



Thèse présentée pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Louis Pasteur  
Strasbourg I

Discipline : Chimie

Synthèse de polymères dendronisés  
par polymérisation anionique vivante  
et fonctionnalisation de leur surface

par Firmin Moingeon

Soutenue le 3 février 2006

Membres du jury

Rapporteur externe : Mr. Didier Astruc, Professeur, Bordeaux  
Rapporteur externe : Mr. Holger Frey, Professeur, Mainz (Allemagne)  
Rapporteur interne : Mr. Pierre Lutz, Directeur de Recherche, Strasbourg  
Examineur : Mr. Gero Decher, Professeur, Strasbourg  
Directeur de thèse : Mr. Stéphane Méry, Chargé de Recherche, Strasbourg  
Membre invité : Mr. Patrick Masson, Chargé de Recherche, Strasbourg



### *Remerciements...*

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe des Matériaux Organiques (GMO) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Je tiens à remercier Mr Marc Drillon, Directeur de l'IPCMS, ainsi que Mr Daniel Guillon, responsable du GMO, pour m'avoir accueilli et permis de préparer cette thèse.

Je remercie Stéphane Méry, Chargé de Recherche au CNRS, de la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien le sujet de recherche proposé, et pour m'avoir si bien encadré.

J'adresse mes respectueux remerciements à Mrs Gero Decher, Professeur à l'Université Louis Pasteur (Strasbourg), Didier Astruc, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, Holger Frey, Professeur à l'Université de Mayence (Universität Mainz) et Pierre Lutz, Directeur de Recherches à l'Institut Charles Sadron (Strasbourg), qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement Patrick Masson pour sa précieuse collaboration dans le cadre de l'étude de la polymérisation anionique, et pour avoir accepté de participer au Jury de thèse.

Je remercie sincèrement Fanny Richard pour m'avoir aidé au cours de son stage de DEA, et avoir ainsi effectué une grande partie de la synthèse et de la caractérisation des polymères dendronisés fonctionnalisés.

Un grand merci à Benoît Heinrich pour son aide (pratique et théorique) pour la caractérisation des polymères par DSC et par diffraction des rayons X, pour l'interprétation des résultats et pour l'élaboration des modèles d'organisation supramoléculaire.

Je tiens également à remercier Laurence Oswald pour son aide au laboratoire et sa disponibilité ; merci d'avoir contribué à l'élaboration des plans pour la verrerie « spéciale » ! Merci aussi à Emilie qui a pris la relève.

Je remercie Agnès Bouet qui m'a facilité toutes les démarches administratives.

Merci à Alain Rameau du service GPC de l'ICS pour m'avoir donné quelques notions sur la caractérisation des polymères par SEC-MALLS. Merci également à Catherine Foussat et Roger Meens pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Merci à Bertrand Donnio pour son aide aux Rayons X, à Nicolas Beyer pour son aide technique, à Cyril Bourgogne pour son aide informatique.

Je suis très reconnaissant envers mes voisins de paillasse ou de bureau, Fred, Lionel, Iza, et David pour ne pas les nommer. Ce fut un plaisir de travailler avec eux, j'ai beaucoup appris à leurs côtés. Je n'oublierai bien sûr pas tous les autres étudiants et permanents que j'ai côtoyés au cours de cette thèse: Annabelle, Ali, Saiwan, Emilie, Miguel, Teresa, Aline, François, Houari, Hind, William, Sylvestre, Jérôme, Alphonso, Jean-Moise, Jean-Baptiste, Delphine, Fred B, Laurent, Jean-Louis, les Gonloistes Stéphane et Jean-Philippe, ceux qui m'ont permis de me défouler (Honorat, Denis, Alain). J'en oublie certainement ; cependant, qu'ils sachent qu'ils sont sincèrement remerciés s'ils ont participé de près ou de loin au projet.

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille qui m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleurs conditions, qui m'a soutenu et encouragé, et qui a même participé à la version finale du manuscrit. C'est à elle que je dédie ce travail.

# Sommaire

<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>9</b>
<b><i>Avant-propos</i>.....</b>	<b>11</b>

## Chapitre 1 : Les polymères dendronisés

<b>I. Introduction : l'architecture dendritique .....</b>	<b>15</b>
<b>II. Les polymères dendronisés : synthèse, propriétés et applications .....</b>	<b>22</b>
A. Stratégies de synthèse.....	22
1. Synthèse par greffage.....	23
2. Synthèse par la voie « macromonomère » .....	24
3. Bilan .....	25
B. Quelques exemples .....	25
1. Synthèse par greffage .....	25
2. Synthèse par la voie « macromonomère » .....	28
a. synthèse par polymérisation par étapes par condensation.....	29
b. synthèse par polymérisation en chaîne.....	31
C. Commentaires sur la caractérisation et la détermination des masses molaires .....	37
D. Phénomènes d'étirement dans les polymères dendronisés.....	38
E. Polymères dendronisés fonctionnels.....	43
1. Polymères dendronisés à groupes terminaux fonctionnels .....	43
2. Applications .....	45
<b>III. Objectifs détaillés de la thèse.....</b>	<b>48</b>

## Chapitre 2 : Généralités sur la polymérisation anionique, les polymères à chaînes latérales fonctionnelles et les phénomènes d'organisation dans les polymères

<b>I. Rappels sur la polymérisation anionique vivante .....</b>	<b>53</b>
A. Théorie.....	53
1. Généralités.....	53
2. Amorçage de la polymérisation anionique.....	55
3. Terminaison de la polymérisation anionique .....	57
4. Influence du milieu réactionnel sur la cinétique de la polymérisation anionique.....	57
B. Polymérisation anionique de systèmes fonctionnels .....	59
C. Synthèse de copolymères à blocs .....	62
D. Polymérisation anionique de systèmes encombrés.....	63
<b>II. Polymères à chaînes latérales fonctionnelles .....</b>	<b>66</b>
A. Polymères à chaînes latérales fluorées .....	66

B. Polymères à chaînes latérales siloxanes .....	72
<b>III. Phénomènes d'organisation dans les polymères .....</b>	<b>75</b>
A. Les cristaux liquides .....	75
B. Les polymères cristaux liquides .....	77
C. Les polymères dendronisés cristaux liquides .....	79
D. Les copolymères à blocs.....	81

## Chapitre 3 : Polymérisation anionique de monomères dendronisés

<b>I. Synthèse des monomères .....</b>	<b>85</b>
<b>II. Essais de polymérisation radicalaire .....</b>	<b>88</b>
<b>III. Procédure expérimentale de la polymérisation anionique .....</b>	<b>90</b>
A. Modification apportées dans la procédure expérimentale .....	90
B. Montage et mode opératoire retenus.....	91
1. Montage.....	91
2. Solvants .....	92
3. Amorceurs .....	92
4. Mode opératoire .....	92
5. Isolement du polymère .....	93
C. Détermination des masses molaires.....	93
<b>IV. Etude de la polymérisation anionique de monomères dendronisés.....</b>	<b>95</b>
A. Polymérisation en solvant apolaire.....	95
B. Polymérisation en solvant polaire.....	98
1. Polymérisation du monomère bi-dendronisé $G1_{bis}$ .....	98
a. Analyse des premiers résultats .....	100
b. Commentaires sur les masses molaires .....	101
c. Etude de la stabilité du carbanion $poly(G1_{bis})^-$ .....	103
d. Influence de la durée de polymérisation .....	104
e. Influence de la température .....	105
f. Influence de la nature de l'amorceur.....	108
g. Influence de la nature du contre-ion.....	109
h. Influence de la nature du solvant.....	110
i. Bilan sur l'influence des différents paramètres sur le degré de polymérisation	112
2. Copolymérisation $G1_{bis}$ – Styène .....	115
a. Principe et mode opératoire.....	115
b. Analyse du 1 <sup>er</sup> essai de copolymérisation .....	117
c. Analyse du 2 <sup>ème</sup> essai de copolymérisation .....	119
d. Conclusion.....	121
3. Polymérisation du monomère tri-dendronisé $G1_{tris}$ .....	122
a. Résultats de polymérisation dans le THF .....	123
b. Résultats de polymérisation dans le DME .....	128
c. Conclusion.....	129
C. Conclusion .....	130

<b>V. Propriétés physico-chimiques des polymères .....</b>	<b>131</b>
A. Solubilité .....	131
B. RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C.....	131
C. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	133
D. Analyse Enthalpique différentielle (DSC).....	134
1. Analyse des monomères G1 <sub>bis</sub> et G1 <sub>tris</sub> et des homopolymères poly(G1 <sub>bis</sub> ) et poly(G1 <sub>tris</sub> ).....	134
2. Analyse du copolymère poly(G1 <sub>bis</sub> - <i>bloc</i> -styrène).....	137
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>139</b>

## Chapitre 4 : Fonctionnalisation des polymères dendronisés

<b>I. Addition radicalaire de thiols fluorés.....</b>	<b>144</b>
A. Bibliographie .....	144
B. Les essais réalisés - mode opératoire.....	146
C. Caractérisation physico-chimique des polymères obtenus.....	149
1. Solubilité .....	149
2. Taux de greffage.....	150
a. Analyse du polymère poly(G1 <sub>bis</sub> )C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> .....	150
b. Analyse des polymères poly(G1 <sub>bis</sub> )C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> , poly(G1 <sub>tris</sub> )C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (A) et poly(G1 <sub>tris</sub> )C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (B).....	154
3. Etude du comportement thermique par ATG.....	158
4. Etude par microscopie en lumière polarisée .....	159
5. Etude du comportement thermique par DSC .....	160
6. Etude structurale par diffraction des rayons X.....	162
D. Conclusion.....	164
<b>II. Greffage de chaînes oligosiloxanes par hydrosilylation.....</b>	<b>165</b>
A. La réaction d'hydrosilylation .....	165
B. Essais réalisés – mode opératoire .....	168
C. Caractérisation physico-chimique des polymères obtenus.....	172
1. Solubilité .....	172
2. taux de greffage.....	172
a. résultats.....	172
b. Influence du catalyseur.....	177
c. Influence de la nature de la chaîne siloxane.....	177
d. Influence de la nature du polymère de départ .....	178
e. Commentaire sur les masses molaires.....	178
3. Etude du comportement thermique par ATG.....	179
4. Etude par microscopie à lumière polarisée .....	179
5. Etude du comportement thermique par DSC .....	180
6. Etude structurale par diffraction des rayons X.....	183

7. Organisation des polymères dans la mésophase .....	187
a. Calcul du degré d'étirement du squelette polymère dans les colonnes.....	187
b. Evaluation de l'encombrement stérique au niveau des atomes de silicium .....	189
c. Modèle du « chapelets d'œufs de fourmis » .....	189
D. Conclusion.....	191
<b>III. Conclusion .....</b>	<b>192</b>

## Conclusion générale

<b>ANNEXE 1 : Modes opératoires des synthèses .....</b>	<b>201</b>
<b>ANNEXE 2 : Appareils et services .....</b>	<b>211</b>
<b>ANNEXE 3 : Modélisation des colonnes formées par les polymères dendronisés fonctionnalisés par des chaînes siloxanes .....</b>	<b>215</b>

## Liste des abréviations

RMN <sup>1</sup> H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN <sup>13</sup> C	Résonance magnétique nucléaire du carbone
MALDI TOF	Spectrométrie de masse “Matrix assisted laser desorption ionization – time of flight”
SEC (ou GPC)	Chromatographie d’exclusion stérique
MALLS	Multi-angle laser light scattering
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse enthalpique différentielle
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M}_w$	Masse molaire moyenne en poids
$I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$	Indice de polymolécularité
$\overline{DP}_n$	Degré de polymérisation moyen en nombre
[M]/[I]	Rapport du nombre total de moles de monomère sur le nombre total de moles d’amorceur
T	Température
Tg	Température de transition vitreuse
Conv.	Conversion
G1, G2, etc.	Génération 1, génération 2, etc.
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d’atome (Atom Transfer Radical Polymerization)
ROMP	Polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (Ring-Opening Metathesis Polymerization)
RAFT	Polymérisation par addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization)

### Composés chimiques

THF	Tétrahydrofurane
Et <sub>2</sub> O	Diéthyléther
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane
CHCl <sub>3</sub>	Chloroforme
DMF	N,N-iméthylformamide
Fréon 113	1,1,2-trichlorotrifluoroéthane
DME	1,2-diméthoxyéthane
AIBN	2,2’-azobis(2-méthylpropionitrile)
DMSO	Diméthylsulfoxyde
MMA	Méthacrylate de méthyle
PS	Polystyrène
PB	Polybutadiène
PI	Polyisoprène
PDMS	Polydiméthylsiloxane
K-Naph, Li-Naph	Naphtalène-potassium, naphtalène-lithium
sec-BuLi	Butyllithium secondaire



## *Avant-propos*

Les architectures moléculaires élaborées par les chimistes sont de plus en plus complexes. Il existe en effet un besoin croissant pour des nano-objets de morphologie particulière ainsi que pour des matériaux nano-structurés et (multi)fonctionnels qui peuvent conduire à la réalisation de systèmes modèles ou encore à l'élaboration de matériaux à propriétés spécifiques. Un intérêt particulier se porte depuis maintenant une vingtaine d'années sur les systèmes à architecture dendritique. Dans ce domaine, les dendrimères constituent la classe de matériaux la plus étudiée aujourd'hui ; ils sont définis par une structure arborescente parfaitement régulière émanant d'un cœur central.

Les polymères dendronisés constituent une autre classe de systèmes à architecture dendritique. Étudiés depuis une dizaine d'années seulement, les polymères dendronisés combinent les concepts des dendrimères et des polymères linéaires : leur structure arborescente (les dendrons) n'est plus issue d'un cœur central unique, mais de points de branchement situés sur les unités répétitives d'un polymère linéaire classique.

La synthèse de polymères dendronisés de masse molaire élevée, c'est-à-dire possédant à la fois un degré de polymérisation important et des parties dendritiques volumineuses, est un véritable défi pour les chimistes car les effets d'encombrement stérique apportés par les dendrons peuvent être considérables. De tels systèmes présentent cependant un réel intérêt : les phénomènes stériques sont en effet capables d'induire un étirement du squelette polymère qui peut conduire à la formation de macromolécules de morphologie cylindrique. Par ailleurs, la possibilité d'introduire des groupes fonctionnels sur les branches terminales des dendrons, laisse envisager la préparation de polymères dendronisés fonctionnels, voire même d'obtenir des nano-particules cylindriques à surface fonctionnelle.

C'est dans ce cadre particulier des polymères dendronisés fonctionnels que se situe notre travail.

Le premier objectif consiste à vérifier si la technique de polymérisation anionique vivante peut être utilisée pour préparer des polymères dendronisés. Plus particulièrement, il s'agit de préciser l'influence de l'encombrement stérique sur les caractéristiques des

polymères, notamment le degré de polymérisation. Pour répondre à cet objectif, il est au préalable nécessaire de synthétiser les monomères qui doivent être porteurs d'une partie dendritique plus ou moins volumineuse et terminée par des branches potentiellement fonctionnalisables.

Après l'obtention de tels polymères dendronisés, le second objectif consiste à vérifier s'il est possible de modifier chimiquement leur surface en exploitant les branches fonctionnalisables situées à la périphérie des dendrons. Selon la nature des groupements chimiques introduits, on peut alors envisager de préparer différents types de polymères dendronisés à surface fonctionnelle. Pour notre étude, nous avons choisi de greffer spécifiquement des groupes volumineux et à fort pouvoir microségrégant, c'est-à-dire des motifs siloxanes et des chaînes perfluorées, dans le but de vérifier si ce type de modification chimique peut conduire les macromolécules à adopter une morphologie cylindrique et à s'auto-assembler pour donner des organisations supramoléculaires de type cristal liquide.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre donne un bref aperçu des systèmes d'architectures complexes et décrit l'état de l'art sur les polymères dendronisés. Une description détaillée de notre sujet de recherche clôture cette partie.
- Le deuxième chapitre rassemble des notions complémentaires utiles à la bonne compréhension de ce travail. Il réunit des rappels sur la polymérisation anionique, les polymères à chaînes latérales fonctionnelles ainsi que sur les phénomènes d'organisation dans les polymères.
- Le troisième chapitre décrit d'abord la synthèse des monomères, puis il rassemble les résultats de polymérisation anionique et les caractéristiques des polymères dendronisés ainsi préparés.
- Enfin, le dernier chapitre porte sur la fonctionnalisation des polymères dendronisés et décrit les résultats de leur caractérisation physico-chimique, tout particulièrement le comportement thermique et les phénomènes d'organisation.

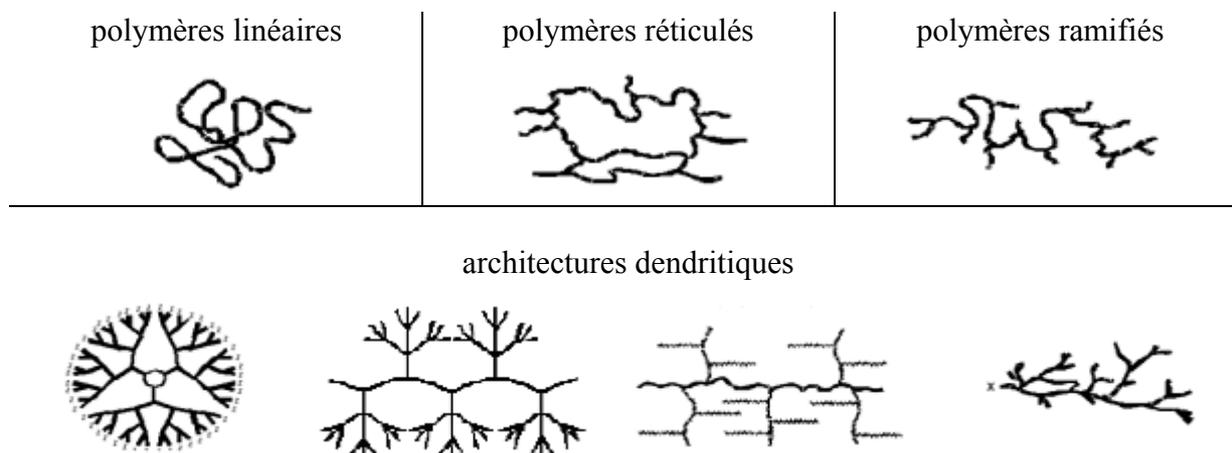
# **Chapitre 1**

## **Les polymères dendronisés**



## I. Introduction : l'architecture dendritique

Selon Tomalia,<sup>1</sup> les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et, plus récemment, les polymères dendritiques (Figure 1).



**Figure 1** Classification des architectures macromoléculaires selon Tomalia<sup>1</sup>

Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes par condensation (entre monomères strictement difonctionnels). Les architectures ramifiées découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des *thermoplastiques*. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymers ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des *thermodurcissables*. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

<sup>1</sup> Tomalia, D. A., Fréchet, J. M. J. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, **2001**.

Le commerce lié à ces deux grands domaines de polymères (thermoplastiques et thermodurcissables) se chiffre en milliards d'euros, les applications étant très nombreuses. Jusqu'à la fin des années 1970, la chimie des polymères, et le commerce qui y était lié, était donc principalement fondé sur ces trois familles : polymères linéaires, ramifiés, et réticulés.

Les systèmes dendritiques qui constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire peuvent être subdivisés en différentes classes de composés : les **dendrimères**, les **polymères dendronisés**, les **polymères hyperbranchés** et les **polymères arborescents** (« dendrigraft polymers »), apparus historiquement dans cet ordre. Dans la partie qui va suivre, sont décrites brièvement les architectures, les voies de synthèse ainsi que les principales caractéristiques de ces différentes classes de matériaux.

C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre *Principles of Polymer Chemistry*.<sup>2</sup> Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle<sup>3</sup> a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia<sup>4</sup> et Newkome.<sup>5</sup> Les dendrimères<sup>6</sup> (Figure 2) possèdent trois caractéristiques structurales : un cœur central multivalent, une zone interne constituée de branches et une zone périphérique comprenant les groupes terminaux. Ils sont synthétisés par la répétition d'un cycle de réactions (p. ex. protection, condensation, déprotection) aboutissant à la fin de chaque cycle, à une nouvelle génération. La construction des dendrimères peut être menée de deux façons : la *synthèse divergente* s'effectue du cœur vers la périphérie, en greffant les molécules par étapes successives sur la surface du dendrimère pour former les générations supérieures ; la *synthèse convergente* consiste à construire le dendrimère de la périphérie vers le cœur, en préparant au préalable le dendron pour le greffer lors d'une étape finale sur un cœur plurifonctionnel. Contrairement aux polymères conventionnels, les dendrimères présentent, en théorie, une architecture et une structure chimique parfaites, avec une masse moléculaire prédictible et une polymolécularité égale à 1. Signalons aussi que la croissance des dendrimères n'est pas infinie, elle est limitée par des phénomènes de congestion stérique décrits théoriquement par

---

<sup>2</sup> Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press, **1953**.

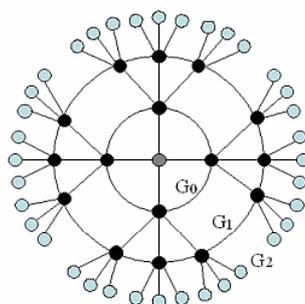
<sup>3</sup> Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155.

<sup>4</sup> Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P. *Polym. J.* **1985**, 17, 117.

<sup>5</sup> Newkome, G. R., Yao, Z. Q., Baker, G. R., Gupta, V. K. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.

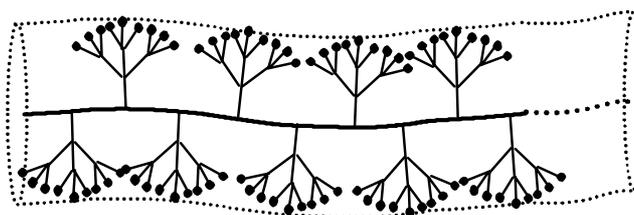
<sup>6</sup> Newkome, G. R., Moorefield, C. N., Vögtle, F. *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*; WCH: Weinheim, Germany, **2001**.

de Gennes.<sup>7</sup> De nombreux dendrimères de type poly(amidoamine) (PAMAM) sont maintenant produits à l'échelle industrielle<sup>8</sup> pour des applications dans le domaine biomédical<sup>9</sup> notamment ; d'autres applications dans le domaine des revêtements, de l'électronique et de la catalyse<sup>10</sup> semblent prometteuses.



**Figure 2** Représentation schématique d'un dendrimère de 2<sup>ème</sup> génération

La seconde classe de systèmes dendritiques est représentée par la famille des **polymères dendronisés**. Mentionnés pour la première fois par Tomalia<sup>11</sup> en 1987, les premiers travaux sur ces macromolécules ont vraiment débuté à partir du milieu des années 1990.<sup>12</sup> Les polymères dendronisés (Figure 3) sont constitués d'un squelette de polymère linéaire sur lequel sont « fixés » de manière régulière (c.-à-d. sur chaque unité de répétition) des dendrons. Ils sont synthétisés soit par addition des dendrons sur une chaîne polymère, soit par polymérisation d'un monomère dendritique.



**Figure 3** Représentation schématique d'un polymère dendronisé de 2<sup>ème</sup> génération

<sup>7</sup> de Gennes, P. G., Herve H. J. *J. Phys. Lett.* **1983**, 44, 351.

<sup>8</sup> <http://dnanotech.com> ; <http://www.starpharma.com> ; <http://www.dendritech.com>

<sup>9</sup> (a) Venditto, V. J., Regino, C. A. S., Brechbiel, M. W. *Mol. Pharmacol.* **2005**, 2, 302. (b) Tomalia, D. A. *Aldrichimica Acta* **2004**, 37, 39-57. (c) Astruc, D. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Iib* **1996**, 322, 757.

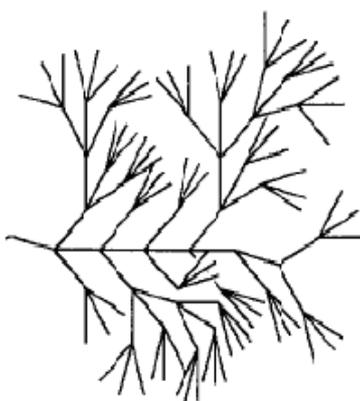
<sup>10</sup> Astruc, D. *C. R. Chimie* **2005**, 8, 1101-1107.

<sup>11</sup> Tomalia, D. A., Kirchhoff, P. M. (Dow Chemical) **1987**, *US Patent* 4,694,064.

<sup>12</sup> (a) Schlüter, A. D., Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 864-883. (b) Zhang, A., Shu, L., Bo, Z., Schlüter, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 328-339.

Les polymères dendronisés constituant le thème principal de cette thèse, la synthèse et les propriétés de cette famille de macromolécules sont décrites séparément, dans la seconde partie de ce chapitre.

Les **polymères hyperbranchés** (Figure 4) constituent la troisième classe des composés à architecture dendritique. Kim et Webster<sup>13</sup> les ont dénommés ainsi en raison de leur polymolécularité élevée et de leur architecture contenant à la fois des segments linéaires et dendritiques. Ils sont généralement obtenus en une seule étape par des réaction d'auto-condensation sur une molécule de type AB<sub>n</sub>.<sup>14</sup> Pour n supérieur à 2, et pour une fonction A capable de réagir seulement avec une fonction B d'une autre molécule, la polymérisation aboutit à la formation de systèmes fortement branchés et à une croissance incontrôlée des polymères. En conséquence, la structure finale comprend beaucoup d'imperfections et les polymères obtenus sont très hétérogènes en masse. Frey<sup>15</sup> a cependant mis au point la synthèse (par addition lente de monomère – SMA pour « slow monomer addition ») de systèmes de faible polymolécularité. Des polymères hyperbranchés sont d'ores et déjà commercialisés, en particulier pour l'industrie pétrolière.<sup>16</sup>



**Figure 4** Représentation schématique d'un polymère hyperbranché

---

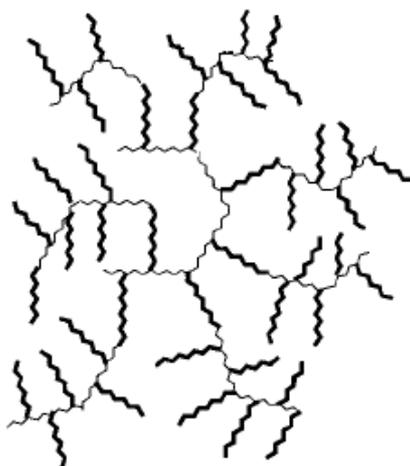
<sup>13</sup> (a) Kim, Y. H., Webster, O. W. *Polym. Prepr.* **1988**, 29, 310. (b) Kim, Y. H., Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4592.

<sup>14</sup> (a) Frey, H., Hölter, D. *Acta Polym.* **1999**, 50, 67-76. (b) Hölter, D., Burgath, A., Frey, H. *Acta Polym.* **1997**, 48, 30-35. (c) Frey, H. *Acta Polym.* **1997**, 48, 298-309. (d) Lach, C., Frey, H. *Macromolecules* **1998**, 31, 2381-2383.

<sup>15</sup> Sunder, A., Heinemann, J., Frey, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 14, 2499-2506.

<sup>16</sup> Froehling, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 3110.

Les **polymères arborescents** constituent la dernière classe des systèmes dendritiques. Les premières synthèses ont été décrites en 1991 par Tomalia<sup>17</sup> et par Gauthier et Möller<sup>18</sup>. Ces polymères combinent les caractéristiques des dendrimères et des polymères hyperbranchés. Leur mode de construction (Figure 5) est similaire à celui des dendrimères, chaque étape de greffage correspond à une génération ; mais ici les éléments de construction ne sont plus des petites molécules, mais des chaînes oligomères élaborées généralement par polymérisation anionique. Des polymères branchés de très grande masse molaire peuvent ainsi être produits en quelques étapes. Comme le processus de greffage est le plus souvent aléatoire, la structure branchée est analogue à celle des polymères hyperbranchés. La polymolécularité de ces systèmes se rapproche néanmoins de celle des dendrimères, elle est de l'ordre de 1,1.



**Figure 5** Représentation schématique des polymères arborescents

D'autres systèmes macromoléculaires comportant des architectures dendritiques (ou pseudo-dendritiques) ont été publiés dans la littérature comme par exemple les **copolymères diblocs dendritiques-linéaires**.<sup>19</sup> Ils sont généralement constitués d'une chaîne polymère linéaire contenant à son (ses) extrémité(s) un dendron (Figure 6). Ils sont préparés par

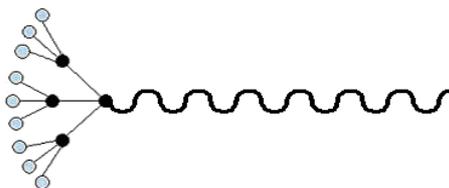
---

<sup>17</sup> Tomalia, D. A., Hedstrand, D. M., Ferritto, M. S. *Macromolecules* **1991**, 24, 1435-1438.

<sup>18</sup> Gauthier, M., Möller, M. *Macromolecules* **1991**, 24, 4548-4553.

<sup>19</sup> (a) Fréchet, J. M. J. *Science* **1994**, 263, 1710-1715. (b) Fréchet, J. M. J., Gitsov, I. *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 441-465. (c) Fréchet, J. M. J., Hawker, C. J. dans *Comprehensive Polymer Science, Suppl. Vol. 2*, Elsevier Science, Oxford, **1996**, pp. 71-132. (d) Emrick, T., Fréchet, J. M. J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, 4, 15-23.

« attachement » ou croissance du dendron à l'extrémité de la chaîne polymère, ou encore par croissance de la chaîne polymère à partir du dendron.<sup>20</sup>



**Figure 6** Représentation schématique d'un copolymère diblocs dendritique-linéaire

Il existe de nombreux autres systèmes macromoléculaires d'architecture complexe<sup>21</sup> qui n'appartiennent pas à la famille des architectures dendritiques mais qui présentent certaines analogies ou ressemblances (que ce soit au niveau de la synthèse ou de la morphologie des matériaux) avec les polymères dendronisés fonctionnels qui font l'objet de cette thèse. Il nous apparaît donc important de mentionner et de décrire ici la famille des **polymères en étoile** ainsi que la famille des **polymères en peigne** (« comb-like polymers »), avec les **polymacromères** qui en découlent.

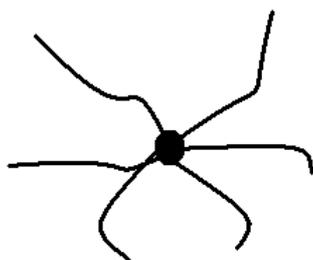
Les **polymères en étoile**<sup>22</sup> sont des polymères branchés où plusieurs chaînes linéaires sont liées à un cœur central (Figure 7). La méthode la plus efficace pour élaborer ces architectures est la désactivation de chaînes polymères « anioniques vivantes » sur un cœur électrophile multifonctionnel. Le nombre de sites électrophiles (par exemple des fonctions chlorosilane) détermine, en théorie, le nombre de branches de l'étoile.<sup>23</sup> Il existe d'autres méthodes<sup>22</sup> comme par exemple la polymérisation « vivante » d'un monomère à partir d'un cœur comportant plusieurs sites d'amorçage, ou encore la polymérisation de monomères difonctionnels (des nodules de polymères réticulés sont formés et servent de point de départ des branches du polymère en étoile).

<sup>20</sup> Leduc, M. R., Hayes, W., Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1998**, 36, 1-10.

<sup>21</sup> Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S., Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3747-3772.

<sup>22</sup> (a) Roovers, J. dans *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed. (ed. Kroschwitz, J. I.) Wiley Interscience, New York, **1985**, Vol. 2, p. 478. (b) Bywater, S. *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 30, 90. (c) Bauer, B. J., Fetters, L. J. *Rubber Chem. Technol.* **1978**, 51, 406.

<sup>23</sup> Hedrick, J. L., Trollsas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4644-4651.



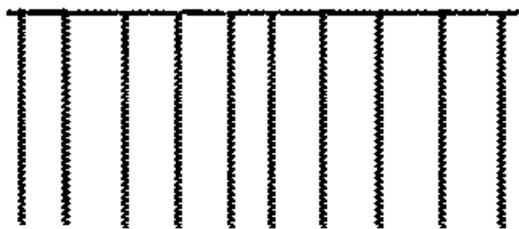
**Figure 7** Représentation schématique d'un polymère en étoile

Des variations d'architectures peuvent être effectuées sur la base des polymères en étoile.<sup>21</sup> Il est ainsi possible de préparer des copolymères « étoile-bloc », des polymères en étoile fonctionnalisés ou encore des polymères en étoile avec des branches de nature différente.

Les **polymères en peigne** (« comb-like polymer ») encore appelés **polymères à chaînes latérales** (« side-chain polymers ») font partie des polymères ramifiés. Leur architecture consiste en un squelette de polymère linéaire sur lequel sont fixées à intervalles réguliers des branches de nature polymère (Figure 8). Dans le cas des **copolymères greffés** (« graft copolymers »), la chaîne principale et les branches sont de nature chimique différente. Ces architectures peuvent être préparées selon trois méthodes :<sup>24</sup> i/ la croissance divergente (« grafting from ») qui consiste à amorcer la polymérisation d'un monomère sur les sites actifs d'un squelette polymère préformé ; ii/ le greffage (« grafting onto »), où les branches sont le plus souvent générées par des réactions de désactivation de polymères « vivants » ; iii/ la méthode « grafting through », pour laquelle un polymère « vivant » copolymérise avec un macromonomère (c.-à-d. un polymère comportant à l'une de ses extrémités une fonction polymérisable). Les **polymacromonomères** constituent le cas particulier de polymères en peigne, pour lesquels on a une branche polymère par unité de répétition de la chaîne principale du polymère. La polymérisation de macromonomères<sup>25</sup> est la seule méthode qui permette d'incorporer rigoureusement une chaîne latérale par unité monomère.

<sup>24</sup> Hsieh, H. L., Quirk, R. P. *Anionic Polymerization – Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker: New York, **1996** (chap 14).

<sup>25</sup> (a) Tsukahara, Y., Ohta, Y., Senoo, K. *Polymer* **1995**, 36, 3413. (b) Rempp, P., Lutz, P., Masson, P., Chaumont, P., Franta, E. *Makromol. Chem. Suppl.* **1985**, 13, 47. (c) Tsukahara, Y., Inoue, J., Ohta, Y., Kohjiya, S., Okamoto, Y. *Polym. J.* **1994**, 26, 1013. (d) Feast, W. J., Gibson, V. C., Johnson, A. F., Khosravi, F. *Polymer* **1994**, 35, 3552. (e) Heroguez, V., Gnanou, Y., Fontanille, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 137.



**Figure 8** Représentation schématique d'un polymère en peigne

## II. Les polymères dendronisés : synthèse, propriétés et applications

### A. Stratégies de synthèse

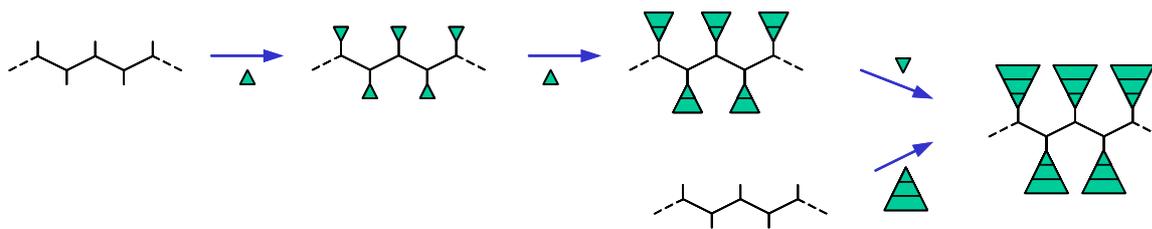
Il existe deux stratégies pour préparer les polymères dendronisés.<sup>12</sup> La première consiste à greffer les dendrons sur une chaîne de polymère linéaire préformée (**voie du greffage**, Figure 9). Le greffage des dendrons peut être effectué en une étape (greffage convergent) ou en plusieurs étapes successives (greffage divergent). La seconde stratégie de synthèse des polymères dendronisés consiste à utiliser un monomère (ou un précurseur de polycondensation) porteur du dendron de la taille finale souhaitée, et à le soumettre à une polymérisation en chaîne ou à une polymérisation par étapes par condensation<sup>26,27</sup> (**voie « macromonomère »**, Figure 10). Nous allons maintenant comparer ces deux voies de synthèse d'un point de vue général, en précisant notamment leurs avantages et leurs limites, puis nous présenterons quelques exemples qui permettront de bien cerner les problèmes associés à chacune de ces voies de synthèse.

---

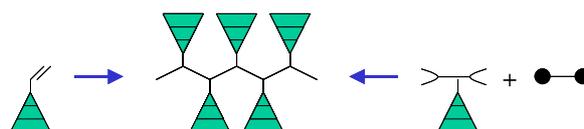
(f) Heroguez, V., Gnanou, Y., Fontanille, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 4791. (g) Heroguez, V., Six, J. L., Gnanou, Y., Fontanille, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1405.

<sup>26</sup> Schlüter, D. *C. R. Chimie* **2003**, 6, 843-851.

<sup>27</sup> Note: selon les recommandations IUPAC 1996, le terme « polymérisation par étapes par condensation » remplace l'ancien terme « polycondensation » ; voir <http://saule.u-strasbg.fr/gfp/indexTerm.htm>



**Figure 9** Préparation de polymères dendronisés par la voie du greffage



**Figure 10** Préparation de polymères dendronisés par la voie « macromonomère »

### 1. Synthèse par greffage

Comme nous venons de le voir, la voie du greffage (de façon convergente ou divergente) utilise au départ une chaîne de polymère préformée pour lequel chaque motif de répétition est porteur d'une fonction chimique destinée à la réaction de greffage du dendron.

Dans le cas du greffage **convergent**, on synthétise au préalable le dendron de la taille souhaitée (génération supérieure à 1 en général) pour le greffer en une seule étape sur le squelette polymère. Bien que cette voie semble attractive en terme d'efforts requis pour l'obtention du produit final, elle ne conduit en pratique qu'à un greffage incomplet, d'autant plus marqué que l'encombrement stérique est important. Le polymère final présente donc des défauts structuraux qui peuvent influencer négativement la rigidité et la compacité du polymère obtenu.

Dans le cas du greffage **divergent**, les dendrons sont construits par étapes successives, directement sur le squelette de polymère préformé. Par ce procédé de synthèse, les polymères dendronisés sont préparés génération après génération, jusqu'à obtenir le polymère de la génération souhaitée. Cette méthode permet de préparer des systèmes de génération croissante en conservant des caractéristiques homogènes pour les polymères (taille du squelette et polymolécularité identiques). Ce mode de synthèse requiert par contre de très nombreuses

réactions chimiques sur le polymère qui deviennent d'autant plus difficiles (et incomplètes) que les effets stériques augmentent lors de l'augmentation du nombre de génération.

Ces deux méthodes (convergente et divergente) peuvent, bien sûr, être combinées entre elles pour arriver plus rapidement aux générations supérieures. Il est ainsi possible de préformer des dendrons de 1<sup>ère</sup> ou 2<sup>ème</sup> génération, et de les greffer sur des polymères de 1<sup>ère</sup> ou 2<sup>ème</sup> génération, pour conduire directement à des polymères dendronisés G2, G3 ou G4.

Dans tous les cas, la voie du greffage requiert de nombreuses réactions chimiques sur les polymères ce qui représente un désavantage certain en terme d'efforts à consentir. Cette voie demeure cependant très usitée, comme en témoigne le nombre élevé de publications.

## 2. Synthèse par la voie « macromonomère »

La seconde stratégie de préparation des polymères dendronisés consiste d'abord à synthétiser un monomère dendritique pour effectuer ensuite sa polymérisation. Cette voie conduit en toute rigueur à des polymères dendronisés structurellement parfaits ; cependant, le mécanisme de polymérisation peut induire une hétérogénéité en masse plus ou moins importante. La principale difficulté de cette stratégie est liée à l'encombrement stérique des monomères : la vitesse de polymérisation peut en effet être grandement diminuée du fait de l'accessibilité réduite aux centres actifs. Il est donc *a priori* difficile d'atteindre des masses molaires élevées. L'efficacité de la polymérisation et les caractéristiques des polymères obtenus ( $\overline{DP}_n$ , polymolécularité, réactions de transfert) sont alors **très dépendantes** de la technique de polymérisation choisie, du monomère utilisé et de sa pureté. La polymérisation radicalaire et la polymérisation par étapes par condensation (de type Suzuki) sont jusqu'à présent les deux techniques les plus utilisées. Cependant, elles ne permettent pas un bon contrôle du degré de polymérisation. C'est pourquoi les techniques de polymérisation dites « vivantes » suscitent une attention toute particulière pour la synthèse des polymères dendronisés. Dans le mécanisme de telles polymérisations, les réactions de transfert et de terminaison sont absentes ; toutes les chaînes de polymère sont amorcées au même moment et croissent à la même vitesse ; ainsi, des polymères de faible polymolécularité et dont le degré de polymérisation peut être ajusté à partir du ratio [monomère]/[amorceur] peuvent en théorie être obtenus. Des investigations ont été menées avec les techniques de polymérisation

anionique<sup>28</sup> et cationique<sup>29</sup> (pour des dendrons de 1<sup>ère</sup> génération), elles sont rares à cause de la sensibilité élevée aux impuretés et l'incompatibilité avec certains groupes fonctionnels de ces techniques. Par contre, d'autres méthodes comme la polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)<sup>28</sup> ont connu un succès un peu plus important. Enfin, les nouvelles techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP<sup>30,31,32</sup> ou RAFT<sup>33</sup>) ont été appliquées très récemment sur quelques monomères dendronisés.

### 3. Bilan

En résumé, les effets stériques constituent le facteur principal qui limite la synthèse des polymères dendronisés. Pour la voie de synthèse par greffage, la limitation se traduit par le greffage incomplet des dendrons ou l'apparition de défauts dans la structure dendritique. Pour la voie macromonomère, elle se traduit essentiellement par l'obtention d'oligomères de faibles degrés de polymérisation. Ces constats montrent qu'il existe un réel défi pour les chimistes pour préparer des polymères dendronisés de masse molaire élevée et présentant une structure dendritique parfaite.

## B. Quelques exemples

### 1. Synthèse par greffage

Les polymères dendronisés obtenus par greffage sont surtout préparés en utilisant la voie divergente. Pour illustrer la voie convergente, on peut néanmoins citer les travaux récents de Hawker<sup>34</sup> qui montrent bien la limitation de ce mode de synthèse (Figure 11). Cet auteur a étudié l'effet de la taille et de la distance moyenne des sites de greffage (sur la chaîne

---

<sup>28</sup> Percec, V., Schlueter, D., Ronda, J. C., Johansson, G., Ungar, G., Zhou, J. P. *Macromolecules* **1996**, 29, 1464-1472.

<sup>29</sup> Percec, V., Lee, M., Heck, J., Blackwell, H. E., Ungar, G., Alvarez-Castillo, A. *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 931-938.

<sup>30</sup> Zhang, A., Zhang, B., Wächtersbach, E., Schmidt, M., Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6083-6092.

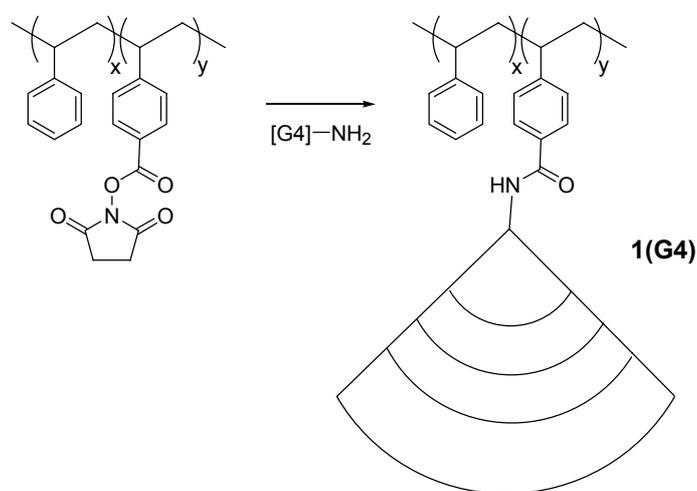
<sup>31</sup> Cheng, C. X., Tang, R. P., Xi, F. *J. Appl. Pol. Sci.* **2004**, 91, 2733-2737.

<sup>32</sup> Malkoch, M., Carlmark, A., Woldegiorgis, A., Hult, A., Malmström, E. E. *Macromolecules* **2004**, 37, 322-329.

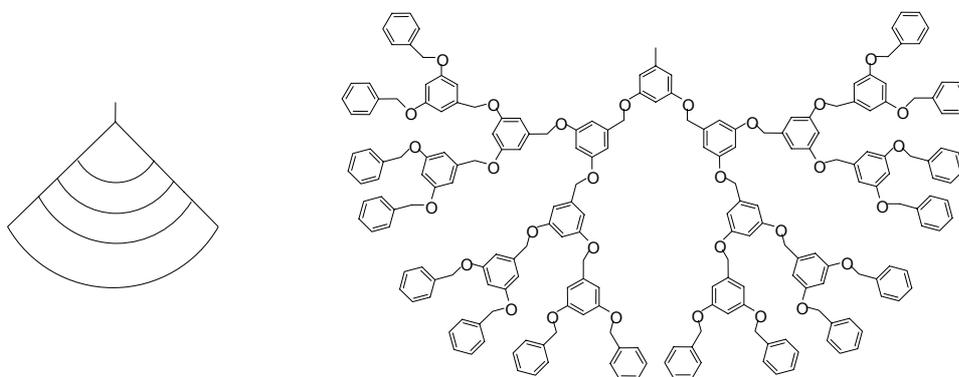
<sup>33</sup> Zhang, A., Wei, L., Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 799-803.

<sup>34</sup> Desal, A., Atkinson, N., Rivera, F., Devonport, W., Ress, I., Branz, S. E., Hawker, C. J. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2000**, 38, 1033-1044.

polymère) sur le taux de greffage des dendrons. Les matériaux de départ sont des copolymères statistiques de faible polymolécularité contenant des proportions variables en fonctions ester (sites d'attache). Ces copolymères sont traités avec des dendrons G1 à G5 de type « Fréchet »<sup>35</sup> (Figure 12) ; la réaction de greffage consiste en une réaction d'amidation. Pour un pourcentage compris entre 10 et 20 mol-% de fonctions ester sur la chaîne polymère, un greffage quasi-quantitatif (supérieur à 90 %) est obtenu avec les dendrons G1 à G5 ; par contre, quand la proportion de fonctions ester est de l'ordre de 40 %, seuls les dendrons G1 et G2 peuvent être greffés quantitativement. Cet exemple illustre donc bien la dépendance de l'efficacité du greffage direct (convergent) avec le volume des dendrons.



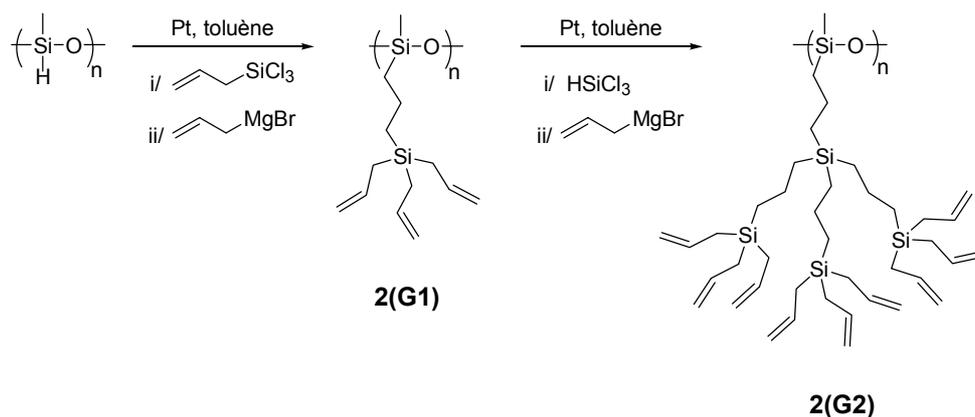
**Figure 11** Greffage par voie convergente du dendron de Fréchet (de génération 4) (Hawker *et alii*)<sup>34</sup>



**Figure 12** Représentation schématique du dendron (G4) de Fréchet

<sup>35</sup> Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.

La voie divergente peut être illustrée par quelques exemples de synthèse de polysiloxanes dendronisés. Ce mode de synthèse a par exemple été utilisé au laboratoire<sup>36</sup> pour « dendroniser » des polysiloxanes par des dendrons de type alkylsilane (Figure 13). Les dendrons de génération croissante sont construits directement sur un polyméthylhydrosiloxane de  $\overline{DP}_n \approx 80$ , à partir de séquences de réactions d'hydrosilylation (en utilisant un trichlorosilane) et d'alkylation (des fonctions chlorosilanes par le bromure d'allylmagnésium). Pour le polymère de 1<sup>ère</sup> génération **2(G1)**, un taux de greffage quantitatif a pu être déterminé conjointement par RMN <sup>1</sup>H, analyse élémentaire et dosage des doubles liaisons. Le polymère de 2<sup>ème</sup> génération **2(G2)** a également pu être préparé ; cependant, malgré le large excès de catalyseur et de réactifs utilisés, et le temps de réaction prolongé, le greffage n'a pas pu être conduit à des taux supérieurs à 80-85 %. Enfin, conformément aux résultats de calculs de modélisation, toutes les tentatives de synthèse de polymères de 3<sup>ème</sup> génération se sont soldées par un échec : les dendrons de troisième génération sont trop volumineux pour pouvoir être physiquement « incorporés » sur chaque unité de répétition du squelette polysiloxane.



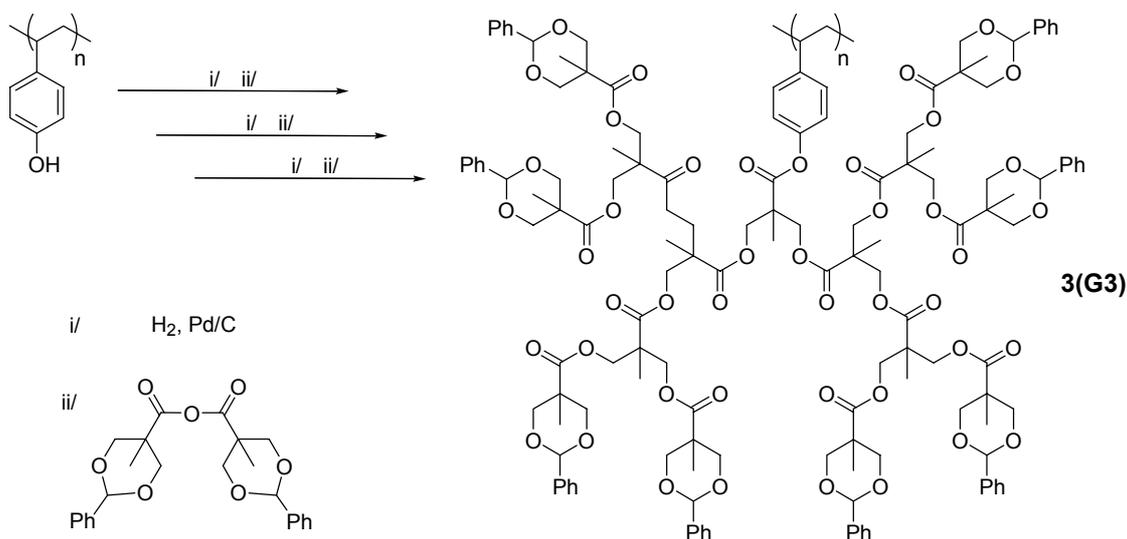
**Figure 13** Synthèse par voie divergente de polysiloxanes dendronisés (Ouali *et alii*)<sup>36</sup>

Un autre exemple de polymères dendronisés préparés par greffage divergent qui mérite d'être mentionné concerne les dérivés de polystyrène de Fréchet.<sup>37</sup> Cet auteur utilise comme polymères de départ des chaînes de poly(4-hydroxystyrène) de faible polymolécularité et de degrés de polymérisation  $\overline{DP}_n = 40$  et  $\overline{DP}_n = 90$ . La croissance des dendrons est obtenue à partir d'une réaction d'estérification (entre les fonctions hydroxyles du

<sup>36</sup> (a) Ouali, N. « Synthèse et caractérisation d'une nouvelle classe de dendrimères : les polymères vermiculaires » thèse, Strasbourg, **1998**. (b) Ouali, N., Méry, S., Skoulios, A., Noirez, L. *Macromolecules* **2000**, 33, 6185-6193.

<sup>37</sup> Grayson, S. M., Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 6542-6544.

polymère et l'acide bis(hydroxyméthyl)propanoïque protégé par des groupes benzilidènes), suivie d'une réaction de déprotection qui régénère les groupes hydroxyles pour une nouvelle séquence réactionnelle (Figure 14). Pour les polymères de faibles degrés de polymérisation ( $\overline{DP}_n = 40$ ), la séquence peut être conduite à trois reprises, conduisant aux polymères **3(G1)**, **3(G2)** et **3(G3)**. En raison de réactions parasites et de phénomènes d'agrégation, la synthèse du polymère dendronisé **3(G3)** à partir du polymère précurseur de  $\overline{DP}_n = 90$  est difficile. Ce polymère a finalement pu être obtenu dans un mélange DMF/pyridine comme solvant de réaction. Dans ces conditions, le polymère **3(G4)** a seulement pu être obtenu sur polymère précurseur de  $\overline{DP}_n = 40$ . Cet exemple illustre bien l'impact considérable que peuvent avoir les phénomènes de solubilité et d'agrégation sur l'efficacité de la « dendronisation ». Les limites des réactions de greffage peuvent donc être repoussées notablement par l'optimisation des conditions de synthèse.



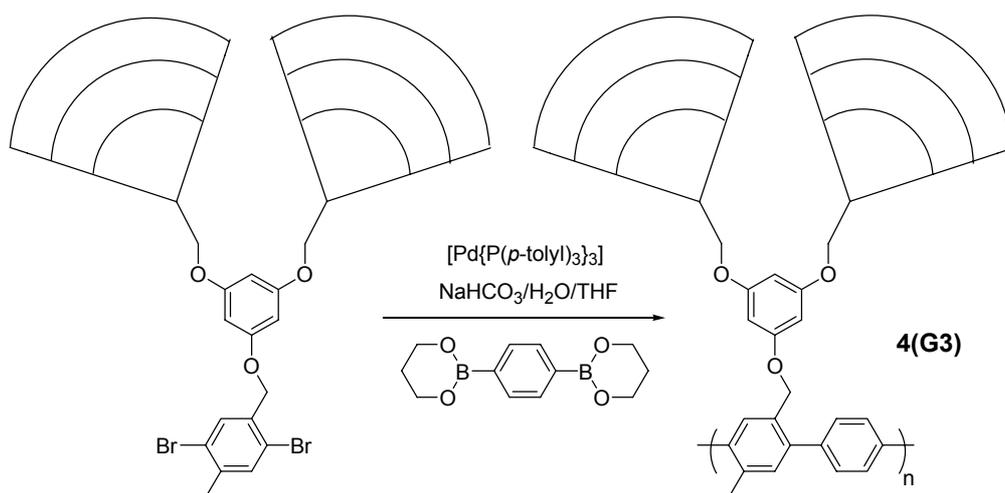
**Figure 14** Synthèse par voie divergente d'un polystyrène dendronisé (Fréchet et *alii*)<sup>37</sup>

## 2. Synthèse par la voie « macromonomère »

Rappelons que la préparation de polymères dendronisés par voie « macromonomère » repose sur la synthèse préalable d'un monomère dendronisé et sa polymérisation soit par polymérisation en chaîne, soit par polymérisation par étapes par condensation. Nous allons décrire ces deux types de polymérisation, en commençant d'abord par la polymérisation par étapes par condensation, pour laquelle les exemples sont les plus nombreux.

### a. synthèse par polymérisation par étapes par condensation

La plupart des travaux fondés sur une synthèse par polymérisation par étapes par condensation porte sur des polymères à squelette conjugué. Ils sont le plus souvent préparés par couplage catalysé par des complexes métalliques. Aida<sup>38</sup> et Bao<sup>39</sup> ont été les premiers à publier des résultats dans ce domaine. Schlüter<sup>40</sup> est un des auteurs qui a le plus largement contribué au développement des polymères dendronisés préparés par la voie « macromonomère », et plus particulièrement dans le cas de la synthèse de polyarylènes dendronisés par « polycondensation de Suzuki ». <sup>41</sup> Il a montré que la réaction de Suzuki peut être extrêmement efficace et que, même dans le cas de « macromonomères » stériquement très encombrés (porteurs de dendrons G4 de type Fréchet), des polymères dendronisés de masse molaire très élevée peuvent être obtenus (Figure 15). Schlüter a ainsi ouvert la voie de la synthèse de nouveaux polyarylènes dendronisés.



**Figure 15** Synthèse de polymères dendronisés par « polycondensation de Suzuki » (Schlüter *et alii*)<sup>40</sup>

Xi<sup>42</sup> a publié la synthèse des polymères **5(G1)** et **5(G2)** porteurs de dendrons de Fréchet (Figure 16), ayant respectivement des masses molaires  $\overline{M}_w(SEC - MALLS) = 240000$  ( $\overline{DP}_w = 250$ ) et  $\overline{M}_w(SEC - MALLS) = 11000$  ( $\overline{DP}_w = 6$ ). Bien que ces valeurs doivent être

<sup>38</sup> Sato, T., Jiang, D. L., Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658-10659.

<sup>39</sup> Bao, Z., Amundson, K. R., Lovinger, A. *J. Macromolecules* **1998**, 31, 8647-8650.

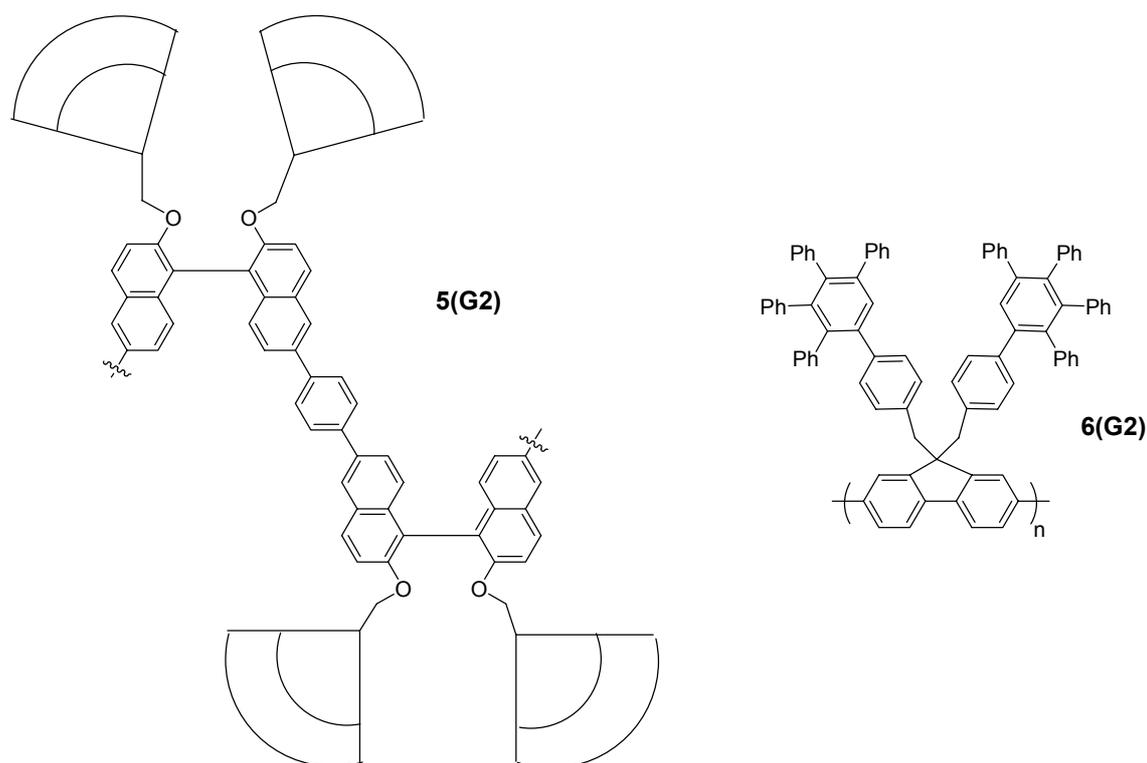
<sup>40</sup> Bo, Z., Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3235-3241.

<sup>41</sup> Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2001**, 39, 1533-1556.

<sup>42</sup> Jiang, J., Liu, H. W., Zhao, Y. L., Chen, C. F., Xi, F. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2002**, 40, 1167-1172.

considérées avec précaution, il est difficile de comprendre pourquoi la masse molaire du polymère dendronisé de génération 2 est si faible. Il se pourrait que la stœchiométrie de la réaction soit difficile à respecter, notamment à cause du caractère hygroscopique des acides boroniques.

Plus récemment, Müllen<sup>43</sup> a présenté des polyfluorènes porteurs de dendrons aryles (Figure 16). Ces polymères dendronisés sont synthétisés suivant la procédure de Yamamoto, c.-à-d. un couplage réducteur entre des bromures d'aryles catalysé par un complexe de nickel.



**Figure 16** Polymères dendronisés de Xi *et alii*<sup>42</sup> (à gauche) et Müllen *et alii*<sup>43</sup> (à droite)

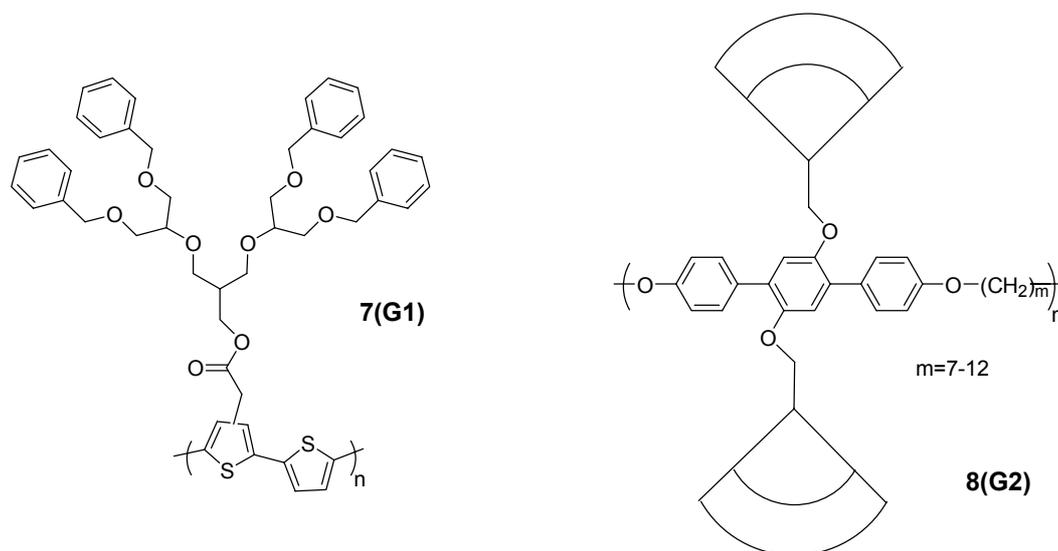
Fréchet<sup>44</sup> a par ailleurs publié les premiers résultats concernant la synthèse de polythiophènes dendronisés (Figure 17), en utilisant un couplage de Stille entre des précurseurs bifonctionnels (type AA et BB). Le 2,5-bis(triméthylstannyl)thiophène est un des précurseurs, l'autre est un dibromothiophène ou un dibromopentathiophène. La polymérisation s'accompagne souvent de réactions secondaires (homocouplage, réactions de

<sup>43</sup> Setayesh, S., Grimdale, A. C., Weil, T., Enkelmann, V., Müllen, K., Meghadi, F., List, E. J. W., Leising, G. J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 946-953.

<sup>44</sup> Malenfant, P. R. L., Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 3634-3640.

transfert) qui sont mises en évidence par le caractère multimodal des distributions de masse observé par SEC. Des polymères de masse molaire très élevée peuvent toutefois être isolés par fractionnement.

Enfin, on peut citer les polyéthers dendronisés (Figure 17) de Kallitsis.<sup>45</sup> Ces polymères sont obtenus par le couplage entre des terphényles dendronisés G1 et G2 comportant des groupes hydroxyles terminaux et des  $\alpha,\omega$ -dibromoalcanes. Les polycondensations sont conduites dans un système biphasique *o*-dichlorobenzène/NaOH 10N, en présence d'un agent de transfert de phase. En fonction du temps de réaction, des masses molaires très élevées peuvent être atteintes, par exemple  $\overline{M}_w(SEC - MALLS) = 280000$  pour **8(G2)**. L'obtention de masses molaires élevées s'explique toutefois par l'espacement important entre les dendrons, réduisant de fait la gêne stérique.



**Figure 17** Polymères dendronisés de Fréchet *et alii*<sup>44</sup> (à gauche) et Kallitsis *et alii*<sup>45</sup> (à droite)

### b. synthèse par polymérisation en chaîne

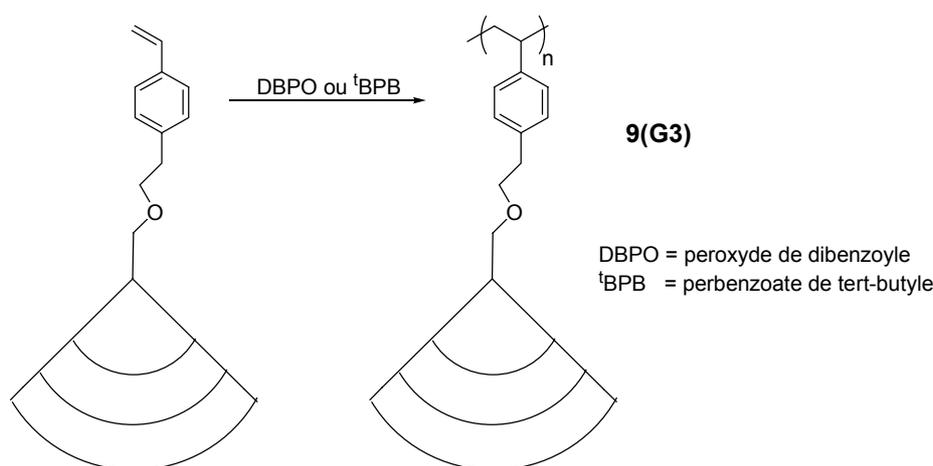
Le premier exemple de polymérisation en chaîne publié est celui de Hawker et Fréchet.<sup>46</sup> Le macromonomère utilisé est le dendron de Fréchet<sup>35</sup> auquel une unité polymérisable de type styrène a été ajoutée; une copolymérisation radicalaire de ce macromonomère (G0 à G4) a été effectuée avec du styrène, conduisant ainsi au premier

<sup>45</sup> Andreopoulou, A. K., Kallitsis, J. K. *Macromolecules* **2002**, 35, 5808-5815.

<sup>46</sup> Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J. *Polymer* **1992**, 33, 1507.

copolymère dendronisé statistique. Aucun problème majeur de synthèse n'a été observé car la fraction molaire en macromonomère est faible (inférieure à 2 mol-%) par rapport au comonomère styrène.

De nombreux travaux publiés par Schlüter<sup>47</sup> concernent également ce domaine. Il a par exemple polymérisé des macromonomères dont l'unité polymérisable est de type styrène (Figure 18). Un espaceur de type éthylénoxy est parfois introduit pour écarter le dendron du site polymérisable ; intuitivement cela doit permettre de soulager les effets d'encombrement stérique et donc favoriser la polymérisation. Des masses molaires très élevées, supérieures à  $\overline{M}_w(SEC) = 1000000$  pour **9(G1)** et **9(G2)**, ne peuvent être atteintes que lorsque la polymérisation est conduite en absence de solvant ; toutefois la polymolécularité des composés est importante ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n > 10$ ). Curieusement, l'espaceur éthylénoxy ne semble pas améliorer notablement la polymérisation, ce que confirme une étude récente.<sup>48</sup>



**Figure 18** Polymères dendronisés de Schlüter *et alii*<sup>47</sup> préparés par polymérisation radicalaire

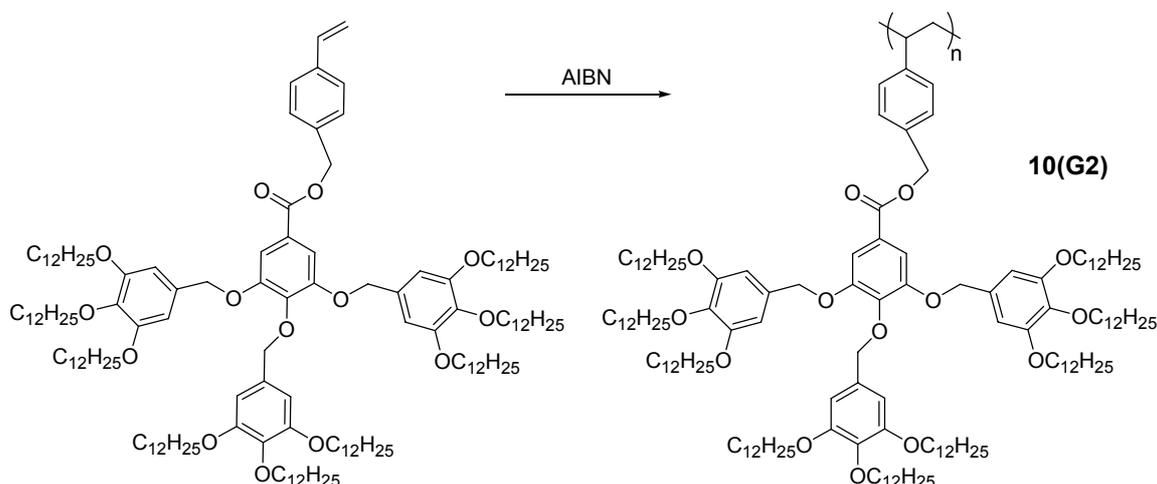
Percec<sup>49</sup> a également apporté une contribution très importante dans la préparation de polymères dendronisés par polymérisation radicalaire. Il a réussi à obtenir des polymères de très haute masse molaire ( $M_{pic}(SEC) > 6.10^6$ ) en exploitant une auto-organisation des macromonomères dans une phase de type cristal liquide, rapprochant ainsi les unités polymérisables les unes des autres ce qui conduit à une « auto-accélération » de la

<sup>47</sup> Neubert, I., Amoulong-Kirstein, E., Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 517-527.

<sup>48</sup> Zhang, A., Okrasa, L., Pakula, T., Schlüter, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6658-6666.

<sup>49</sup> (a) Percec, V., Ahn, C.-H., Barboiu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12978-12979. (b) Percec, V., Ahn, C.-H., Ungar, G., Yeardley, D. J. P., Möller, M., Sheiko, S. S. *Nature* **1998**, 391, 161-164.

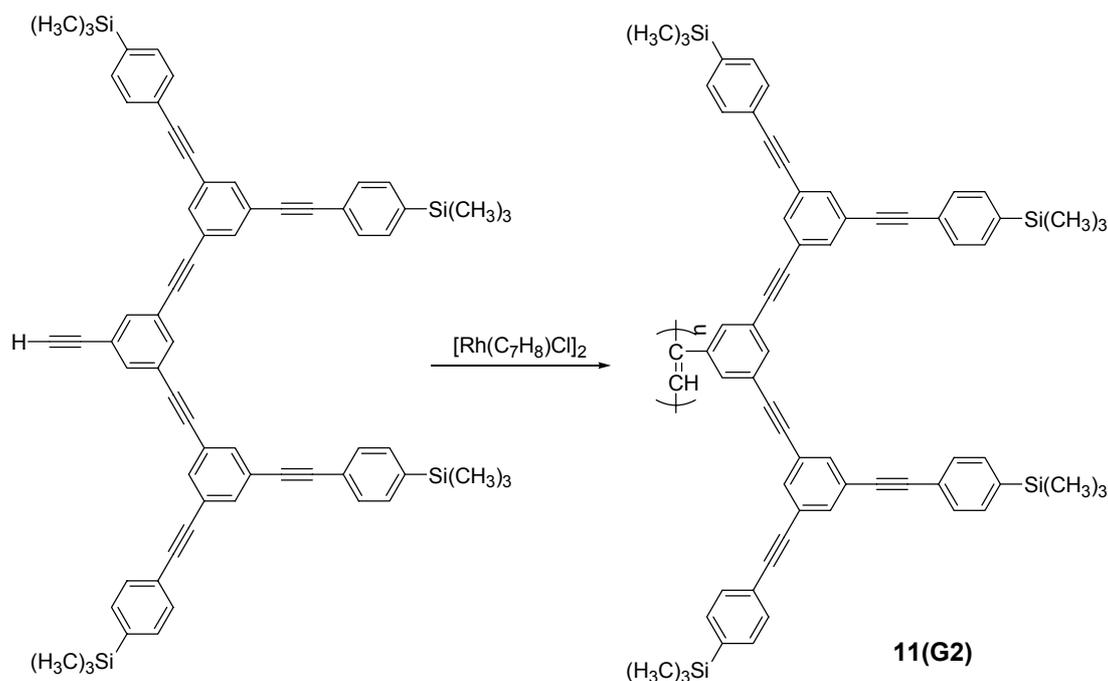
polymérisation (Figure 19). De plus, contrairement à l'exemple précédent, la polymolécularité des produits reste « raisonnable » ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 3$ ). Cet exemple demeure le seul à notre connaissance pour lequel des masses molaires très élevées ont été obtenues par polymérisation radicalaire.



**Figure 19** Polymères dendronisés de Fréchet préparés par polymérisation radicalaire (Percec *et alii*)<sup>49</sup>

La polymérisation de type Ziegler/Natta, catalysée par des dérivés de rhodium, a également été utilisée par Oikawa<sup>50</sup> pour la préparation de phénylacétylènes dendronisés (Figure 20). Il est remarquable que la polymérisation puisse se dérouler malgré le fort encombrement et la présence de groupes potentiellement réactifs (alcynes di-substitués et groupes triméthylsilyles).

<sup>50</sup> Kaneko, T., Horie, T., Asano, M., Aoki, T., Oikawa, E. *Macromolecules* **1997**, 30, 3118-3121.

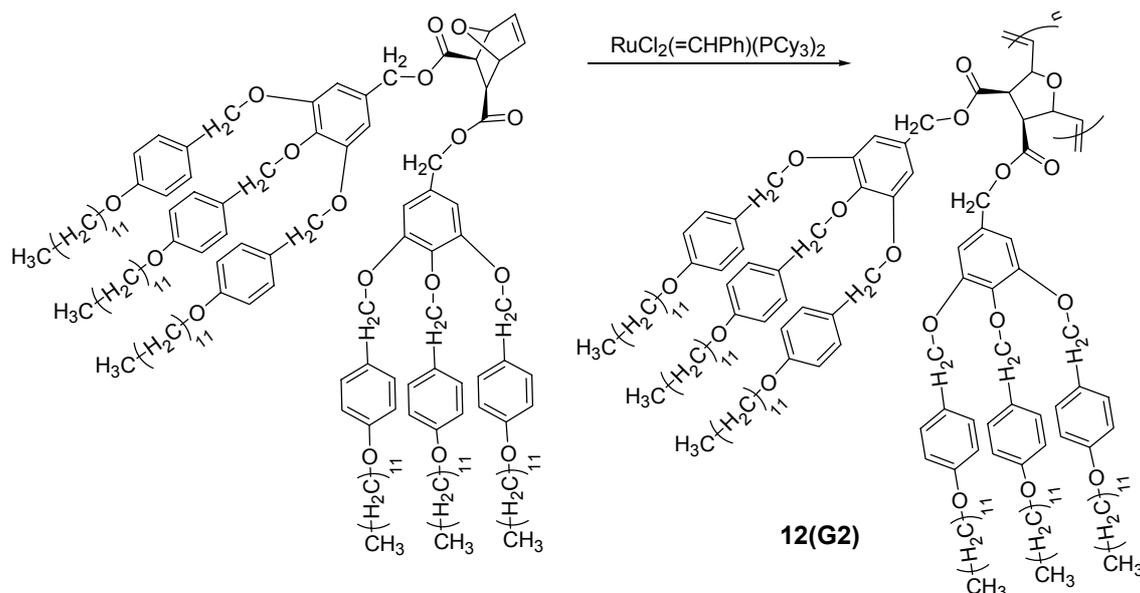


**Figure 20** Polymères dendronisés de Oikawa *et alii*<sup>50</sup> préparés par polymérisation de type Ziegler/Natta

Nous avons déjà mentionné dans la partie II/A que les techniques de polymérisation « vivantes » peuvent être appliquées pour polymériser quelques monomères dendronisés car elles permettent un meilleur contrôle du  $\overline{DP}_n$ , de la polymolécularité et permettent également la préparation de copolymères à blocs.

On peut citer d'abord les travaux pionniers de Percec<sup>51</sup> qui a tenté à la fin des années 1990 la polymérisation de norbornènes dendronisés par la technique de **polymérisation par métathèse par ouverture de cycle** (ROMP pour Ring-Opening Metathesis Polymerization). La possibilité de contrôler le  $\overline{DP}_n$  (du moins qualitativement) en ajustant le ratio [monomère]/[amorceur] montre le succès de cette méthode. De plus, des masses molaires raisonnablement élevées sont atteintes ( $\overline{M}_n(\text{SEC}) \approx 85000$ ). Il semble cependant que l'efficacité de cette méthode repose là encore sur un pré-organisation des monomères en phase cristal liquide qui favorise la polymérisation (Figure 21).

<sup>51</sup> Percec, V., Schlueter, D. *Macromolecules* **1997**, 30, 5783-5790.



**Figure 21** Polymères dendronisés de Percec *et alii*<sup>51</sup> préparés par ROMP

Il a ensuite fallu attendre plusieurs années pour voir apparaître les premiers travaux sur la **polymérisation contrôlée de type radicalaire**. Schlüter, Xi et Malmström ont publié presque simultanément l'utilisation de l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) pour la préparation de polymères dendronisés.

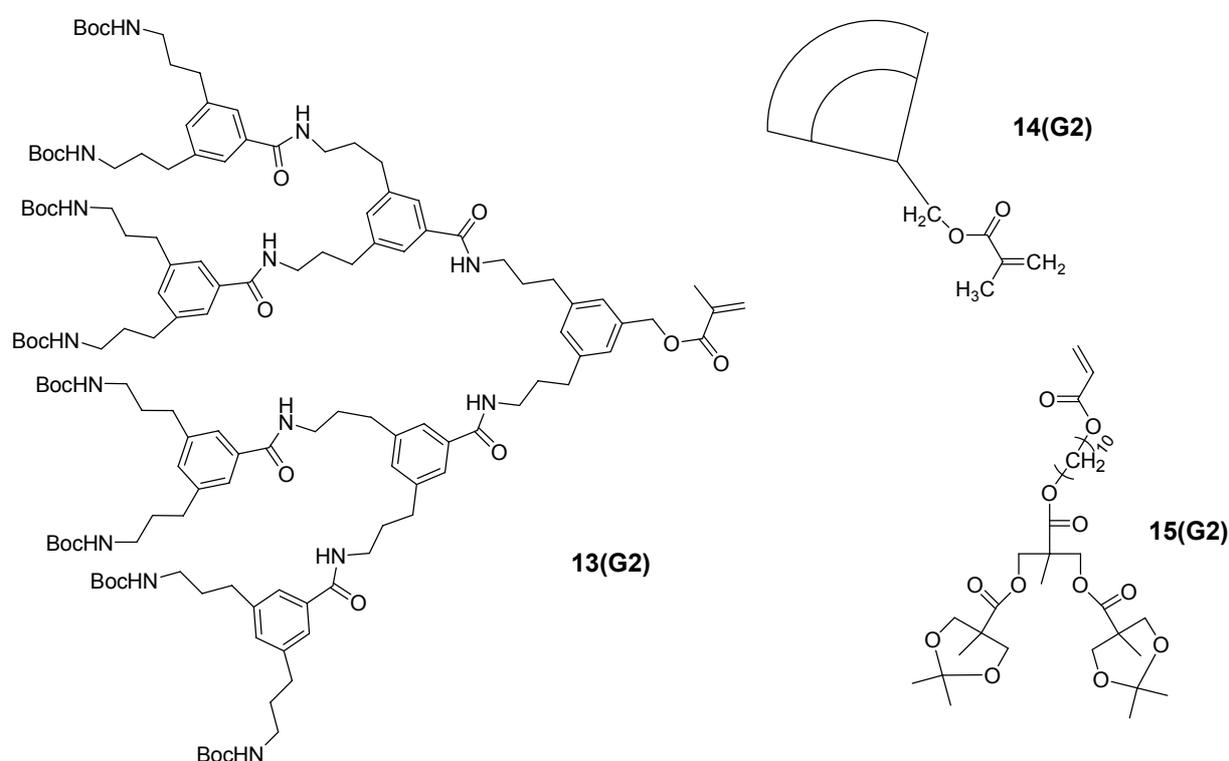
Schlüter<sup>30</sup> a présenté la polymérisation par ATRP de macromonomères dendronisés de génération 1 et 2, dont l'unité polymérisable est de type méthacrylate (Figure 22). Ces macromonomères sont capables de polymériser en des temps relativement courts pour conduire à des polymères de polymolécularités comprises entre 1,1 et 1,2. Les degrés de polymérisation restent cependant modestes et n'excèdent pas 200 pour **13(G1)** et 90 pour **13(G2)**.

Xi<sup>31</sup> a présenté des polymères dendronisés porteurs de dendrons de Fréchet de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération (Figure 22). Il est le premier à notre connaissance à avoir préparé par ATRP des copolymères à blocs pour lequel un bloc est dendronisé. Il a même préparé, encore plus récemment, un copolymère triblocs<sup>52</sup> constitué de deux blocs dendronisés de 1<sup>ère</sup> génération connectés par un bloc poly(éthylèneglycol) et présentant des propriétés d'auto-assemblage en solution.

<sup>52</sup> Cheng, C. X., Huang, Y., Tang, R. P., Chen, E., Xi, F. *Macromolecules* **2005**, 38, 3044-3047.

Malmström<sup>32</sup> a utilisé des macromonomères dendronisés de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération de type ester, pour lequel l'unité polymérisable est de type acrylate (Figure 22). Notons cependant que les dendrons sont ici intrinsèquement moins volumineux, et qu'en plus, un long espaceur (décylène) est introduit entre l'unité polymérisable et le dendron. Des tentatives pour polymériser des macromonomères de 3<sup>ème</sup> génération sont par contre restées infructueuses.

Enfin, Schlüter<sup>33</sup> a présenté la synthèse de polymères dendronisés par RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization). Les macromonomères utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les expériences ATRP.<sup>30</sup> De bons résultats sont obtenus en présence d'AIBN comme source de radicaux, de l'agent RAFT 2-(2-cyanopropyl)dithiobenzoate) et avec des ratios [monomère]/[agent RAFT] de 200/2 pour le macromonomère **13(G1)** ( $\overline{M}_n(SEC) = 320000$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,24$ ) et pour le macromonomère **13(G2)** ( $\overline{M}_n(SEC) = 178000$ ,  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,20$ ). La polymérisation du macromonomère le plus encombré exige cependant des températures de réaction plus élevées. Finalement, les vitesses de polymérisation par la technique RAFT se révèlent être plus faibles que celles observées par la technique ATRP.



**Figure 22** Monomères dendronisés utilisés en ATRP<sup>30,31,32</sup> et RAFT<sup>33</sup>

## C. Commentaires sur la caractérisation et la détermination des masses molaires

Les problèmes de synthèse des polymères dendronisés ne sont pas les seules difficultés à surmonter. Leur caractérisation peut également s'avérer particulièrement difficile à effectuer.<sup>12</sup>

Les polymères dendronisés ont souvent des motifs de répétition dont la masse molaire peut être considérable (2000 voire 3000 g.mol<sup>-1</sup> sont des valeurs couramment rencontrées). De telles masses molaires rendent parfois difficiles la caractérisation structurale car la proportion d'atomes sur le squelette polymère (par rapport à ceux présents sur la couche dendritique) devient si faible que la **spectroscopie RMN** atteint ses limites. Ainsi, le taux de greffage ne peut plus être déterminé avec suffisamment de précision car l'intensité des signaux correspondant aux sites d'attache n'ayant pas réagi devient trop faible par rapport aux autres signaux du spectre. Par ailleurs, la caractérisation par RMN peut parfois être compliquée par les temps de relaxation différents entre les atomes du squelette et ceux de la couche dendritique.

La détermination des masses molaires des polymères dendronisés peut également s'avérer délicate. La **chromatographie d'exclusion stérique** (SEC) est une méthode rapide et facile pour estimer la masse molaire d'un polymère. Cette estimation est d'autant plus raisonnable que le volume hydrodynamique du polymère se rapproche de celui du polymère utilisé pour la calibration de l'appareil (habituellement le polystyrène). Cependant, le volume hydrodynamique des polymères dendronisés est le plus souvent très différent de celui du polystyrène (PS), et les valeurs obtenues par SEC (calibration PS) doivent alors être analysées avec précaution. En effet, la forme des polymères dendronisés en solution s'éloigne de la forme globulaire des polymères conventionnels (c.-à-d. une conformation de type pelote statistique) pour s'approcher d'une forme cylindrique. La compacité de ces polymères, due à leur arborescence, est aussi un facteur influençant le volume hydrodynamique. Enfin, des phénomènes d'agrégation de ces polymères sont souvent rencontrés, ce qui est une source de complications supplémentaires.

D'un côté, l'étirement du polymère causé par l'enveloppe dendritique devrait faire augmenter le volume hydrodynamique ; la masse molaire mesurée par SEC (calibration PS) devrait donc être surestimée.

D'un autre côté, le degré d'arborescence élevé de ces polymères les rend extrêmement compacts ; les dendrons occupent en effet un volume hydrodynamique moins important qu'une chaîne linéaire de même longueur.<sup>53</sup> La masse molaire mesurée par SEC devrait donc être sous-estimée.

D'autres méthodes de détermination des masses molaires montrent que, de ces deux effets contradictoires, le second a généralement le plus d'influence. Les techniques de diffusion de la lumière ou de diffusion de neutrons<sup>54</sup> montrent que les masses obtenues par SEC (calibration PS) sont sous-estimées d'un facteur pouvant aller de 1,5 à 4. Oikawa<sup>50</sup> a montré que pour ses polyacétylènes dendronisés, supposés très rigides, les masses molaires mesurées par diffusion de la lumière sont jusqu'à 5,9 fois plus élevées que celles mesurées par SEC (calibration PS).

#### D. Phénomènes d'étirement dans les polymères dendronisés

La forme que prend un polymère, en masse ou en solution, dépend de la constitution de son squelette polymère, et principalement de sa longueur. Si le polymère ne comprend pas de partie rigide en son sein, la chaîne polymère adopte une conformation de type pelote statistique et prend une forme globulaire en solution, sans anisotropie de forme.

La conformation des polymères dendronisés dépend de plusieurs facteurs : i/ la congestion stérique causée par les dendrons (forces de répulsion) ; ii/ les interactions secondaires entre les dendrons, comme les liaisons hydrogène ou les interactions  $\pi-\pi$  ; iii/ les effets de microségrégation de phase dus à l'incompatibilité chimique entre les différentes parties du polymère. De tous ces facteurs, ce sont bien les effets stériques qui constituent les forces les plus importantes et les plus caractéristiques des polymères dendronisés, en comparaison avec les polymères traditionnels. Ainsi, la présence de dendrons de plus en plus volumineux sur une chaîne polymère est capable d'induire un **étirement** du squelette polymère. Les effets de congestion stérique apportés par la dendronisation d'un squelette polymère par des dendrons de génération croissante conduisent le polymère à passer d'une conformation de pelote statistique à une conformation très étirée. De manière ultime et en

---

<sup>53</sup> Frauenrath, H. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 325-384.

<sup>54</sup> Förster, S., Neubert, I., Schlüter, A. D., Lindner, P. *Macromolecules* **1999**, 32, 4042-4049.

théorie, ce phénomène de rigidification doit aboutir à la formation d'un **cylindre moléculaire rigide** de dimensions bien définies.<sup>55</sup> La longueur de la nanoparticule cylindrique doit ainsi être égale à la somme des distances de répétition des unités monomères dans leur conformation *trans*, et son diamètre ne peut excéder deux fois la longueur du dendron dans sa conformation la plus étirée.

Les techniques de **diffusion de la lumière** (LS pour Light Scattering) ou de **diffusion de neutrons aux petits angles** (SANS pour Small Angle Neutron Scattering) sont des techniques d'investigation très importantes pour évaluer la forme des polymères dendronisés en solution. L'évolution de la morphologie du polymère en fonction de sa dendronisation peut être suivie de manière pertinente notamment à partir de la mesure de la longueur de persistance  $\xi$  ou encore de la valeur de l'exposant de Flory  $\nu$  (dans la relation  $R_g \propto M^\nu$ ;  $R_g$  étant le rayon de giration).

Les polysiloxanes dendronisés par des dendrons carbosilanes G1 ou G2 (Figure 13) préparés par Ouali *et alii* au laboratoire<sup>36</sup> ont été étudiés par la technique SANS. Des lois de puissance exprimant le rayon de giration quadratique moyen en fonction de la masse molaire ont été établies et ont montré que l'exposant de Flory  $\nu$  passe de 0,53 pour le polymère nu (non dendronisé) à 0,94 pour le polymère de seconde génération **2(G2)**, traduisant un étirement très prononcé des chaînes. La loi de Benoît-Doty a également été utilisée pour évaluer les longueurs de persistance  $\xi$  correspondantes : celles-ci passent de 12,5 Å pour le polymère **2(G0)** à plus de 200 Å pour le polymère **2(G2)**. Cette dernière valeur suggère que le polymère **2(G2)** est dans une conformation très étirée et qu'il présente très probablement une morphologie cylindrique plus ou moins rigide. Ce résultat montre qu'une rigidification très importante a été obtenue même dans le cas d'un squelette polysiloxane, intrinsèquement très flexible, substitué par des dendrons eux-mêmes particulièrement flexibles.

Auparavant, des mesures par diffusion de lumière sur les polystyrènes dendronisés **9(G2)** de Schlüter<sup>56</sup> (Figure 18) ont montré une valeur de 1,4 du rapport  $r_G/r_H$ , ( $r_G$  rayon de giration,  $r_H$  rayon hydrodynamique) suggérant que ces macromolécules n'adoptaient pas une morphologie de type bâtonnet. Ces mêmes polymères (jusqu'à la 3<sup>ème</sup> génération) ont par la suite fait l'objet d'une étude plus poussée par SANS.<sup>54</sup> Cette étude a montré une augmentation concomitante très nette de la longueur des segments statistiques de Kühn avec le diamètre de

<sup>55</sup> Frey, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2193-2197.

<sup>56</sup> Neubert, I., Amoulong-Kirstein, E., Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 517-527.

la macromolécule lorsque la génération des dendrons augmente. Par ailleurs, alors que les polymères **9(G1)** et **9(G2)** présentent des exposants de Flory  $\nu$  typiques des polymères conventionnels, la courbe de diffusion (obtenue à partir des mesures SANS) du polymère **9(G3)** montre qu'il a le comportement d'une particule compacte de forme cylindrique.

Les techniques de **microscopie en champ proche** sont des techniques particulièrement spectaculaires pour l'étude de la morphologie des polymères dendronisés. Il faut cependant garder en mémoire que les molécules visualisées sont en interaction avec le substrat et que leur conformation peut en être affectée.

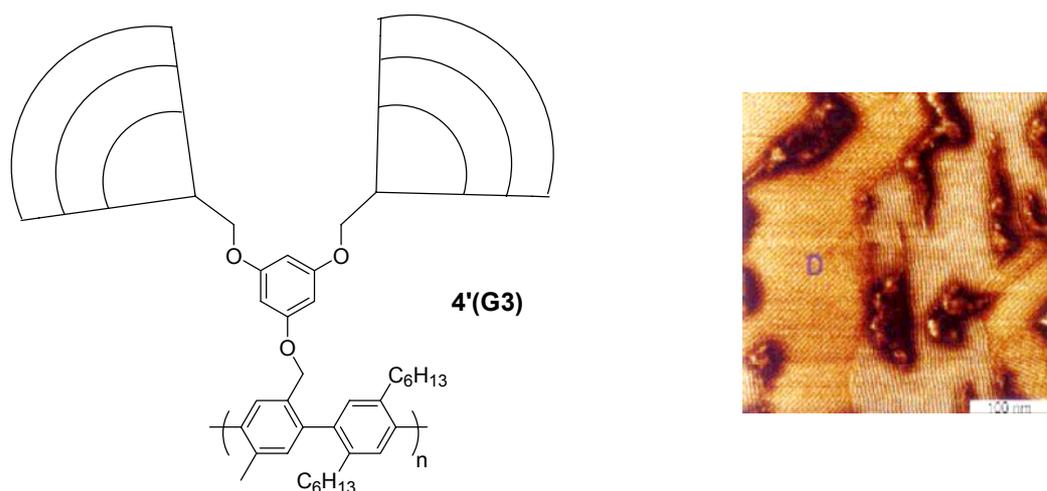
Les polymères peuvent être visualisés soit sous forme de films ultraminesces, soit en tant que molécules individuelles. Les dépôts sont préparés en solution à partir d'une évaporation lente du solvant (« solution casting ») ou par formation rapide de la couche par le procédé de dépôt à la tournette (« spin-coating »).

Les polyparaphénylènes dendronisés (3<sup>ème</sup> génération) de Schlüter ont été adsorbés sur du graphite pyrolitique orienté (HOPG pour Highly Oriented Pyrolytic Graphite) et observés par microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy).<sup>57</sup> Les images montrent un remarquable degré d'ordre (Figure 23) : des domaines, consistant en des rangées parallèles les unes aux autres et équidistantes de 5 ( $\pm 0,5$ ) nm sont observés. La corrélation de ces valeurs avec celles données par des calculs de dynamique moléculaire et de mesures SANS prouve que les rangées correspondent bien à des molécules. Des images similaires ont été observées sur des polystyrènes porteurs de dendrons de 3<sup>ème</sup> génération.<sup>58</sup>

---

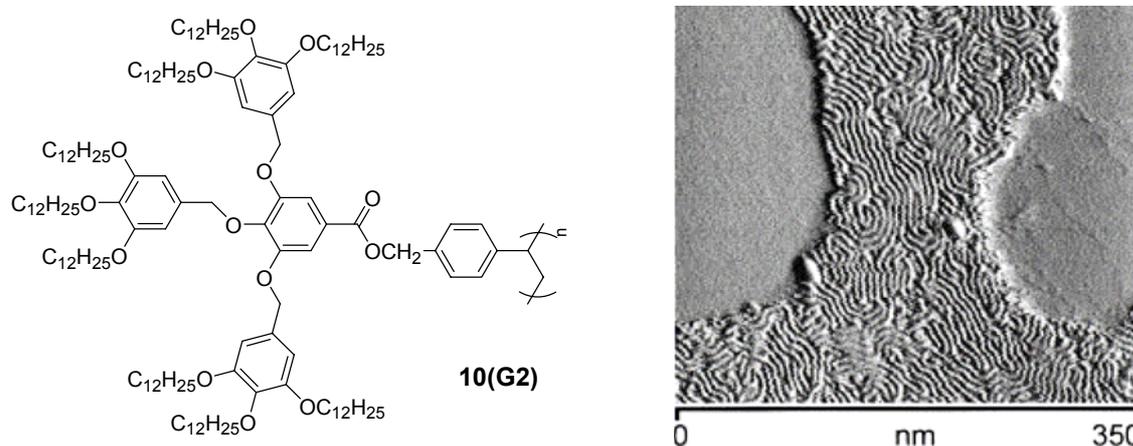
<sup>57</sup> Stocker, W., Schürmann, B. L., Rabe, J. P., Förster, S., Lindner, P., Neubert, I., Schlüter, A. D. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 793-797.

<sup>58</sup> Stocker, W., Karakaya, B., Schürmann, B. L., Rabe, J. P., Schlüter, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7691-7695.



**Figure 23** Image AFM du polymère **4'(G3)**<sup>57</sup>

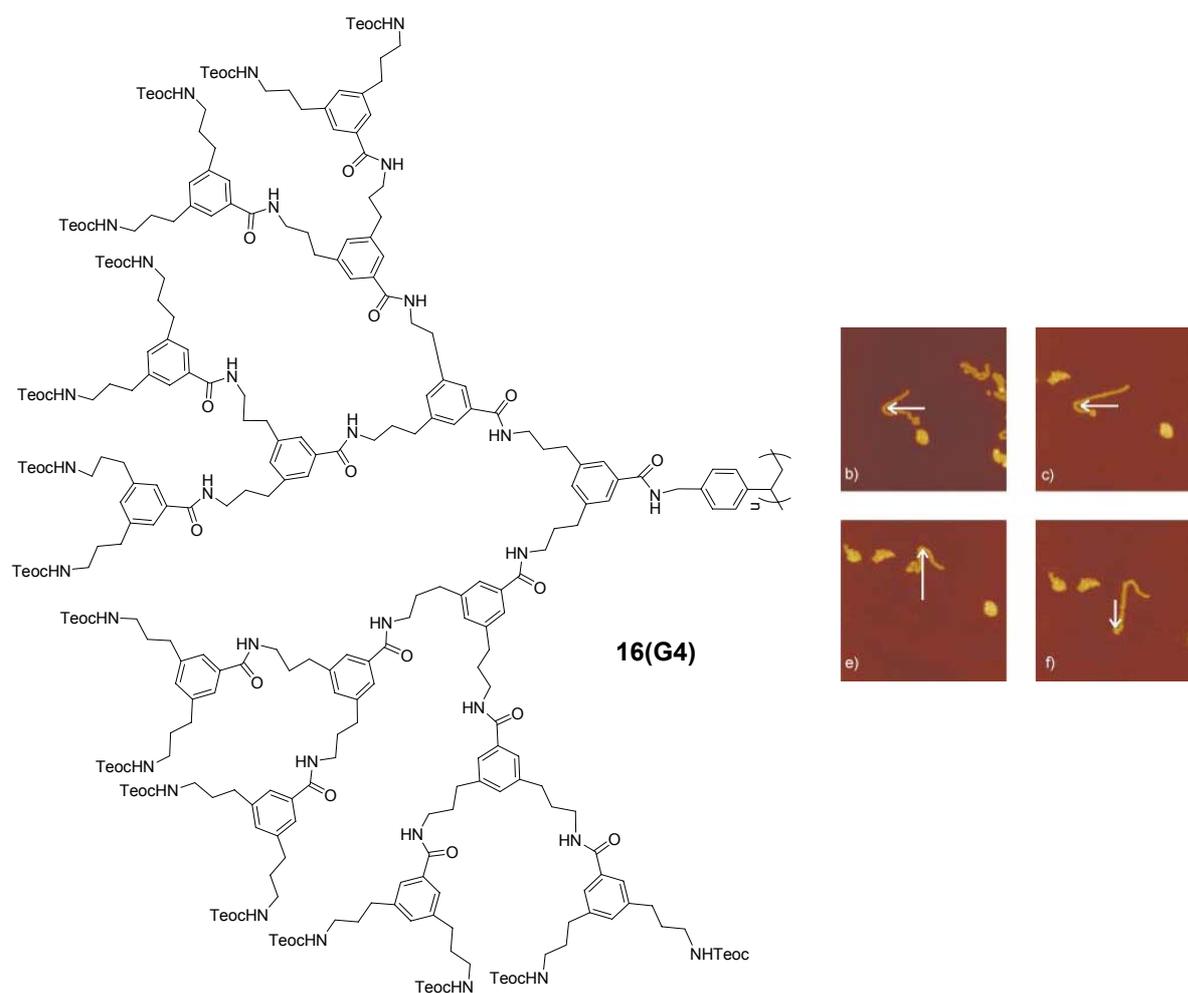
La microscopie à force atomique (AFM) a également été utilisée par Percec<sup>59</sup> pour visualiser des polymères porteurs d'une enveloppe dendritique plus ou moins dense, sur un substrat de graphite (HOPG) : des cylindres allongés, parfois coudés, sont clairement visibles (Figure 24). Pour le polymère le plus dendronisé, les longueurs de contour (déterminées par AFM) sont sensiblement égales aux longueurs déterminées de manière indépendante par diffusion de la lumière, ce qui suggère une conformation presque totalement étirée.



