DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 octobre 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur BAFFIE Florian**

Titre de la thèse : *« Polymérisation radicalaire contrôlée de l'éthylène par transfert d'iode »*

Résumé

La polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RDRP) - ou polymérisation radicalaire contrôlée - a révolutionné la synthèse des polymères en permettant l'accès à des architectures macromoléculaires variées et très bien définies. Malgré l'importance industrielle de l'éthylène, ce monomère est resté pendant longtemps difficile à utiliser dans les systèmes de RDRP. Ainsi, l'objectif de cette thèse est la synthèse d'architectures macromoléculaires à base d'éthylène, telles que des copolymères multifonctionnels, statistiques ou à blocs en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode (ITP). Dans un premier temps, l'impact de l'utilisation de différents agents de transfert de chaîne (CTA) a été évalué lors de l'ITP de l'éthylène dans des conditions de polymérisation relativement douces (P = 40 – 200 bar, T = 60 – 100 °C). Ces systèmes n'ont mis en évidence aucun retard par rapport à une polymérisation radicalaire non contrôlée menée dans les mêmes conditions. Aucune réaction secondaire n'a été observée et le polyéthylène formé portant un atome d'iode à une extrémité (PE–I) est très stable au cours du temps. Des masses molaires allant jusqu'à 7300 g mol^{-1} avec des distributions de masses molaires relativement étroites ($Đ \approx$ 1,6) ont été obtenues. La copolymérisation de l'éthylène avec divers monomères polaires a ensuite été étudiée. La copolymérisation de l'acétate de vinyle (VAc) avec l'éthylène a permis l'accès à une large gamme de copolymères présentant des compositions molaires en VAc de 0 à 85 mol%. De la même manière, la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères cycliques a permis d'accéder à des copolymères dégradables contenant des unités ester ou thioester. L'utilisation de CTA plus complexes a enfin conduit à la formation d'architectures macromoléculaires bien définies à base de PE comme des étoiles ou des téléchéliques. Ces derniers peuvent également être obtenus sous la forme de tri-blocs à base d'éthylène et d'acétate de vinyle. L'utilisation d'un poly(oxyde d'éthylène) (POE) portant un atome d'iode à une extrémité en tant que CTA macromoléculaire lors de l'ITP de l'éthylène a conduit à des copolymères à blocs amphiphiles de type POE-*b*-PE. Dans ces systèmes, la polymérisation étant conduite dans un solvant sélectif du bloc POE (carbonate de diméthyle ou eau), les copolymères à blocs amphiphiles formés conduisent à des particules résultant de leur autoassemblage induit par polymérisation (PISA). Des morphologies variées probablement induites par le mode de récupération des copolymères ont pu être observées. Dans une dernière partie, la copolymérisation de l'éthylène avec des oligomères de méthacrylates ω-insaturés (MMA_n), produits par polymérisation catalytique par transfert de chaîne, a été étudiée pour former des copolymères à blocs MMA_n-*b*-PE.

Mots-clés

Polyéthylène, ITP, copolymères statistiques, copolymères à blocs, polymères étoilés, acétate de vinyle, poly(oxyde d'éthylène)

Laboratoire Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux - CP2M – UMR 5128
CPE Lyon, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne