a été observée pour des ratios molaires macro-CTA:amorceur de 3:1. Seuls des ratios plus faibles (0.06, 0.6 et 1) ont permis l'obtention de copolymères et des morphologies de type sphères, vésicules, ou encore ellipses ont été obtenues (**Figure 2**).

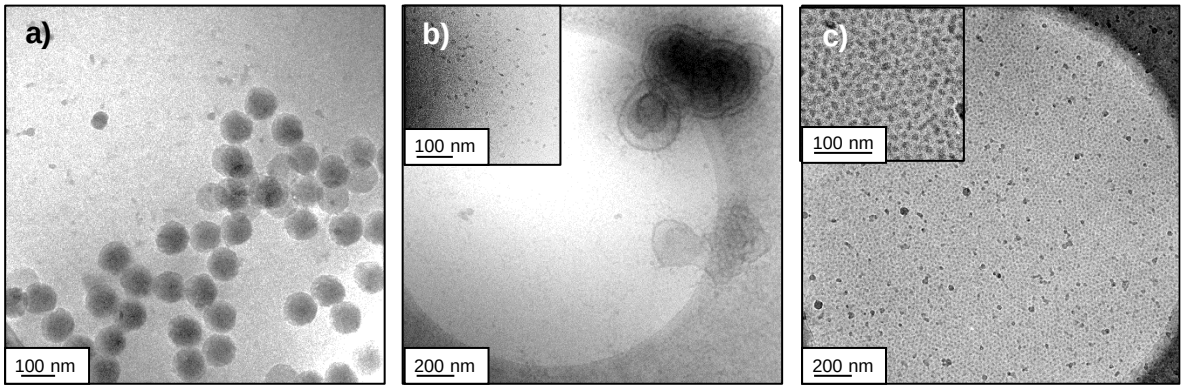

Figure 2. Images cryo-TEM des latex obtenus après extension de chaînes d'un macro-CTA de PEO à différents ratios : 0.06 (a), 0.6 (b) et 1 (c).

En conclusion, les travaux décris dans ce manuscrit regroupent les premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par RAFT, produisant des PE présentant un taux de fonctionnalité de 100% grâce à l'utilisation de dithiocarbamates aromatiques. Des copolymères à blocs polaires et apolaires ont été obtenus pour la première fois par addition séquentielle des monomères en utilisant la même chimie de polymérisation radicalaire pour les deux blocs. La synthèse de copolymères amphiphiles avec un bloc de PE semi-cristallin dans l'eau a également démontrée. Ces travaux ont montré que le choix de l'agent de contrôle est primordial pour la synthèse contrôlée des deux blocs et des différences de réactivité importantes entre des macro-CTAs de même groupement Z (mais différent groupements R) ont été observées.