**Figure 24** Image AFM du polymère **10(G2)**<sup>59</sup>

<sup>59</sup> Prokhorova, S. A., Sheiko, S. S., Möller, M., Ahn, C. H., Percec, V. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 359-366.

Très récemment, Schlüter<sup>60</sup> a montré qu'il pouvait « manipuler » ses polymères dendronisés à l'aide d'une pointe AFM. Les expériences ont été effectuées sur deux types de polymères dendronisés de 4<sup>ème</sup> génération : les uns présentent des groupes Teoc en périphérie, les autres des chaînes dodécyles. Tandis que les polymères à « surface Teoc » peuvent être déformés avec la pointe AFM (pliés, étirés, etc.), les polymères à « surface dodécyle » peuvent être déplacés sur le substrat sans que leur morphologie change (Figure 25). Schlüter attribue ce comportement stupéfiant à un état vitreux se manifestant dans une macromolécule unique.



**Figure 25** « Manipulation » par AFM du polymère **16(G4)**<sup>60</sup>

<sup>60</sup> (a) Shu, L., Schlüter, A. D., Ecker, C., Severin, N., Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4666-4669. (b) Ecker, C., Severin, N., Shu, L., Schlüter, A. D., Rabe, J. P. *Macromolecules* **2004**, 37, 2484-2489.

Enfin, des investigations plus poussées par AFM<sup>61</sup> ont permis de visualiser des conformations en « super hélices » pour les polymères **10(G2)** ; le même phénomène a été observé par Schlüter par microscopie électronique en transmission à basse température (cryo-TEM pour cryo-Transmission Electron Microscopy)<sup>62</sup> pour les polymères polycationiques **16(G4)<sup>+</sup>** obtenus par action de l'acide trifluoroacétique sur les groupes Teoc du polymère **16(G4)**.

## E. Polymères dendronisés fonctionnels

L'impact des polymères dendronisés dans le développement de nouveaux matériaux ne dépend pas uniquement de la taille et de la forme spécifique de ces objets, mais aussi de la **nature chimique** des différentes parties de la macromolécule (squelette polymère, branches dendritiques internes et branches dendritiques terminales).

Nous avons vu que les polymères dendronisés peuvent adopter une conformation cylindrique visualisable à l'échelle nanométrique, et qu'ils peuvent même être individuellement orientés. Si les dendrons comportent en plus des groupes terminaux fonctionnels, il est alors envisageable de concevoir des **nanoparticules cylindriques fonctionnalisées**.

Dans la suite de cette partie, nous présentons quelques exemples de polymères dendronisés porteurs de groupes fonctionnels en surface, puis nous décrivons les premières études de polymères dendronisés fonctionnels pour des applications bien spécifiques.

### 1. Polymères dendronisés à groupes terminaux fonctionnels

La préparation de polymères dendronisés fonctionnels constitue une double difficulté. Il est en effet délicat de synthétiser et manipuler des systèmes à la fois encombrés stériquement et porteurs de groupes chimiques fonctionnels. En effet, peu de groupes fonctionnels sont compatibles avec les conditions de réaction utilisées pour la synthèse des

---

<sup>61</sup> Prokhorova, S. A., Sheiko, S. S., Ahn, C. H., Percec, V., Möller, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 2653-2660.

<sup>62</sup> Böttcher, C., Schade, B., Ecker, C., Rabe, J. P., Shu, L., Schlüter, A. D. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2923-2928.

polymères dendronisés. Par conséquent et à ce jour, une faible variété de groupements fonctionnels ont été introduits sur les polymères dendronisés.

Les premiers exemples que nous pouvons citer concernent les polymères dendronisés à terminaisons **amine** de Schlüter.<sup>63</sup> Ces polymères sont élaborés par polymérisation radicalaire (ou plus récemment par ATRP ou RAFT, voir Figure 22) de monomères dendronisés dont les fonctions amines sont protégées par des groupements *tert*-butyloxycarbonyle (Boc), (triméthylsilyl)éthoxycarbonyle (Teoc), ou encore benzyloxycarbonyle (Cbz). Des polymères dendronisés terminés par des fonctions **hydroxyles** ont également été synthétisés par Schlüter<sup>64</sup> par la voie « macromonomère » (polymérisation radicalaire de monomères dendronisés dont les fonctions OH sont protégées par des groupements tétrahydropyranyle) et par Fréchet<sup>37,65</sup> par greffage divergent (répétition de réactions d'estérification et de déprotection sur le poly(*p*-hydroxystyrène)).

Certains polymères dendronisés à groupes terminaux amine ou ester peuvent être modifiés afin de générer des **groupes ioniques** (ammonium<sup>66</sup> ou carboxylate<sup>67</sup>) en surface, offrant la possibilité de rendre ces systèmes hydrophiles, notamment.

On rencontre également des polymères dendronisés terminés par des **groupes optiquement actifs**. Schlüter<sup>68</sup> a présenté la préparation de polymères dendronisés fonctionnalisés par des unités glucose. Très récemment, la synthèse de polymères dendronisés contenant des acides aminés, soit dans les branches internes,<sup>69</sup> soit en périphérie,<sup>70</sup> ont été publiés dans la littérature.

---

<sup>63</sup> (a) Neubert, I., Klopsch, R., Claussen, W., Schlüter, A. D. *Acta Polymer.* **1996**, 47, 455-459. (b) Vetter, S., Koch, S., Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2001**, 39, 1940-1954. (c) Shu, L., Schlüter, A. D. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 239-245. (d) Shu, L., Schäfer, A., Schlüter, A. D. *Macromolecules* **2000**, 33, 4321-4328.

<sup>64</sup> Neubert, I., Schlüter, A. D. *Macromolecules* **1998**, 31, 9372-9378.

<sup>65</sup> Lee, C. C., Grayson, S. M., Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2004**, 42, 3563-3578.

<sup>66</sup> Shu, L., Gössl, I., Rabe, J. P., Schlüter, A. D. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2540-2550.

<sup>67</sup> Jiang, D. L., Choi, C. K., Honda, K., Li, W. S., Yuzawa, T., Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12084-12089.

<sup>68</sup> Zistler, A., Koch, S., Schlüter, A. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 1, 501-508.

<sup>69</sup> Lübbert, A., Nguyen, T. Q., Sun, F., Sheiko, S. S., Klok, H.-A. *Macromolecules* **2005**, 38, 2064-2071.

<sup>70</sup> Hu, Q. -S., Sun, C., Monaghan, C. E. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 927-930.

Comme nous l'avons déjà vu, des polymères dendronisés porteurs de fonctions **allyles** en périphérie ont été synthétisés, dans notre groupe<sup>36</sup> et dans le celui de Kim,<sup>71</sup> dans les deux cas, en utilisant la voie par greffage.

D'autres exemples de polymères dendronisés porteurs de groupes fonctionnels en surface ont été récemment publiés. Schlüter<sup>72</sup> a synthétisé par réaction de Suzuki des polymères dendronisés ayant un squelette de type poly(*p*-phénylène) et dont chaque unité répétitive est porteuse de deux dendrons à caractère amphipathique, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Il a ainsi observé par la technique de Langmuir la formation d'une monocouche de polymères alignés, leur long axe situé parallèlement à la surface, qui montre que les polymères s'organisent à l'interface eau/air du fait de la microségrégation entre les parties amphipathiques du polymère.

## 2. Applications

Différentes applications peuvent être envisagées pour les polymères dendronisés ; certaines d'entre elles ont d'ailleurs été testées avec succès.

Dans le domaine **biomédical** tout d'abord, certaines applications potentielles sont fondées sur la ressemblance que peuvent avoir les polymères dendronisés avec certaines biomacromolécules, dans l'optique d'étudier certaines interactions ou pour fabriquer des systèmes vecteurs. Schlüter<sup>73</sup> a synthétisé des polymères dendronisés pour lesquels la surface est chargée positivement grâce à la présence de groupements ammonium. Des expériences ont montré que ces polymères dendronisés polycationiques sont capables de complexer l'ADN ; cette propriété pourrait être exploitée dans le domaine de la transfection (incorporation de l'ADN dans une cellule hôte).

Pour une application biomédicale, il est primordial de s'assurer de la biocompatibilité des matériaux injectés dans le corps humain. Fréchet a montré que ses polystyrènes dendronisés<sup>37</sup> ont cette propriété. L'aspect biodégradable de polyesters dendronisés<sup>74</sup> semble

---

<sup>71</sup> Kim, C., Kang, S. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2000**, 38, 724-729.

<sup>72</sup> Bo, Z., Rabe, J. P., Schlüter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2370-2372.

<sup>73</sup> Gössl, I., Shu, L., Schlüter, A. D., Rabe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6860-6865.

<sup>74</sup> Lee, C. C., Grayson, S. M., Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2004**, 42, 3563-3578.

particulièrement prometteur pour des applications dans le domaine de la vectorisation de médicaments dans le corps humain.

Une autre application prometteuse des polymères dendronisés concerne la **catalyse**. Tout comme les dendrimères, les polymères dendronisés peuvent être utilisés comme support catalytique à l'échelle nanométrique. Dans cette optique, Fréchet<sup>75</sup> a décrit la synthèse d'un polymère (partiellement) dendronisé et prouvé son efficacité pour la catalyse d'une difficile réaction d'estérification. L'effet catalytique est obtenu par la création d'un micro-environnement à l'intérieur des branches dendritiques qui permet d'encapsuler les deux réactifs mis en jeu et d'introduire un gradient de polarité entre la surface et le cœur. Van Koten<sup>76</sup> a utilisé des polymères dendronisés à groupes terminaux de type amine pour y greffer des unités « NCN palladium » ou « NCN platine ». A cause de la forme cylindrique des polymères, ces complexes métalliques<sup>77</sup> sont présents à la surface du polymère ; leur accessibilité ainsi que leur présence en grand nombre a permis de tester l'emploi de ces matériaux dans la catalyse d'une réaction de condensation du benzaldéhyde et de l'isocynoacétate de méthyle.

Les polymères dendronisés à squelette conjugué peuvent être utilisés dans le domaine de l'**électronique**. Des recherches sont conduites dans le but d'étudier des chaînes de polymère conjugué « individuelles » (c.-à-d. sans interaction inter-chaînes), ou encore pour incorporer ces systèmes dans des dispositifs électroniques tels que les diodes organiques électroluminescentes (OLED), les cellules photovoltaïques ou les transistors à effet de champ (OFET). Comme les propriétés de ces matériaux ne dépendent pas seulement de la conjugaison du squelette polymère mais aussi des interactions entre les chaînes de polymère, la présence des dendrons peut être une opportunité pour mieux contrôler et étudier ces interactions. D'une manière générale, plusieurs raisons incitent à utiliser des polymères dendronisés :

- la couverture dendritique augmente la solubilité de ces matériaux, favorisant leur processabilité ;

---

<sup>75</sup> Liang, C. O., Helms, B., Hawker, C. J., Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2003**, 2524-2525.

<sup>76</sup> Suijkerbuijk, B. M. J. M., Shu, L., Klein Gebbink, R. J. M., Schlüter, A. D., van Koten, G. *Organometallics* **2003**, 22, 4175-4177.

<sup>77</sup> Albrecht, M., van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750-3781.

- elle permet également de réduire le phénomène d'agrégation qui constitue un problème important des polymères conjugués ;
- les polymères dendronisés, de par leur grande taille et leur morphologie allongée, apportent une longueur de conjugaison plus grande, ainsi qu'un degré d'ordre et une anisotropie élevés.

Bao<sup>78</sup> a été le premier à étudier les polymères dendronisés dans le but d'une application en optoélectronique. Il a synthétisé des poly(phénylènevinylène)s (PPV) dendronisés (porteurs de dendrons de type Fréchet) à caractère cristal liquide. Il a montré que la couche dendritique empêche les interactions  $\pi$ - $\pi$ . Le caractère mésomorphe de ces matériaux pourrait aussi permettre de concevoir des systèmes à émission de lumière polarisée. Aida<sup>79</sup> a publié la synthèse de polymères dendronisés au squelette conjugué ; l'enveloppe dendritique permet une excellente solubilité du polymère, et lui confère aussi une activité photo-luminescente accrue. Dans une étude similaire, Carter<sup>80</sup> a synthétisé des polyfluorènes dendronisés (dendrons de type Fréchet) et a observé le même comportement photo-luminescent. Il a également réalisé une diode émettant dans le bleu mais d'une durée de vie courte. A partir de polyfluorènes dendronisés (dendrons de type poly(phénylène)), Müllen<sup>81</sup> a réalisé des diodes ayant une très forte émission dans le bleu. Diederich<sup>82</sup> a montré que, quelque soit le nombre de générations de dendrons sur un squelette polytriacétylène, les propriétés électroniques du cœur conjugué sont maintenues.

Enfin, les polymères dendronisés ont été testés pour d'autres applications moins « conventionnelles ». Par exemple, Oikawa<sup>50</sup> a préparé des polyphénylacétylènes dendronisés et a étudié leurs propriétés de perméabilité aux gaz. La présence des dendrons augmente le coefficient de perméabilité à l'oxygène, ce qui ouvre une application potentielle pour des membranes hautement sélectives. Aida<sup>67</sup> a synthétisé des polymères dendronisés au squelette conjugué de type poly(phénylèneéthynylène) dont l'extrémité des dendrons (de type Fréchet)

---

<sup>78</sup> Bao, Z., Amundson, K. R., Lovinger, A. J. *Macromolecules* **1998**, 31, 8647-8649.

<sup>79</sup> Sato, T., Jiang, D. L., Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658-10659.

<sup>80</sup> Marsitzky, D., Vestberg, R., Blainey, P., Tang, B. T., Hawker, C. J., Carter, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6965-6972.

<sup>81</sup> Pogantsch, A., Wenzl, F. P., List, E. J. W., Leising, G., Grimsdale, A. C., Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1061-1064.

<sup>82</sup> Schenning, A. P. H. J., Martin, R. E., Ito, M., Diederich, F., Boudon, C., Gisselbrecht, J. P., Gross, M. *Chem. Commun.* **1998**, 1013-1014.

porte des groupements carboxylates permettant la solubilité dans l'eau. Ces polymères sont capables de produire de l'hydrogène par réduction photosensibilisée de l'eau.

### III. Objectifs détaillés de la thèse

**L'objectif de cette thèse est de préparer des polymères dendronisés porteurs de groupes terminaux fonctionnalisables et de vérifier si de tels systèmes peuvent conduire à la formation de nano-objets cylindriques à surface fonctionnelle.**

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la synthèse des polymères dendronisés est difficile, principalement pour des raisons d'encombrement stérique. L'introduction de groupes fonctionnels rend la synthèse plus délicate encore. Des deux grandes stratégies de synthèse des polymères dendronisés, c'est la voie « macromonomère » qui permet de s'affranchir des problèmes de défauts structuraux dans l'architecture dendritique. Par contre, les effets stériques rendent difficile l'accès à des polymères de masse molaire élevée.

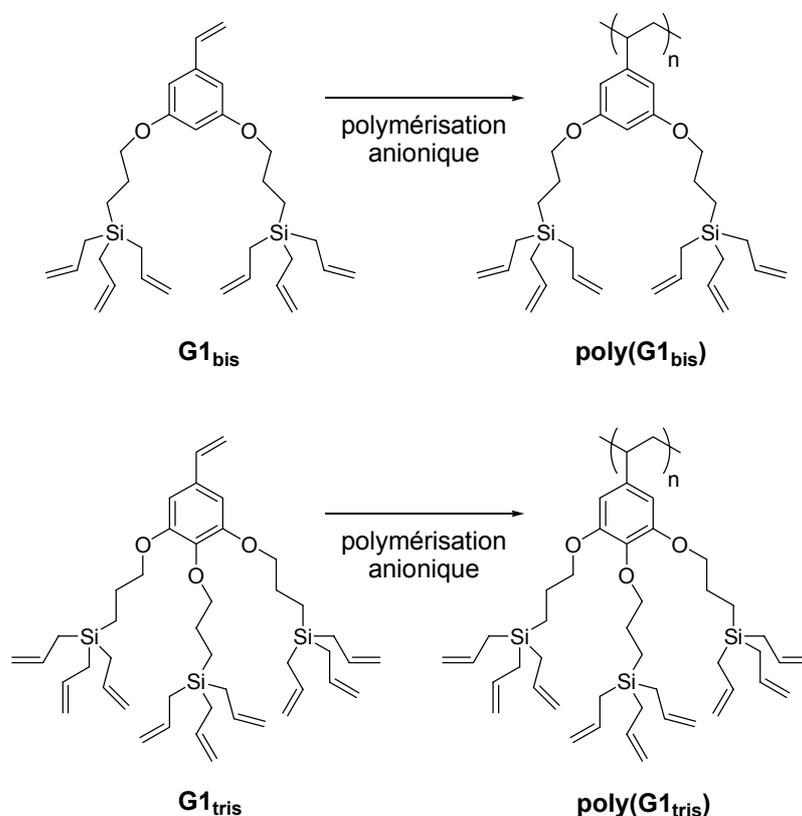
Quand ce travail a commencé, les seuls systèmes à la fois fonctionnels et nanostructurés répertoriés étaient les polymères dendronisés G4 à terminaisons amine de Schlüter.<sup>60</sup> Par ailleurs, la seule technique de polymérisation « contrôlée » à avoir été employée avec succès pour la préparation de polymères dendronisés était la polymérisation par ouverture de cycle (ROMP).<sup>51</sup> Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée appliquées à la synthèse de polymères dendronisés ne sont apparues qu'à partir de 2003.<sup>30,31,32,33</sup> Malgré quelques tentatives infructueuses réalisées par Percec,<sup>83</sup> la **polymérisation anionique vivante** pourrait s'avérer une technique prometteuse. Elle permet, en théorie, d'avoir un bon contrôle de la masse molaire des polymères, ainsi qu'une faible hétérogénéité en masse. De surcroît, elle offre la perspective intéressante de préparer des copolymères dendronisés à blocs.

Parmi les nombreux types de monomères notre choix s'est porté sur une insaturation vinylique de type styrène car elle est susceptible de réagir par de nombreuses techniques de polymérisation ; le monomère styrène a fait l'objet de nombreuses études et des dérivés

---

<sup>83</sup> Percec, V., Schlueter, D., Ronda, J. C., Johansson, G., Ungar G., Zhou, J. P. *Macromolecules* **1996**, 29, 1464-1472.

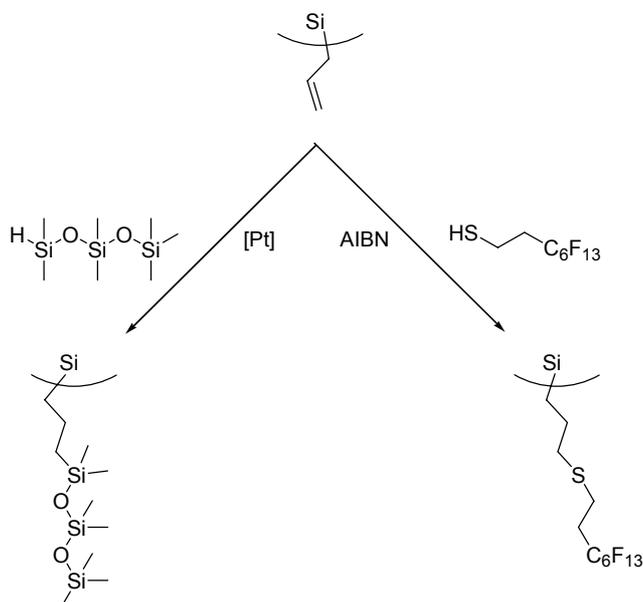
porteurs de groupes fonctionnels ou stériquement encombrés ont également été décrits dans la littérature. En outre, le cycle aromatique peut être substitué par plusieurs groupes ou dendrons qui permettent ainsi d'atteindre rapidement un encombrement stérique important de ce monomère et par là-même du polymère. Pour ce qui concerne les dendrons, notre choix s'est porté sur des systèmes de type carbosilane qui présentent de nombreuses possibilités de fonctionnalisation et dont la chimie est bien connue au laboratoire. Concrètement, nous avons choisi de synthétiser un dérivé de styrène substitué par deux ou trois dendrons carbosilanes de 1<sup>ère</sup> génération porteurs de branches terminales allyles (**G1<sub>bis</sub>** et **G1<sub>tris</sub>**). La préparation des polymères dendronisés correspondants (**poly(G1<sub>bis</sub>)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)**) suit donc le schéma suivant (Figure 26):



**Figure 26** Objectif de synthèse de polymères dendronisés

Après polymérisation, nous avons cherché à fonctionnaliser les branches terminales allyles par des motifs siloxanes ou par des chaînes perfluorées (Figure 27). Cela permet la comparaison de la réactivité de deux types de réaction de greffage à savoir l'hydrosilylation (motifs siloxane) et l'addition radicalaire de thiols (chaînes fluorées). Ces groupes fonctionnels, par leurs caractéristiques physiques différentes (section moléculaire, pouvoir

microségréant), sont susceptibles de renforcer la rigidification du polymère voire même d'induire et de stabiliser des systèmes auto-assemblés de type cristal liquide.



**Figure 27** Modification des groupes allyles des polymères dendronisés

Plus concrètement les objectifs sont les suivants :

- après avoir synthétisé les monomères, vérifier s'ils peuvent polymériser par voie anionique vivante, malgré leur encombrement stérique et leur multifonctionnalité ;
- déterminer l'influence de l'encombrement stérique sur le degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  ;
- vérifier s'il est possible de préparer des copolymères à blocs dendronisés fonctionnels ;
- vérifier s'il est possible de fonctionnaliser les groupes allyles et de préparer par la suite des nano-objets cylindriques à surface fonctionnelle ;
- étudier enfin les propriétés physico-chimiques des polymères obtenus.

## **Chapitre 2**

Généralités sur la polymérisation anionique, les polymères à chaînes latérales fonctionnelles et les phénomènes d'organisation dans les polymères



Cette thèse est fondée principalement sur le concept de polymères dendronisés ; cependant, d'autres concepts sont aussi utilisés. Dans ce chapitre, nous faisons quelques rappels dans les domaines utiles pour une bonne compréhension du sujet.

Tout d'abord, nous décrivons la technique de la polymérisation anionique vivante, qui est la méthode de polymérisation que nous avons choisie. Nous nous attarderons sur quelques exemples publiés dans la littérature utilisant cette technique pour polymériser des monomères volumineux et des monomères fonctionnels.

Ensuite, une partie de la thèse portant sur la fonctionnalisation de macromolécules, un état de l'art est fait sur les polymères à chaînes latérales fonctionnelles, notamment les polymères à chaînes latérales fluorées et siloxanes.

Enfin, nous abordons succinctement les phénomènes d'auto-organisation observés dans les systèmes macromoléculaires. Nous nous attachons principalement à décrire les phénomènes d'organisation mésomorphe rencontrés dans certains polymères, ainsi que les phénomènes d'auto-organisation spécifiquement observés dans le cas des copolymères à blocs.

## I. Généralités sur la polymérisation anionique vivante

### A. Théorie<sup>84,85</sup>

#### 1. Généralités

La polymérisation anionique est une polymérisation en chaîne pour laquelle le centre actif, un site organométallique, est le plus souvent un anion associé à un contre-ion métallique. La polymérisation anionique est qualifiée de **vivante** car elle peut se dérouler dans des conditions telles que les réactions de désactivation et de transfert ne se produisent pas

---

<sup>84</sup> *La polymérisation – Principes et Applications* (George Odian) Polytechnica **1994**.

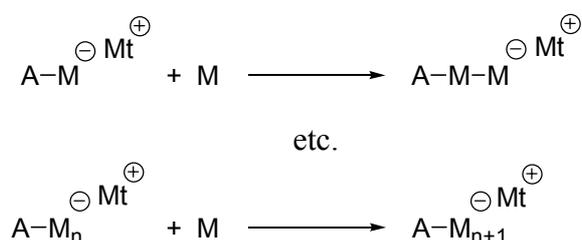
<sup>85</sup> *Anionic Polymerization – Principles and Practical applications* (Hsieh, H. L., Quirk, R. P.) Marcel Dekker: New York **1996**.

spontanément. Le processus ne comporte alors que deux étapes : la réaction d'amorçage (Figure 28) et la réaction de propagation (Figure 29).



(M = monomère ; A = amorceur ; Mt = Métal)

**Figure 28** La réaction d'amorçage



**Figure 29** La réaction de propagation

Les caractéristiques d'une telle polymérisation sont le contrôle de la masse molaire, une faible polymolécularité des polymères obtenus, la possibilité de préparer des copolymères à blocs et de fonctionnaliser l'extrémité active. Ainsi,

- La **masse molaire** est contrôlée par la stœchiométrie de la réaction et le degré de conversion. Dans le cas d'un amorceur monofonctionnel, une chaîne de polymère est formée par chaque molécule d'amorceur. Ainsi, à conversion totale, la masse molaire attendue peut être calculée par le ratio [monomère]/[amorceur]. Ajoutons que le degré de polymérisation augmente de façon linéaire avec la conversion, et qu'il est donc possible de calculer la masse molaire à tout moment de la réaction.
- Si la propagation est rapide par rapport à l'amorçage, il est possible de préparer des polymères ayant une très **faible polymolécularité** ( $I_p < 1,1$ ). La distribution des masses molaires suit donc une distribution de Poisson.
- Il est possible de préparer des **copolymères à blocs**. En effet, quand tout le monomère a été consommé et tant qu'on ne désactive pas les carbanions, l'extrémité du polymère

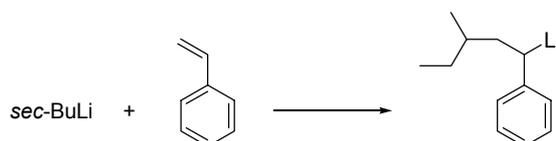
reste active. Une nouvelle addition de monomère (le même ou un autre) peut conduire, suivant les conditions expérimentales, à l'amorçage et à la polymérisation de ce deuxième monomère.

- Du fait de l'absence de réaction de terminaison spontanée, les polymères vivants peuvent être fonctionnalisés en bout de chaîne par action de composés électrophiles adéquats (CO<sub>2</sub>, époxydes, halogénures d'alkyles, esters, nitriles, anhydrides).

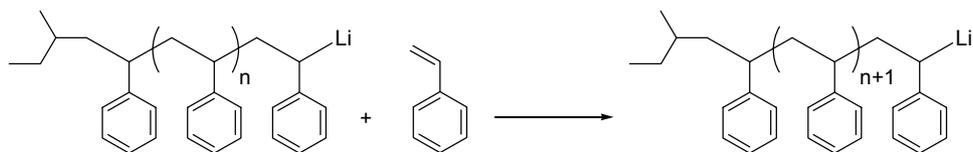
## 2. Amorçage de la polymérisation anionique

L'amorçage de la polymérisation se procède généralement par **addition nucléophile**. Il est d'autant plus efficace que le carbanion formé est stabilisé. En fonction de la nature du monomère utilisé, un amorceur plus ou moins fort sera nécessaire. Ainsi, les monomères polaires (par exemple le MMA) nécessitent des amorceurs plus doux que les autres monomères (styrène, isoprène, etc.) car ils sont plus réactifs par effet électroattracteur du groupe carbonyle, mais aussi parce qu'ils sont sensibles à l'attaque de ce même groupe carbonyle.

Dans le cas de la polymérisation du styrène, des composés organométalliques de type alkyllithium, comme le *sec*-BuLi, sont généralement employés, en solvant non polaire ou polaire. Notons tout de suite qu'en solvant non polaire, il n'est pas question de dissociation ionique, car la faible constante diélectrique du solvant et son pouvoir solvatant quasiment négligeable confèrent aux liaisons carbone-métal un caractère assez nettement covalent. L'amorçage et la propagation de la polymérisation anionique du styrène avec le *sec*-BuLi sont représentés sur les Figure 30 et Figure 31.

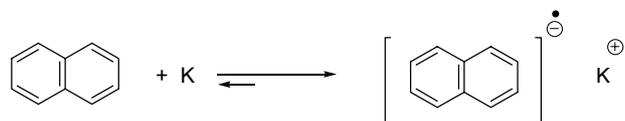


**Figure 30** Polymérisation anionique du styrène avec le *sec*-BuLi : amorçage



**Figure 31** Polymérisation anionique du styrène avec le *sec*-BuLi : propagation

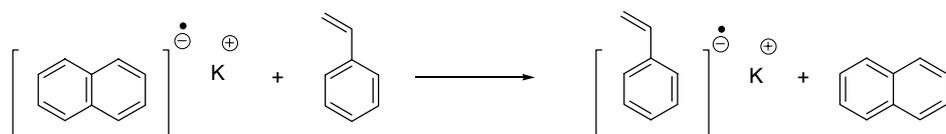
La polymérisation anionique du styrène peut également être effectuée avec un autre type d'amorceur. L'amorçage par **transfert électronique** est fondé sur l'utilisation d'un radical-anion (Figure 32). En général, il s'agit du naphthalène associé à un métal alcalin (K, Na).



**Figure 32** Formation du radical-anion K-Naph

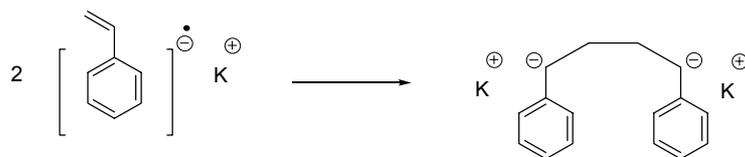
Dans le THF, qui est un solvant de constante diélectrique élevée, cet équilibre est totalement déplacé vers la droite.

Le radical-anion réagit alors sur le styrène par transfert électronique et donne naissance au radical-anion styryle (Figure 33).



**Figure 33** Formation du radical-anion styryle

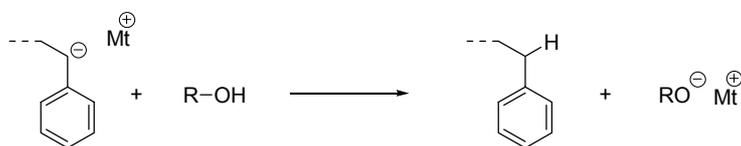
Le radical-anion se dimérise pour former le dicarbanion. La propagation se produit alors aux deux extrémités du dianion styryle (Figure 34).



**Figure 34** Dimérisation du radical-anion styryle

### 3. Terminaison de la polymérisation anionique

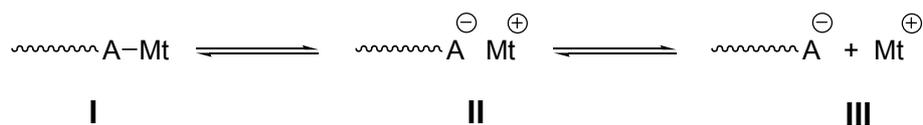
Lorsque tout le monomère a réagi, les polymères vivants sont désactivés (terminés) par l'addition d'alcool par exemple (Figure 35).



**Figure 35** Terminaison de la polymérisation anionique du styrène

### 4. Influence du milieu réactionnel sur la cinétique de la polymérisation anionique

En polymérisation anionique, les centres actifs (Figure 36) sont des liaisons carbone-métal pratiquement covalentes (**I**), des paires d'ions plus ou moins séparés par le solvant (**II**), ou des ions libres (**III**). Toutes ces espèces sont en équilibre les unes par rapport aux autres mais avec des vitesses d'échange très élevées par rapport à la vitesse de croissance des chaînes. Cela n'implique donc aucun élargissement de la distribution des masses molaires au sein de l'échantillon formé et la polymolécularité n'en est pas affectée.



**Figure 36** Espèces propageantes en polymérisation anionique

Les solvants polaires déplacent l'équilibre vers les paires d'ions et les ions libres, ces derniers étant de loin les espèces les plus actives. Les vitesses de polymérisation sont donc très sensibles à la nature du solvant. On voit sur le Tableau 1 l'influence très prononcée du solvant sur la constante de vitesse de propagation  $k_p^{app}$  pour la polymérisation du styrène amorcée par le naphthalène-sodium ( $3.10^{-3}$  M à  $25^\circ\text{C}$ ).<sup>84</sup> **La polymérisation est d'autant plus rapide que le solvant est polaire.**

Solvant	$k_p^{app}$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Benzène	2
Dioxane	5
THF	550
DME	3800

**Tableau 1** Influence du solvant dans la polymérisation anionique du styrène<sup>84</sup>

Les vitesses de polymérisation sont très sensibles également à la nature du contre-ion. Le Tableau 2 présente les valeurs de la constante de dissociation ionique  $K$ , lors de la polymérisation du styrène dans le THF à  $25^\circ\text{C}$  en présence de différents contre-ions alcalins. L'examen des valeurs de ce tableau montre que la constante de dissociation des paires d'ions décroît lorsque la taille du contre-ion diminue. L'augmentation de  $K$  agit considérablement sur la vitesse de polymérisation car elle entraîne une augmentation très importante de la concentration en ions libres (très réactifs). **En solvant polaire, la polymérisation est donc d'autant plus rapide que le contre-ion est petit.**

Contre-ion $Mt^+$	$K \cdot 10^7$
$Li^+$	2,2
$Na^+$	1,5
$K^+$	0,8
$Rb^+$	0,1
$Cs^+$	0,02

**Tableau 2** Valeurs de la constante de dissociation ionique  $K$  pour des paires d'ions  $PS^-Mt^+$  dans le THF à  $25^\circ C$ <sup>86</sup>

La **température** joue également un rôle très important. La variation de la constante d'équilibre de dissociation en ions libres avec la température est donnée par loi d'action de masses :

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

Dans cette relation,  $\Delta H$  est négatif. Ainsi, en solvant polaire, une diminution de la température entraîne une augmentation des ions libres et donc une augmentation de la vitesse de propagation. En milieu apolaire, la dissociation en ions libres est quasi-inexistante, la température a donc une influence très limitée.

## B. Polymérisation anionique de systèmes fonctionnels

Les monomères que nous nous proposons d'utiliser en polymérisation anionique ont des groupes fonctionnels (les groupes allyles) qui peuvent être le siège de réactions de transfert ; de plus, la présence des chaînes alcoxy sur le cycle aromatique est susceptible d'introduire des sites potentiels d'arrachage de protons pour le carbanion. Il est donc essentiel de vérifier dans la littérature si la polymérisation anionique est possible sur des monomères porteurs de groupes fonctionnels similaires.

<sup>86</sup> Bhattacharyya, D. N., Lee, C. L., Smid, J., Szwarc, M. *J. Phys. Chem.* **1964**, 69, 2, 612-623.

L'utilisation de monomères fonctionnels en polymérisation anionique est limitée. Les groupes fonctionnels sont en effet le siège de réactions secondaires, soit avec le carbanion de la chaîne en croissance, soit avec l'amorceur lui-même, rendant le contrôle de la polymérisation difficile. En pratique, le nombre de monomères fonctionnels pouvant supporter les conditions de la polymérisation anionique est limité.

De nombreux travaux ont été effectués sur la polymérisation anionique de dérivés de styrène.<sup>87</sup> Ces travaux mentionnent aussi des alternatives intéressantes pour diminuer la sensibilité de ces groupes fonctionnels :

- l'introduction de **groupements électro-attracteurs**. La réactivité du site carbanionique de la chaîne polymère est ainsi diminuée par réduction de la densité électronique, permettant la co-existence du groupe fonctionnel et du carbanion. Un grand nombre de dérivés de styrène ont ainsi pu être polymérisés avec succès par voie anionique.<sup>88,89</sup>
- l'introduction de **groupements protecteurs**. La stratégie employée consiste en une protection du groupe fonctionnel, suivie de la polymérisation anionique, et enfin d'une déprotection régénérant le groupe fonctionnel sur le polymère.<sup>90</sup>

Intéressons-nous finalement aux monomères styréniques comportant des groupes fonctionnels identiques à ceux présents sur nos monomères, à savoir des fonctions allyles, ou bien des chaînes alcoxy.

Signalons tout d'abord, la polymérisation anionique du 3,5-diméthoxystyrène **17** effectuée avec succès par Takano<sup>91</sup> dans le THF, à  $-78^{\circ}\text{C}$ , avec le *sec*-BuLi comme amorceur. La polymérisation anionique du 4-(4-(2-isopropénylphénoxy)butyl)styrène **18** (comportant à la fois des protons méthylénoxy et un groupe  $\alpha$ -méthylstyrène) a été décrite par Hirao<sup>92</sup> (Figure 37); aucune réaction de transfert notable n'a été décelée dans les conditions utilisées (THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ , *sec*-BuLi).

---

<sup>87</sup> Hirao, A., Nakahama, S. *Acta Polymer.* **1998**, 49, 133-144.

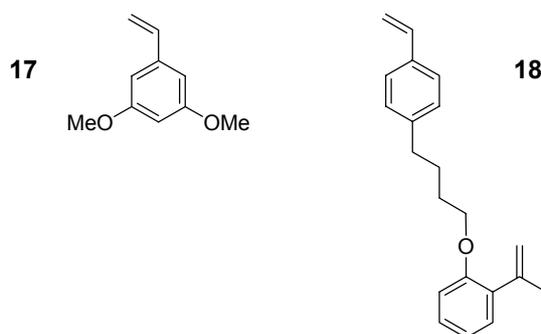
<sup>88</sup> Hirao, A., Nakahama, S. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 283-317.

<sup>89</sup> Ishizone, T., Hirao, A., Nakahama, S. *Macromolecules* **1993**, 26, 6964-6975.

<sup>90</sup> (a) Hirao, A., Loykulnant, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 4757-4764. (b) Loykulnant, S., Yamashiro, M., Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1791-1798. (c) Loykulnant, S., Hayashi, M., Hirao, A. *Macromolecules* **1998**, 31, 9121-9126.

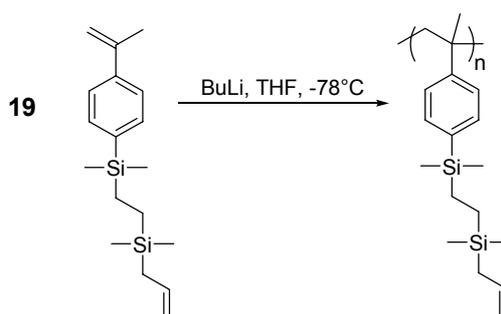
<sup>91</sup> Takano, A., Meguro, A., Kazama, T., Isono, Y. *Reactive and Functional Polymers* **1998**, 37, 39-47.

<sup>92</sup> Hirao, A., Kitamura, M., Loykulnant, S. *Macromolecules* **2004**, 37, 4770-4775.



**Figure 37** Monomères comportant des groupes alcoxy

Intéressons nous maintenant aux dérivés styréniques contenant des doubles liaisons. Quelques styrènes fonctionnalisés par des alcènesilyles ont été polymérisés par voie anionique avec succès.<sup>93</sup> Notons plus particulièrement que la polymérisation anionique de dérivés styréniques substitués par des groupes allylsilyles est possible : dans les mêmes conditions que précédemment (THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ , *sec*-BuLi), le polymère poly(**19**) (Figure 38) a été obtenu avec une faible polymolécularité ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,05$ ) et une masse molaire  $\overline{M}_w(\text{SEC}) = 43000$ .



**Figure 38** Polymérisation anionique d'un dérivé de styrène comportant un groupe allylsilyle

Comme nous l'avons vu, des dérivés de styrène contenant des liaisons allylsilyles peuvent être polymérisés par voie anionique. Il reste à espérer que notre système, qui contient 6 groupes allylsilyles par monomère, présente la même aptitude aux conditions de la polymérisation anionique.

<sup>93</sup> Saigo., K., Watanabe, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* **1989**, 27, 2611.

## C. Synthèse de copolymères à blocs

Une des applications les plus importantes de la polymérisation anionique est la synthèse de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères. La possibilité de préparer de telles structures bien définies est une conséquence directe de la stabilité de la chaîne carbanionique. Toute nouvelle addition de monomère (le même ou un autre) provoque une reprise de la polymérisation.

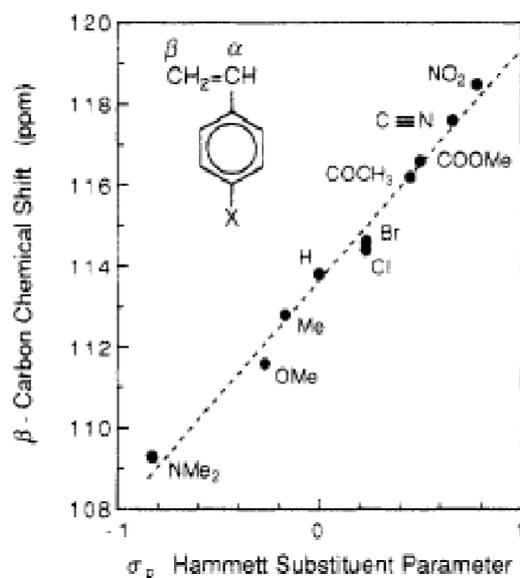
Une autre considération à prendre en compte est l'ordre d'addition des monomères. Une chaîne carbanionique peut amorcer la polymérisation d'un autre monomère si le carbanion résultant a une stabilité comparable ou supérieure. Il est donc important d'estimer au préalable la réactivité mutuelle des monomères engagés.

Des études ont montré que la réactivité des dérivés styréniques substitués en position para pouvait être reliée à leur structure par le paramètre  $\sigma_p$  de Hammett.<sup>94</sup> D'autres études ont mis en évidence qu'une relation de linéarité existait entre le déplacement chimique (RMN  $^{13}\text{C}$ ) du carbone  $\beta$  du groupe vinyle et ce paramètre de Hammett (Figure 39). Reynolds<sup>95</sup> a montré par des calculs semi empiriques que le déplacement chimique du carbone  $\beta$  du groupe vinyle était relié à la densité d'électrons  $\pi$  à cet endroit. Selon ces auteurs, il est donc possible d'estimer la réactivité des monomères par la simple connaissance de la valeur du déplacement chimique du carbone  $\beta$ .

---

<sup>94</sup> Hansch, C., Leo, A., Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.

<sup>95</sup> (a) Hamer, G. K., Peat, I. R., Reynolds, W. F., *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 897. (b) Reynolds, W. F., Mezey, P. G., Hamer, G. K. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 522.



**Figure 39**<sup>89</sup> Evolution du paramètre  $\sigma_p$  de Hammett en fonction du déplacement chimique du  $C_\beta$  du groupe vinyle de styrènes substitués en position *para* (RMN  $^{13}\text{C}$ )

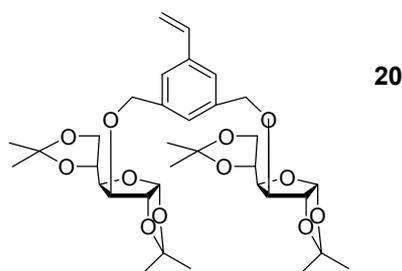
Dans une étude sur la copolymérisation en blocs de dérivés styréniques, Hirao<sup>89</sup> a montré que la réactivité des monomères pouvait effectivement être reliée au déplacement chimique  $C_\beta$  du groupe vinyle en RMN  $^{13}\text{C}$ : la réactivité du monomère styrénique était d'autant plus grande que le déplacement chimique du  $C_\beta$  était déplacé vers les champs faibles.

#### D. Polymérisation anionique de systèmes encombrés

Les monomères  $G1_{\text{bis}}$ ,  $G1_{\text{tris}}$  que nous nous proposons de polymériser ont des masses molaires élevées, respectivement de  $M = 521 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M = 728 \text{ g.mol}^{-1}$ . Si nous regardons les structures chimiques des monomères présentés dans la section précédente, on s'aperçoit que la polymérisation anionique n'a été effectuée que sur des monomères fonctionnels de masses relativement faibles, en tout cas nettement plus faibles que celles des monomères que nous envisageons de polymériser. Il est donc important de savoir s'il est possible d'effectuer la polymérisation anionique de dérivés styréniques de masse molaire élevée. En effet, la masse élevée de monomères peut poser des problèmes de purification. La polymérisation anionique nécessite l'emploi de conditions sévères au regard de l'humidité, c'est pourquoi les solvants et les monomères sont en général distillés au contact d'agents desséchants. Les monomères styréniques fonctionnels publiés dans la littérature ont des masses molaires telles

qu'ils peuvent être purifiés par distillation sous vide à des températures raisonnables, les monomères que nous avons sélectionnés par contre, ne peuvent pas être distillés dans des conditions techniques de laboratoire.

Hirao<sup>96</sup> a récemment présenté la polymérisation anionique de dérivés styréniques porteurs d'entités monosaccharides protégées (Figure 40). Ces monomères, de masse molaire de l'ordre de 600 g.mol<sup>-1</sup>, n'ont pas pu être purifiés par distillation ni par recristallisation. La procédure de purification a consisté en des chromatographies sur colonne de silice, suivies de plusieurs lyophilisations (« freeze-drying ») à partir des monomères en solution dans le benzène. Cette méthode de purification n'ayant pas permis d'éliminer la totalité des impuretés protiques, du dibutylmagnésium (Bu<sub>2</sub>Mg) a été ajouté au système juste avant la polymérisation. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus dans les conditions usuelles (THF, -78°C, *sec*-BuLi), les masses molaires obtenues étant en accord avec les masses molaires théoriques, ce qui indique que les dernières traces d'impuretés ont bien pu être éliminées par le Bu<sub>2</sub>Mg. Il est cependant important à préciser que les masses molaires obtenues n'excédaient pas 26000 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond à des degrés de polymérisation relativement faibles, inférieurs à 40.



**Figure 40** Exemple de dérivé styrénique porteur d'entités monosaccharides protégées

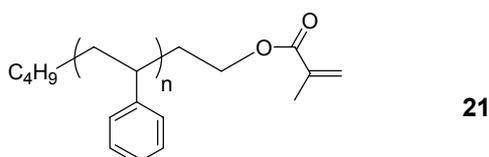
Les macromonomères,<sup>97</sup> que nous avons déjà abordés dans le chapitre précédent, sont un autre type de monomère encombré stériquement. Rappelons qu'ils sont constitués en général d'une petite chaîne polymère linéaire, à l'extrémité de laquelle a été greffée un groupe polymérisable. Leur masse molaire est de l'ordre du millier de g.mol<sup>-1</sup>, et peut parfois dépasser 10000 g.mol<sup>-1</sup>. Les macromonomères à terminaison styrénique sont les plus

<sup>96</sup> Loykulnant, S., Yamashiro, M., Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1791-1798.

<sup>97</sup> (a) Peruch, F., Lahitte, J. F., Isel, F., Lutz, P. J. *Macromol. Symp.* **2002**, 183, 159. (b) Rempp, P. F., Franta, E. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, 58, 1.

couramment utilisés. Leur synthèse se fait en deux étapes : polymérisation anionique d'un monomère tels le styrène ou l'isoprène, puis terminaison de la réaction par un dérivé halogéné, tel le chlorométhylstyrène par exemple, qui permet d'introduire le groupe styrène polymérisable.

Des tentatives de polymérisation anionique sur des macromonomères ont été tentées dès le début des années 1980 par des équipes strasbourgeoises. Des résultats intéressants ont été obtenus avec des macromonomères de PS terminés par un groupe polymérisable styrène<sup>98</sup> ou méthacrylate<sup>99,100,101</sup> (Figure 41). Tout d'abord les macromonomères sont bien capables de polymériser anioniquement. Cependant, la conversion des macromonomères n'est pas toujours totale. Dans le cas du macromonomère de PS à unité polymérisable méthacrylate par exemple, on observe une chute de la conversion lorsque le DP visé augmente, ce qui laisse entrevoir l'influence des effets stériques sur la vitesse de polymérisation. Par ailleurs, la polymolécularité des polymères reste faible mais a tendance à augmenter lorsque le DP augmente ( $I_p \sim 1,4$  pour le poly(**21**) de  $\overline{DP}_n \approx 50$ ). Enfin, les masses molaires obtenues sont souvent supérieures aux masses molaires calculées. Ce dernier résultat témoigne de la difficulté à éliminer les impuretés présents dans les macromonomères. Les macromonomères sont des matériaux solides de grande masse molaire ; ils ne peuvent donc pas bénéficier des techniques de purification utilisées pour les monomères de faible masse molaire (MMA, styrène, etc.).



**Figure 41** Exemple de macromonomère de PS à unité polymérisable de type méthacrylate

Hadjichristidis<sup>102</sup> a montré qu'il était possible de s'affranchir de ces problèmes de purification en effectuant la synthèse et la polymérisation du macromonomère dans le même réacteur, sans isoler ce dernier. Des polymacromonomères de masses molaires élevées et de

<sup>98</sup> Masson, P. *Thèse* **1984**, Université Louis Pasteur.

<sup>99</sup> Masson, P., Franta, E., Rempp, P. *Makromol. Chem. Rapid. Commun* **1982**, 3, 499-504.

<sup>100</sup> Rempp, P., Lutz, P., Masson, P., Chaumont, P., Franta, E. *Makromol. Chem. Suppl.* **1985**, 13, 47-66.

<sup>101</sup> Ederle, Y., Isel, F., Grutke, S., Lutz, P. J. *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 197.

<sup>102</sup> Pantazis, D., Chalari, I., Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2003** 36, 3783-3785.

faible polymolécularité ( $\overline{M}_w = 30000 - 125000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p \approx 1,1$ ) ont ainsi pu être synthétisés. Notons toutefois que malgré ces masses élevées, les degrés de polymérisation restent dans tous les cas modestes ( $\overline{DP}_n < 25$ ). Très récemment, Se<sup>103</sup> a synthétisé une sorte d'« agent chimique purificateur » à base de polystyrène et d'un complexe benzophénone-sodium ; il a montré son efficacité dans la polymérisation anionique de macromonomères styréniques.

A ce jour, les travaux sur la polymérisation anionique de monomères encombrés mentionnant des degrés de polymérisation élevés sont limités. En outre, il semble difficile d'avoir un bon contrôle de la polymérisation.

## II. Polymères à chaînes latérales fonctionnelles

La deuxième partie de notre projet consiste à effectuer une modification chimique des polymères préparés par polymérisation anionique, en faisant réagir sur les fonctions allyles périphériques, des groupements plus ou moins volumineux et à fort pouvoir microségrégant, tels que des motifs siloxanes et des chaînes fluorées. L'objectif est de vérifier si ce type de modification chimique est capable de modifier la morphologie des polymères et d'induire une auto-organisation de ces derniers. A ce jour, la littérature ne rapporte pas d'exemple d'« hyperfonctionnalisation » de polymères dendronisés par de tels groupements chimiques. De manière beaucoup plus générale, il existe très peu de polymères à forte densité de chaînes latérales fluorées et siloxanes. Nous allons maintenant présenter des exemples de polymères porteurs de chaînes latérales fluorées ou siloxanes publiés dans la littérature, nous traiterons plus particulièrement de leur synthèse et de leurs propriétés.

### A. Polymères à chaînes latérales fluorées

Les polymères contenant des atomes de fluor ont des propriétés uniques<sup>104</sup> dues à leur faible énergie de surface, leur faible constante diélectrique<sup>105</sup> et indice de réfraction,<sup>106</sup> et leur

---

<sup>103</sup> Se, K., Inoue, N., Yamashita, M. *Polymer* **2005** 46, 23, 9753-9761.

<sup>104</sup> Feiring, A. E. In *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* (eds: Banks, R. E., Smart, B. E., Tatlow, J. C.) Plenum Press: New York, **1994**; pp 339-372.

<sup>105</sup> Brady, R. F., Griffith, J. R., Love, K. S., Field, D. E. *J. Coatings Technol.* **1987**, 59,113.

<sup>106</sup> Feiring, A. E., Wonchoba, E. R. *Macromolecules* **1998**, 31, 7103-7104.

bonne stabilité thermique et chimique.<sup>107</sup> Ces caractéristiques résultent de la faible polarisabilité de l'atome de fluor, de sa petite taille et de la nature extrêmement forte de la liaison C-F. Les applications de ces polymères sont donc dirigées vers des matériaux à pouvoir hydrophobique mais également oléophobique,<sup>108</sup> résistants aux agents corrosifs, lubrifiants<sup>109</sup> et isolants électriques et thermiques.<sup>110</sup> Ces polymères sont principalement incorporés dans les composants électroniques<sup>111</sup> ou optiques,<sup>112</sup> dans les revêtements<sup>113</sup> (bâtiment, textile), les membranes,<sup>114</sup> les lubrifiants,<sup>115</sup> les matériaux biomédicaux,<sup>116</sup> etc.

Les premiers polymères fluorés avaient leurs atomes de fluor dans la chaîne principale. Le PTFE<sup>117</sup> (Téflon) est l'exemple le plus connu et constitue presque une classe de matériaux à lui-seul, tellement ses propriétés sont uniques. Une autre catégorie plus récente de polymères fluorés est celle des polymères à chaînes latérales fluorées, c'est à dire pour lesquels les atomes de fluor sont présents dans les chaînes pendantes du polymère.

Il existe deux méthodes principales pour introduire des groupements fluorés dans des polymères : la première consiste à modifier chimiquement des polymères par **greffage** de molécules perfluoroalkyles<sup>118</sup> ; la seconde consiste à synthétiser un monomère contenant le groupement perfluoroalkyle, pour effectuer ensuite sa **polymérisation**. La littérature présente de nombreux exemples de polysiloxanes, poly(méth)acrylates, polystyrènes ou polyéthers vinyliques porteurs de groupements latéraux fluorés. Un grand nombre de polymères commercialisés sont préparés par polymérisation (radicalaire, ROMP), mais cette méthode a ses limites. Par exemple, il peut être impossible de préparer certains copolymères statistiques à cause de rapports de réactivité entre monomères défavorables. La voie par modification chimique est donc de plus en plus utilisée, car elle permet en outre d'accéder à des polymères fluorés pour lesquels le monomère n'existe pas.

---

<sup>107</sup> Ajroldi, G. *Chim. Ind. (Milan)* **1997**, 79, 484.

<sup>108</sup> (a) Owen, M. J., Kobayashi, H. *Macromol. Symp.* **1994**, 82, 115. (b) Yyengar, D. R., Perutz, S. M., Dai, C. A., Ober, C. K., Kramer, E. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 1229.

<sup>109</sup> Hopken, J., Möller, M. *Macromolecules* **1992**, 25, 1461.

<sup>110</sup> Auman, B. C., Higley, D. P., Scherer, Jr., K. V., McCord, E. F., Shaw, Jr., W. H. *Polymer* **1995**, 36, 651.

<sup>111</sup> Yamabe, M. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1992**, 64, 11.

<sup>112</sup> Koemehl, G., Fluthwedel, A., Schafer, H. *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 157.

<sup>113</sup> Brady, R. F.; *Prog. Org. Coat.* **1999**, 35, 31.

<sup>114</sup> (a) *Chemistry and Industry of Macromonomers* (Ed. Yamashita, Y.), Hüthig and Wepf, Oxford, USA **1993**.

(b) Robeson, L. M., Burgoyne, W. F., Langsam, M., Savoca, A. C., Tien, C. F. *Polymer* **1994**, 35, 4970.

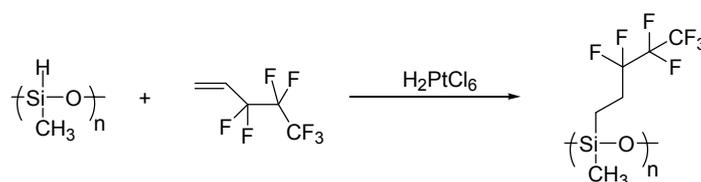
<sup>115</sup> Miyamoto, M., Yamanaka, H., Aoi, K., Sano, Y., Saegusa, T. *Polym. J.* **1995**, 27, 461.

<sup>116</sup> Chapman, T. M., Marra, K. G. *Macromolecules* **1995**, 28, 2081.

<sup>117</sup> Plunkett, R. J. *US Patent* 2,230,654; **1941**.

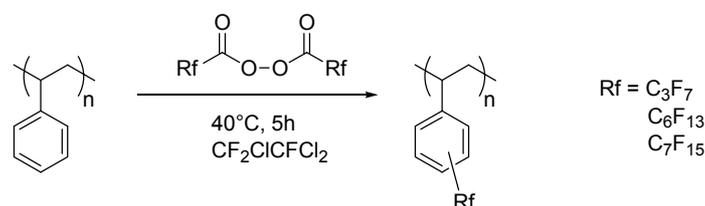
<sup>118</sup> Reisinger, J. J., Hillmyer, M. A. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 971-1005.

Citons un exemple de **polysiloxanes** à chaînes latérales fluorées synthétisés par modification chimique. Doeff et Linder<sup>119</sup> ont greffé par hydrosilylation des oléfines fluorées de différentes longueurs sur un poly(hydrométhylsiloxane) (PMHS) de faible poids moléculaire (Figure 42). Ils ont montré que les valeurs de tension superficielle étaient plus basses pour les produits fluorés que pour les polysiloxanes non modifiés. Tous les polysiloxanes fluorés synthétisés présentent des températures de transition vitreuse  $T_g$  supérieures à celle du polydiméthylsiloxane (PDMS). Le plus souvent, la température de transition vitreuse augmente avec la longueur du segment fluoré. Par ailleurs, Owen<sup>120</sup> a montré l'existence de phases cristal liquide de type smectique dans un polysiloxane porteur d'un groupement  $-(CH_2)_{10}-CO-O-CH_2-CH_2-C_mF_{2m+1}$  ( $m = 6$  ou  $8$ ).



**Figure 42** Hydrosilylation du poly(hydrométhylsiloxane) (Doeff *et alii*)<sup>119</sup>

Les **polystyrènes** porteurs de groupes latéraux fluorés sont principalement préparés par addition radicalaire de perfluoroalkyles. Sawada<sup>121</sup> a utilisé des peroxydes fluorés pour modifier du polystyrène (Figure 43). La conversion n'est pas totale, mais la polymolécularité des polymères est conservée après la réaction de perfluoroalkylation, ce qui témoigne de l'absence de réactions de clivage ou de couplages entre chaînes. Par ailleurs, les auteurs montrent que les poly(styrènes) fluorés synthétisés ont des températures de transition vitreuse supérieures à celle du PS, et des indices de réfraction plus faibles.



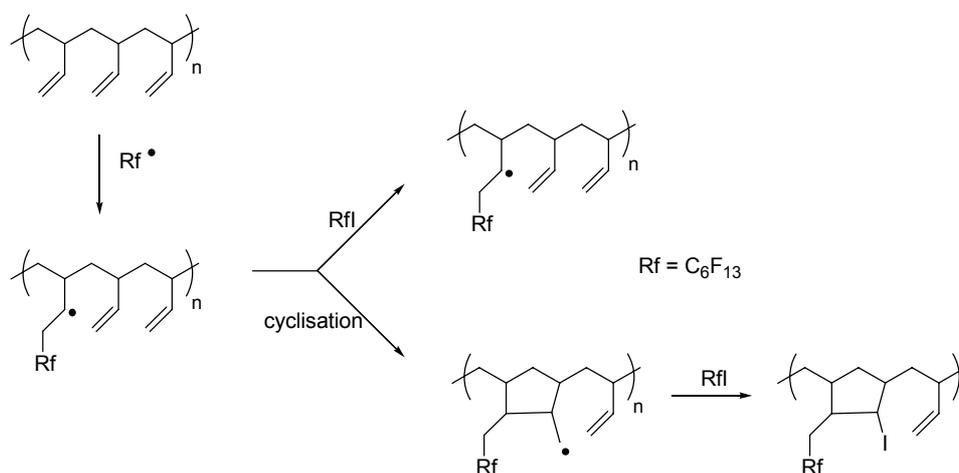
**Figure 43** Addition de radicaux perfluoroalkyles sur du polystyrène (Sawada *et alii*)<sup>121</sup>

<sup>119</sup> Doeff, M. M., Linder, E. *Macromolecules* **1989**, 22, 513-518.

<sup>120</sup> Kobayashi, H., Owen, M. J. *Makromol. Chem.* 1993, 194, 1785.

<sup>121</sup> Sawada, H., Mitani, H., Nakayama, H., Yoshida, H., Kamigata, N. *Polymer* **1990**, 31, 63-64.

Les **polydiènes** représentent une classe appropriée de polymères pour les réactions de modification chimique. Deux catégories de réactions de fluorination fondées sur des réactions d'addition radicalaires ont été publiées : l'addition d'iodure de perfluoroalkyles et l'addition de thiols fluorés. De nombreux brevets<sup>122</sup> utilisant la première méthode ont été déposés depuis 1974. En 1997, la modification de copolymères poly(styrène-*bloc*-1,2-butadiène) a été brevetée<sup>123</sup> : avec un amorceur peroxyde, des iodures de perfluoroalkyles  $F(CF_2)_4I$  à  $F(CF_2)_{20}I$  sont additionnés sur le bloc poly(1,2-butadiène) pour donner des polymères contenant entre 6 et 53 g-% de fluor. Ces polymères sont utilisés dans des revêtements anti-tâches pour tapis. Une étude récente sur les chaînes  $F(CF_2)_6I$  a montré que l'addition s'effectue uniquement sur les doubles liaisons du bloc poly(1,2-butadiène), mais qu'une proportion significative de doubles liaisons subissent une cyclisation (Figure 44).<sup>124</sup>



**Figure 44** Addition radicalaire d'iodures de perfluoroalkyles sur le poly(1,2-butadiène) (Hillmyer *et alii*)<sup>124</sup>

Le premier exemple d'addition d'un thiol fluoré sur le polybutadiène a été publié en 1990 par Boutevin<sup>125</sup> (Figure 45). La décomposition photochimique du  $C_nF_{2n+1}-C_2H_4-SH$  (avec  $n = 6$  ou  $8$ ) a été utilisée pour modifier un polybutadiène commercial. Par la suite, l'utilisation d'amorceurs (thermiques) a permis d'améliorer le processus.<sup>126</sup> Il a été montré qu'une conversion de 100% des doubles liaisons était possible. Les auteurs ont cependant montré, comme dans le cas précédent, l'existence d'une cyclisation partielle. En ce qui

<sup>122</sup> Villa, J. L., Iserson, H. *German Patent* 2,325,561; **1974**.

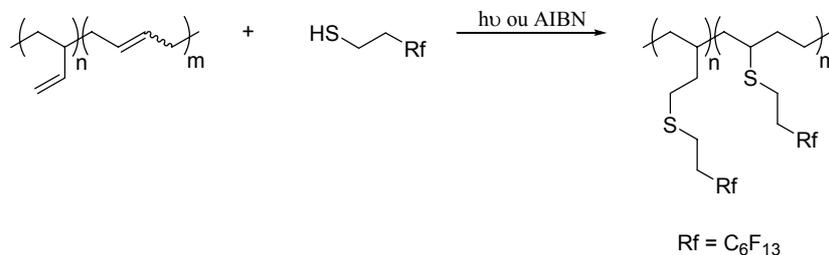
<sup>123</sup> May, D. D. *US Patent* 5,681,902; **1997**.

<sup>124</sup> Ren, Y., Lodge, T. P., Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2001**, 34, 4780-4787.

<sup>125</sup> Boutevin, B., Hervaud, Y., Nouri, M. *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 8, 877-882.

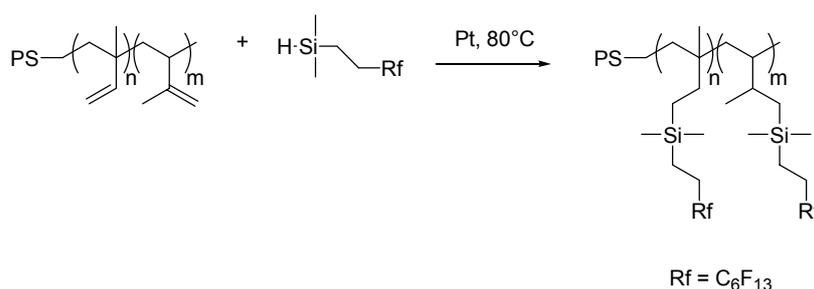
<sup>126</sup> Ameduri, B., Boutevin, B., Nouri, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2069-2080.

concerne le comportement thermique, les polymères modifiés présentent des températures de décomposition plus basses que leurs homologues non fluorés. Enfin, les tensions de surface mesurées diminuent quand le pourcentage de chaînes fluorées augmente.



**Figure 45** Addition radicalaire d'un thiol fluoré sur le polybutadiène hydroxytéléchélique

Une autre catégorie de réaction sur un polydiène fait intervenir la réaction d'hydrosilylation. Le premier exemple a été rapporté en 1995 par Kramer<sup>127</sup> : il a modifié un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène) par des fluoroalkylsilanes en présence d'un catalyseur au platine (Figure 46). Après 10 jours de réaction, la conversion des doubles liaisons des régioisomères 1,2 est de 95 % et celle des régioisomères 3,4 est de seulement 25 %. Très récemment, une autre étude a montré qu'il est possible d'obtenir une conversion quantitative des doubles liaisons pendantes d'un copolymère poly(styrène-*bloc*-butadiène) en effectuant la réaction en masse.<sup>128</sup> Les polymères modifiés par cette méthode montrent une augmentation de la température de décomposition, une augmentation de la température de transition vitreuse du bloc fluoré, ainsi qu'un renforcement du caractère hydrophobe.

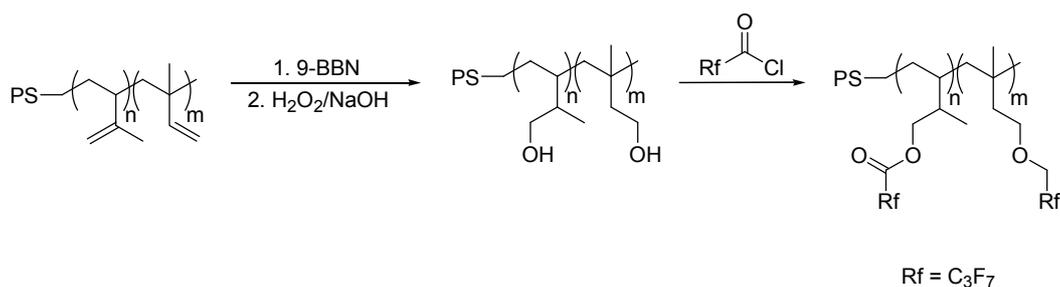


**Figure 46** Hydrosilylation du bloc polyisoprène dans un copolymère poly(styrène-*bloc*-butadiène) (Kramer *et alii*)<sup>127</sup>

<sup>127</sup> Hwang, S. S., Ober, C. K., Perutz, S., Iyengar, D. R., Schneggenburger, L. A., Kramer, E. J. *Polymer* **1995**, 36, 1321-1325.

<sup>128</sup> Samuel, J. D. J. S., Dhamodharan, R., Ober, C. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1179-1183.

Enfin, une dernière catégorie importante de modification de polydiènes est fondée sur une séquence hydroboration–oxydation–fluorination. En 1996, Ober<sup>129</sup> a décrit la modification d'un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène) (mélange de régioisomères 1,2 et 3,4). L'hydroboration par le 9-BBN suivie d'une oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> des doubles liaisons conduit au dérivé alcool ; les polymères sont ensuite mis en contact avec le chlorure d'acide heptafluorobutyrique (Figure 47) ou le (tridécafluorooctyl)chlorodiméthylhydrosilane pour générer les polymères fluorés correspondants. La réaction d'estérification est totale, tandis que la réaction de couplage avec le chlorosilane ne conduit qu'à 60% de conversion des groupes OH. Ici encore, une ségrégation de surface a été observée, les parties fluorées se mettant à l'interface polymère-air. Par ailleurs, ces études confirment l'idée établie qu'une augmentation de la longueur de la chaîne fluorée entraîne une diminution de la solubilité dans les solvants organiques usuels et favorise la formation de micelles.<sup>130</sup> La formation de mésophases smectiques est également favorisée par l'augmentation de la longueur de la chaîne fluorée.



**Figure 47** Hydroboration-oxydation du bloc polyisoprène dans un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène), puis estérification par le chlorure d'acide heptafluorobutyrique (Ober *et alii*)<sup>129</sup>

Tous les exemples précédemment cités traitent de polymères contenant une seule chaîne fluorée par unité monomère. En 1996, Percec<sup>131</sup> prépare (par polymérisation radicalaire) des polymères comportant trois chaînes fluorées par unité monomère. Ces polymères s'auto-assemblent et forment des mésophases de type colonnaire hexagonal. Plus récemment, une méthode qui permet d'accroître la densité en chaînes fluorées a été proposée par Ober et Kramer<sup>132</sup> ; elle consiste à greffer des dendrons comportant deux ou trois chaînes

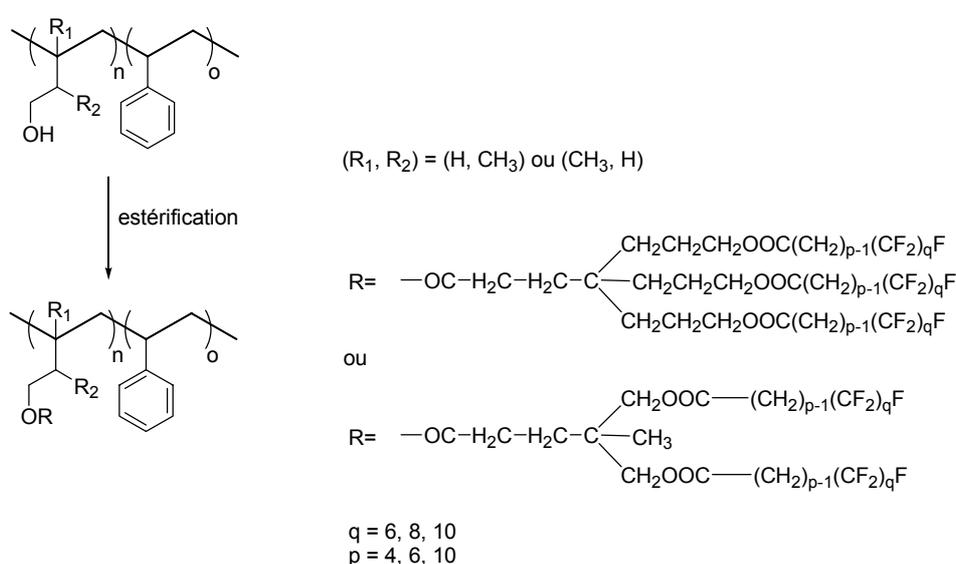
<sup>129</sup> Iyengar, D. R., Perutz, S., Dai, C. A., Ober, C. K., Kramer, E. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 1229-1234.

<sup>130</sup> Wang, J. G., Mao, G., Ober, C. K., Kramer, E. J. *Macromolecules* **1997**, 30, 1906-1914.

<sup>131</sup> Johansson, G., Percec, V., Ungar, G., Zhou, J. P. *Macromolecules* **1996**, 29, 6106-6119.

<sup>132</sup> Xiang, M., Li, X., Ober, C. K., Char, K., Genzer, J., Sivaniah, E., Kramer, E. J., Fisher, D. A. *Macromolecules* **2000**, 33, 6106-6119.

fluorées sur un polymère linéaire. Ces polymères fluorés sont obtenus par estérification de polyols préparés par hydroboration-oxydation du segment polyisoprène de copolymères poly(styrène-*bloc*-isoprène) (Figure 48). A notre connaissance, cet exemple est le seul où autant de chaînes fluorées ont été greffées par unité monomère. Il faut toutefois préciser que le taux de greffage de ces dendrons est très dépendant du nombre de chaînes fluorées du dendron (de l'ordre de 70 % pour le dendron comportant deux chaînes fluorées, de l'ordre de 60 % pour le dendron comportant trois chaînes fluorées). Dans tous les cas, des mésophases de type smectique B sont observées.<sup>133</sup> En outre, ces matériaux présentent des énergies de surface extrêmement faibles (7-9 mN.m<sup>-1</sup>).<sup>134</sup>



**Figure 48** Greffage d'un dendron à 2 ou 3 branches semi-fluorées sur le bloc polyisoprène hydroxylé d'un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène) (Ober *et alii*)<sup>132</sup>

## B. Polymères à chaînes latérales siloxanes

La littérature ne fournit seulement que quelques exemples de polymères à chaînes latérales de type siloxane. Ces polymères sont en général préparés par polymérisation d'un monomère porteur du groupement siloxane.<sup>88,135</sup> Kawakami<sup>136</sup> a effectué la polymérisation

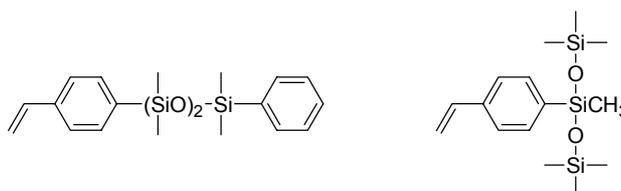
<sup>133</sup> Sivaniah, E., Genzer, J., Fredrickson, G. H., Kramer, E. J., Xiang, M., Li, X., Ober, C. K., Magonov, S. *Langmuir* **2001**, 4342-4346.

<sup>134</sup> Krishnan, S., Kwark, Y.-J., Ober, C. K. *Chem. Record* **2004**, 4, 315-330.

<sup>135</sup> Greber, V. G., Reese, E. *Makromol. Chem.* **1961**, 47, 228.

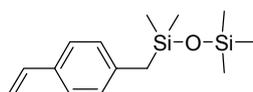
<sup>136</sup> Kawakami, Y., Kamiya, H., Toda, H., Yamashita, Y. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **1987**, 25, 3191-3204.

radicalaire de styrènes fonctionnalisés en position *para* par différents groupements oligosiloxanes d'architecture linéaire, branché ou cyclique (Figure 49). Les transitions vitreuses de ces polymères sont bien inférieures à celle du PS, cependant les valeurs ne suivent pas une évolution claire en fonction de la proportion ou du volume molaires de la partie siloxane. Ces polymères ont ensuite été étudiés pour leurs propriétés de perméation à l'oxygène ; les résultats montrent que les paramètres structuraux du groupement siloxane ont une influence sur la valeur du coefficient de perméabilité.



**Figure 49** Exemples de monomères avec des groupes oligosiloxanes polymérisés par voie radicalaire classique (Kawakami *et alii*)<sup>136</sup>

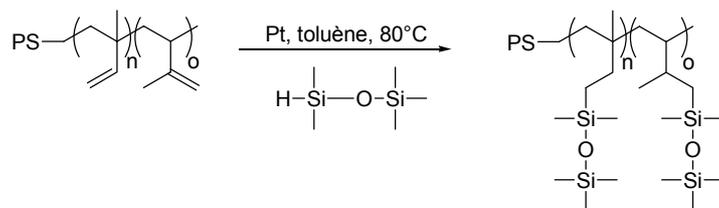
Plus récemment, Yang<sup>137</sup> a utilisé la technique ATRP sur des dérivés de styrène contenant un fragment pentaméthylidisiloxyméthyle, pour préparer des copolymères à blocs (Figure 50). Des organisations lamellaires, cylindriques ou désordonnées dépendant de la fraction molaire en bloc silylé ont été observées.



**Figure 50** Monomère polymérisé par ATRP (Yang *et alii*)<sup>137</sup>

Signalons encore un exemple de polymère à chaînes latérales siloxanes synthétisé par greffage. Ober et Kramer<sup>127</sup> ont modifié un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène) par le pentaméthylidisiloxane, en présence d'un catalyseur au platine (Figure 51). Après 3 jours de réaction, ils ont observé une conversion de 95 % des doubles liaisons des régioisomères 1,2. Mélangés à des homopolymères de PS, ces matériaux manifestent des propriétés hydrophobes importantes.

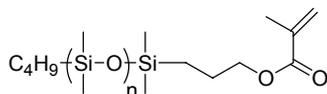
<sup>137</sup> Fukukawa, K., Zhu, L., Gopalan, P., Ueda, M., Yang, S. *Macromolecules* **2005**, 38, 263-270.



**Figure 51** Hydrosilylation du bloc polyisoprène dans un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène) (Ober *et alii*)<sup>127</sup>

Notons enfin les macromonomères siloxanes, terminés par un groupe méthacrylate ou styrène. Ces macromonomères n'ont, à notre connaissance, jamais été homopolymérisés, mais toujours copolymérisés de manière statistique par polymérisation radicalaire avec leur comonomères correspondants (MMA ou styrène).<sup>138</sup> Dans tous les cas, la copolymérisation est effectuée avec une faible fraction molaire en macromonomère.

Des essais récents de copolymérisation d'un macromonomère siloxane (Figure 52) avec un comonomère MMA ont été réalisés par la technique RAFT.<sup>139</sup> Ici encore, la proportion de macromonomère incorporée est faible ( $\approx 5\%$ ).



**Figure 52** Exemple de macromonomère siloxane utilisé en polymérisation radicalaire (Shinoda *et alii*)<sup>139</sup>

<sup>138</sup> Li, W., Huang, B. *Makromol. Chem.* **1982**, 190, 10, 2373-2380. (b) Kawakami, Y., Miki, Y., Tsuda, T., Murthy, R. A. N., Yamashita, Y. *Polym. J.* **1982**, 14, 11, 913-917.

<sup>139</sup> Shinoda, H., Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1176-1181.

### III. Phénomènes d'organisation dans les polymères

#### A. Les cristaux liquides<sup>140,141</sup>

Les phases cristal liquides (ou mésophases) correspondent à des états organisés de la matière. Elles sont caractérisées par un degré d'ordre intermédiaire entre l'état liquide isotrope (absence totale d'ordre) et l'état cristallin.

Ces phases résultent de l'auto-assemblage d'entités moléculaires présentant une forme anisotrope et/ou sous l'effet de microségrégation. Les effets de microségrégation, qui prédominent bien souvent sur les effets de forme, sont obtenus en introduisant au sein d'une même molécule différents groupes chimiquement incompatibles. Ainsi, l'association judicieuse de séquences aromatiques et aliphatiques conduit à la majeure partie des cristaux liquides rapportés dans la littérature. Notons que le terme mésogène décrit les molécules susceptibles de conduire à la formation de mésophases.

Une première classification des cristaux liquides se rapporte à la façon dont les mésophases apparaissent. On distingue alors trois groupes :

- les composés *thermotropes*, dont la succession des phases s'obtient par modification de la température ;
- les composés *lyotropes* dont le mésomorphisme résulte d'interactions entre un ou plusieurs solvants et des molécules amphiphiles, la nature de la mésophase observée dépendant des proportions relatives de soluté et de la température de l'échantillon;
- les cristaux liquides *amphotropes*, pour lesquels les deux processus peuvent être cumulés.

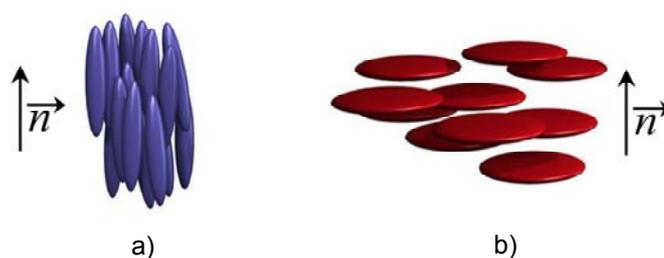
Nous allons décrire seulement les principaux types de phase obtenus à partir de cristaux liquides thermotropes, car nos polymères dendronisés ont été étudiés, en fonction de la température, uniquement en échantillons massiques.

---

<sup>140</sup> *Handbook of Liquid Crystals* (eds. Demus, D., Goodby, J. W., Gray, G. W., Spiess, H. W. and Vill, V.) Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

<sup>141</sup> *Liquid Crystals, Second Edition* (ed. Chandrasekhar, S.) University Press, Cambridge, **1992**.

Les mésophases qui ne présentent qu'un ordre orientationnel sont appelées **nématiques**. Dans ces phases, les molécules sont orientées, en moyenne, parallèlement à une direction commune (notée  $\vec{n}$ ), mais sont libres de se déplacer dans l'espace (Figure 53). Les molécules ne sont donc pas assujetties à un ordre positionnel à grande distance. Les cristaux liquides nématiques sont généralement obtenus avec des molécules rigides de forme anisotrope, soit étirées en bâtonnets, soit aplaties sous forme de disque.



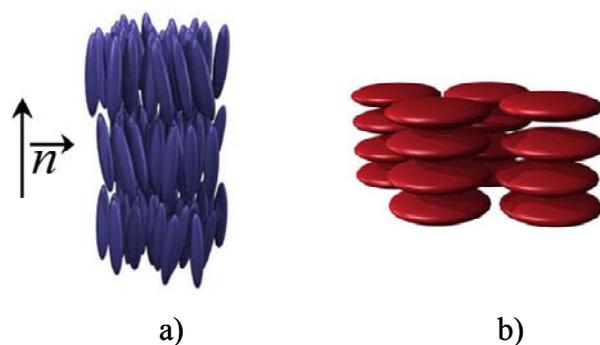
**Figure 53** Représentation schématique de la phase nématique avec des molécules en forme de bâtonnet (a) ou de disque (b).

Les mésophases qui présentent un degré d'ordre supérieur se répartissent essentiellement dans les familles des classes smectiques et des phases colonnaires.

Dans les cristaux liquides **smectiques**, les molécules sont orientées parallèlement les unes aux autres et s'auto-assemblent pour former des couches. Il existe un grand nombre de types de phases smectiques selon le degré d'organisation des molécules au sein des couches. Le plus souvent, les molécules qui conduisent à la formation de phases smectiques ont une forme de bâtonnet. Les savons<sup>142</sup> sont des exemples de systèmes smectiques (aussi bien lyotropes que thermotropes).

Dans les phases **colonnaires**, les molécules s'auto-organisent en colonnes ; le plus souvent, un réseau hexagonal est formé (Figure 54). Ces phases sont très souvent obtenues à partir de molécules ayant la forme d'un disque.

<sup>142</sup> Skoulios, A. *Ann. Phys.* **1978**, 3, 421.



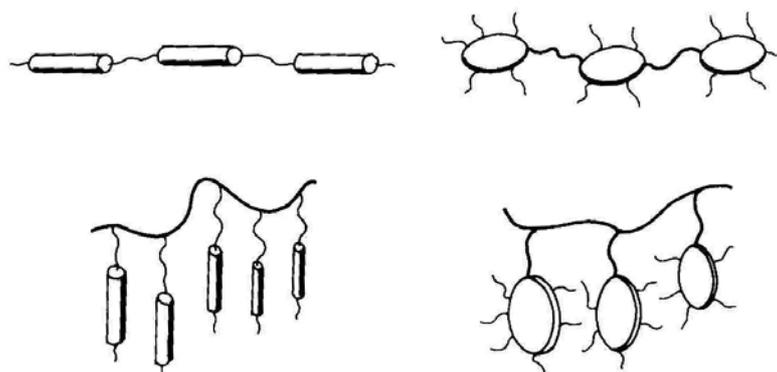
**Figure 54** : Représentation schématique d'une phase smectique (type SmA) (a) et colonnaire hexagonale (b), obtenues respectivement avec des molécules de forme de bâtonnet et de disque.

## B. Les polymères cristaux liquides<sup>141,143</sup>

Les organisations de type cristal liquide peuvent également être observées dans les systèmes macromoléculaires. Les polymères cristaux liquides sont étudiés abondamment depuis les années 1970. L'intérêt de ces matériaux est qu'ils combinent les caractéristiques propres aux polymères (propriétés mécaniques, possibilité d'avoir un état vitreux, facilité de mise en forme, etc.) avec celles des cristaux liquides (auto-assemblage des molécules, polarisabilité des molécules, possibilité d'alignement, etc.). Aujourd'hui, les applications des polymères cristaux liquides vont des matériaux à haute tenue mécanique (avec l'exemple du Kevlar) aux matériaux pour des dispositifs optiques.

Au niveau de la structure chimique, l'essentiel des travaux sur les polymères cristaux liquides consiste à associer chimiquement des mésogènes à un squelette souple de polymère classique. Cela revient en fait à associer des segments rigides aromatiques de forme anisotrope à des segments souples. Les mésogènes, qui ont le plus souvent une forme de bâtonnet ou de disque, peuvent être incorporés au sein même du squelette polymère (polymère à chaîne principale) ou être introduits comme pendentifs (polymères à chaînes latérales), comme illustré sur la Figure 55.

<sup>143</sup> *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 9* (eds. Mark, H. F., Bikales, N., Overberger, C. G., Menges, G.) Wiley, **1985**.



**Figure 55** Représentation schématique de polymères cristaux liquides

Les phénomènes d'organisation dans les polymères cristaux liquides dépendent d'un certain nombre de paramètres. Parmi les plus importants, on peut citer la forme des mésogènes (ou des parties rigides), l'architecture moléculaire, la possibilité de mouvements moléculaires des mésogènes (par la présence d'un espaceur par exemple) et la proportion relative des parties rigides par rapport aux parties souples. D'une manière très générale, si le mésogène conserve une liberté de mouvement suffisante, c'est la forme de ce mésogène qui impose le type d'organisation cristal liquide. Ainsi, que ce soit dans des polymères à chaînes principales ou latérales, des mésogènes de forme bâtonnet donneront préférentiellement des phases smectiques, alors que des mésogènes en forme de disque donneront plutôt des phases colonnaires.

Des organisations de type cristal liquide peuvent également être obtenues pour des systèmes macromoléculaires plus exotiques, c.-à-d. pour des systèmes qui ne comportent pas d'unité mésogène rigide. On peut citer par exemple les polyéthylèneimines de Fischer<sup>144</sup> ou les poly(méthacrylate)s de Percec<sup>145</sup> pour lesquels les groupes mésogènes ne comportent qu'un seul noyau aromatique. Dans les deux cas, des mésophases de type colonnaire hexagonal sont obtenues. Pour Percec l'organisation est due uniquement à des effets de microségrégation (espaceur/cœur aromatique /chaînes aliphatiques). Dans le cas de Fischer, le squelette polymère semble adopter une conformation hélicoïdale, les chaînes latérales s'organisant radialement tout autour.

<sup>144</sup> Fischer, H., Ghosh, S. S., Heiney, P. A., Maliszewskyj, N. C., Plesnivý, T., Ringsdorf, H., Seitz, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 795-798.

<sup>145</sup> Percec, V., Heck, J., Tomazos, D., Falkenberg, F., Blackwell, H., Ungar, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1993**, 1, 2799-2811.

On peut encore mentionner l'exemple de polymères porteurs uniquement de chaînes aliphatiques (notamment des poly(dialkylsiloxanes)) qui sont également capables de conduire à des organisations mésomorphes. L'auto-assemblage peut provenir d'une incompatibilité entre les chaînes latérales (organiques) et le squelette principal (inorganique),<sup>146</sup> ou même seulement d'une auto-organisation des chaînes latérales.<sup>147</sup>

### C. Les polymères dendronisés cristaux liquides

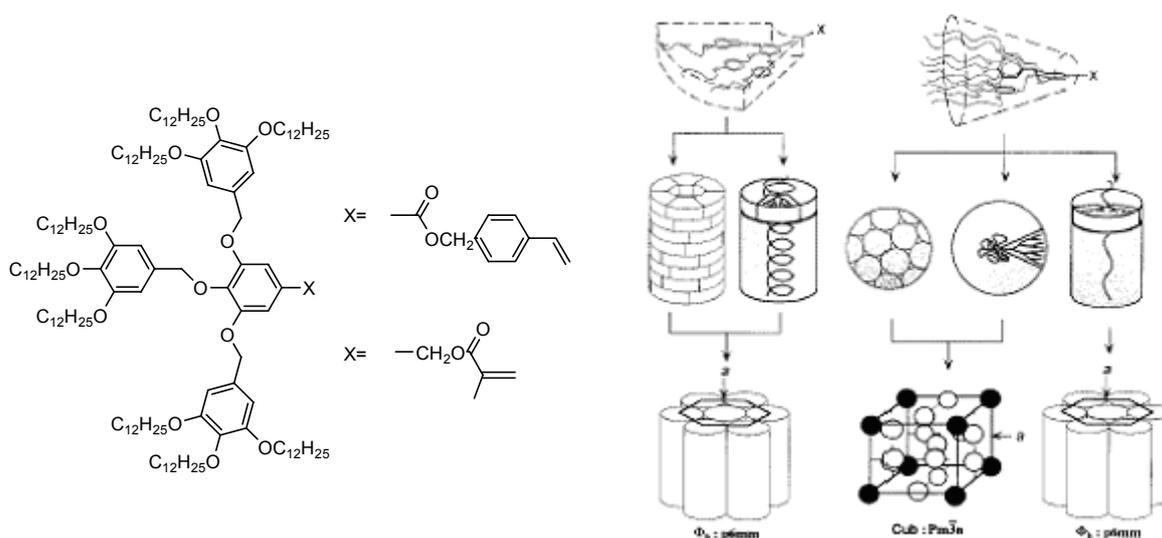
Percec est quasiment le seul auteur à avoir étudié les phénomènes d'organisation dans les polymères dendronisés.<sup>148</sup> Il a abondamment étudié les organisations supramoléculaires dans des polymères portant des dendrons constitués de parties aromatiques sur lesquelles sont greffées de longues chaînes aliphatiques. En fonction du degré de polymérisation et de la forme conique plus ou moins aplatie des dendrons, les polymères forment des nano-objets sphériques ou cylindriques qui sont capables de s'auto-assembler pour donner des organisations cristal liquides respectivement de type cubique ou colonnaire hexagonale. Pour des dendrons de 2<sup>ème</sup> génération comme ceux présentés sur la Figure 56, le passage de la sphère au cylindre est obtenu pour un degré de polymérisation de 15 (monomère méthacrylate) ou de 20 (monomère styrène). Ce résultat montre que lorsque le dendron est légèrement plus éloigné du squelette polymère, il faut plus d'unités dendritiques pour « remplir » une sphère et par conséquent, le passage sphère-cylindre s'effectue à des degrés de polymérisation plus élevés. Que ce soit pour la sphère ou le cylindre, la chaîne polymère est toujours localisée au cœur de l'objet (au centre pour la sphère et au milieu pour le cylindre) ; elle est enrobée par les parties aromatiques des dendrons et l'ensemble est totalement enveloppé par les chaînes aliphatiques. La formation de ces nano-objets (ainsi que leur auto-assemblage) est due à la forme des dendrons, mais surtout aux phénomènes de microségrégation entre les parties aromatiques et aliphatiques. En effet, les monomères dendritiques, avant même d'être polymérisés, s'auto-organisent pour donner les mêmes organisations que dans les polymères. La chaîne polymère ne semble apporter qu'une légère stabilisation en température de la phase cristal liquide.

---

<sup>146</sup> Out, G. J. J., Turetskii, A. A., Möller, M., Oelfin, D. *Macromolecules* **1994**, 27, 3310-3338.

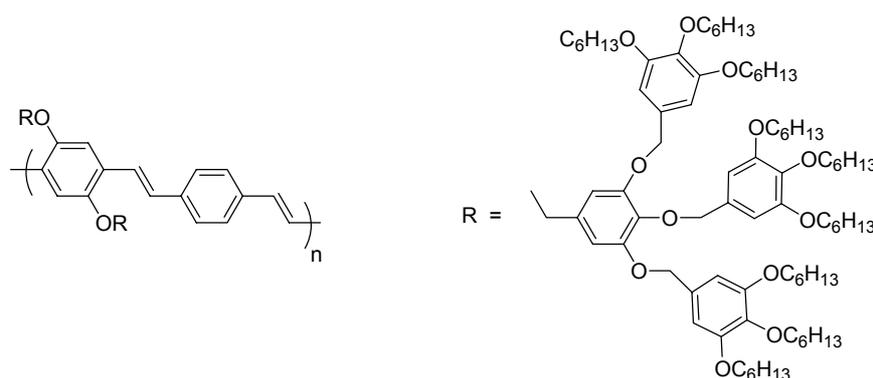
<sup>147</sup> Weber, P., Guillon, D., Skoulios, A., Müller, R. D. *J. Phys. Fr* **1989**, 50, 793.

<sup>148</sup> (a) Percec, V., Ahn, C. H., Barboiu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12978-12979. (b) Percec, V., Ahn, C. H., Ungar, G., Yeardley, D. J. P., Möller, M., Sheiko, S. S. *Nature* **1998**, 391, 161-164.



**Figure 56** Exemple de monomères dendronisés s’auto-assemblant en objets sphériques ou cylindriques et conduisant respectivement à la formation de phase cristal liquide cubique ou colonnaire (Percec *et alii*)<sup>148</sup>

Concernant les phénomènes d’organisation dans les polymères dendronisés, on peut encore mentionner les travaux de Bao<sup>149</sup> qui a décrit des poly(phénylènevinylène)s porteurs de dendrons de Fréchet de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération terminés par des chaînes hexyles (Figure 57). Selon cet auteur, une phase cristal liquide de type nématique serait obtenue ; remarquons cependant qu’une distance caractéristique équivalente est obtenue pour les polymères de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> génération, ce qui est surprenant.



**Figure 57** Poly(phénylènevinylène) de génération 2 donnant une phase cristal liquide nématique

<sup>149</sup> Bao, Z., Amundson, K. R., Lovinger, A. J. *Macromolecules* **1998**, 31, 8647-8689.

## D. Les copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs segments distincts de nature chimique différente. De part leur nature même, ils sont organisés à l'échelle de la macromolécule.<sup>150</sup>

La thermodynamique est l'élément moteur de cette organisation. La caractéristique essentielle de cette famille de substances réside dans le fait que leurs séquences, chimiquement différentes, donc incompatibles, se repoussent et se séparent spontanément. Réunies cependant au sein d'une même molécule par des liaisons covalentes, celles-ci ne conduisent pas à une démixtion véritable, avec apparition de phases macroscopiques, mais demeurent au voisinage immédiat les unes des autres, en se disposant tout simplement de part et d'autre des interfaces qui délimitent les microdomaines de ségrégation. Ces derniers ont donc la dimension des chaînes macromoléculaires. Les copolymères à blocs sont, en somme, doués du caractère amphipathique et se comportent d'une manière identique aux savons. Il est remarquable que cette similitude aille jusqu'à l'obtention de phases colloïdales bien organisées, apparentées aux cristaux liquides lyotropes, dans lesquelles les microdomaines sont juxtaposés périodiquement et disposés symétriquement les uns par rapport aux autres.

Il existe principalement quatre types de structures pour l'organisation des copolymères à blocs : lamellaire, sphérique, cylindrique directe et cylindrique inverse. En fonction de la longueur relative des blocs du copolymère, mais aussi de la teneur en solvant dans le système, il est possible d'observer l'une ou l'autre de ces phases. Ces organisations, décrites dès le début des années 1970, concernent principalement des copolymères diblocs. De nombreux travaux ont ensuite été effectués sur des copolymères triblocs, et ont révélé des structures encore plus complexes.<sup>151,152</sup> De profondes investigations, tant expérimentales que théoriques, ont permis par exemple de révéler la configuration exacte (en pont ou en boucle) du bloc central dans des copolymères poly(styrène-*bloc*-isoprène-*bloc*-styrène).<sup>153</sup>

---

<sup>150</sup> (a) Skoulios, A. dans *Block and Graft Polymers* (Eds. Burke, J. J., Weiss, V.) Syracuse University Press, Syracuse, New York **1973**. (b) Skoulios, A. dans *Advances in Liquid Crystals* (Ed. Brown, G. H.) Academic Press, New York **1975**, Vol. 1, p. 169. (c) Skoulios, A. *Informations Chimie* n°120, **1973**.

<sup>151</sup> Lazzari, M., Lopez-Quintela, M. A. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1583-1594.

<sup>152</sup> (a) Breiner, U., Krappe, U., Abetz, V., Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 4, 1051-1083. (b) Breiner, U., Krappe, U., Stadler, R. *Macromol. Rapid. Commun.* **1996**, 17, 8, 567-575. (c) Birshtein, T. M., Zhulina, E. B., Polotsky, A. A., Abetz, V., Stadler, R. *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 151-160.

<sup>153</sup> (a) Nie, Z., Su, Z., Sun, Z., Shi, T., An, L. *Macromol. Theory Simul.* **2005**, 14, 463-473. (b) Watanabe, H. *Macromolecules* **1995**, 28, 5006-5011.



## **Chapitre 3**

### Polymérisation anionique de monomères dendronisés



La première partie de notre travail de synthèse a porté sur la préparation et la purification des monomères dendronisés G1<sub>bis</sub> et G1<sub>tris</sub>, puis sur quelques essais de polymérisation radicalaire. Nous décrivons ensuite la procédure expérimentale utilisée en polymérisation anionique et les méthodes employées pour la détermination des masses molaires.

La partie la plus importante de ce chapitre est consacrée aux essais de polymérisation anionique. Les travaux de polymérisation ont été conduits avec l'objectif de contrôler le processus de polymérisation et d'obtenir des polymères de caractéristiques parfaitement définis. Ils ont été menés également dans le but de préciser les meilleures conditions réactionnelles pouvant conduire à des polymères de grande masse molaire et de faible polymolécularité. Pour ce faire, nous avons modifié différents paramètres tels que la nature du solvant, la température, la nature de l'initiateur, la durée de polymérisation. Dans cette partie, nous discuterons donc de l'influence des conditions de polymérisation, nous comparerons les monomères G1<sub>bis</sub> et G1<sub>tris</sub> dans leur aptitude à polymériser et nous traiterons des problèmes rencontrés lors de la polymérisation ainsi que des modifications que nous avons apportées pour tenter de les résoudre.

Enfin, la dernière partie a trait à la caractérisation des polymères dendronisés multiallyliques, par différentes techniques.

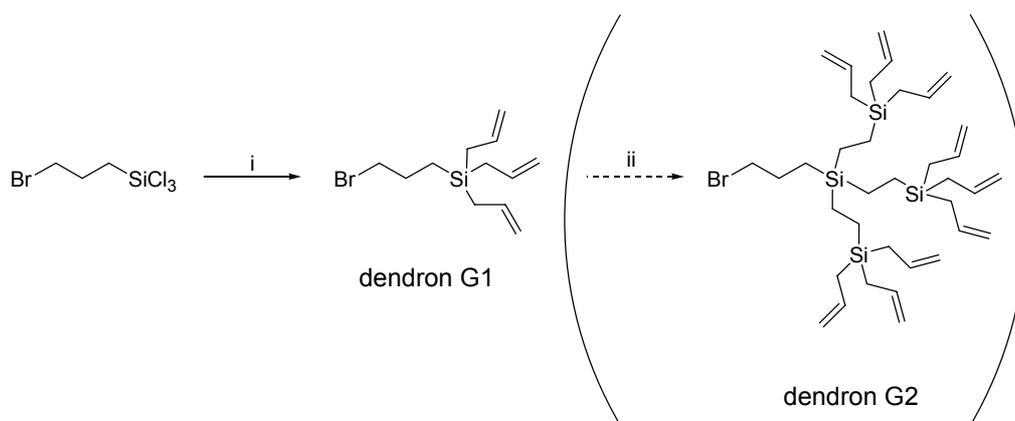
## I. Synthèse des monomères

La synthèse des monomères s'effectue en plusieurs étapes. Elle nécessite au préalable la synthèse des dendrons. Nous avons suivi la procédure décrite par les équipes de van Leeuwen et Ahmad<sup>154</sup>: la synthèse consiste en l'alkylation du 3-bromopropyltrichlorosilane par le bromure d'allylmagnésium (Figure 58). Remarquons qu'on a la possibilité d'accroître la génération du dendron en utilisant la même séquence réactionnelle : hydrosilylation/alkylation, à partir des réactifs trichlorosilane et bromure d'allylmagnésium. Dans notre cas, nous n'avons pas synthétisés de tels dendrons, car ces dendrons, même de

---

<sup>154</sup> (a) van Heerbeek, R., Reek, J. N. H., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7127-7130. (b) Ahmad, I., Falk-Pedersen, M. L., Undheim, K. *J. Organomet. Chem* **2001**, 625, 160-172.

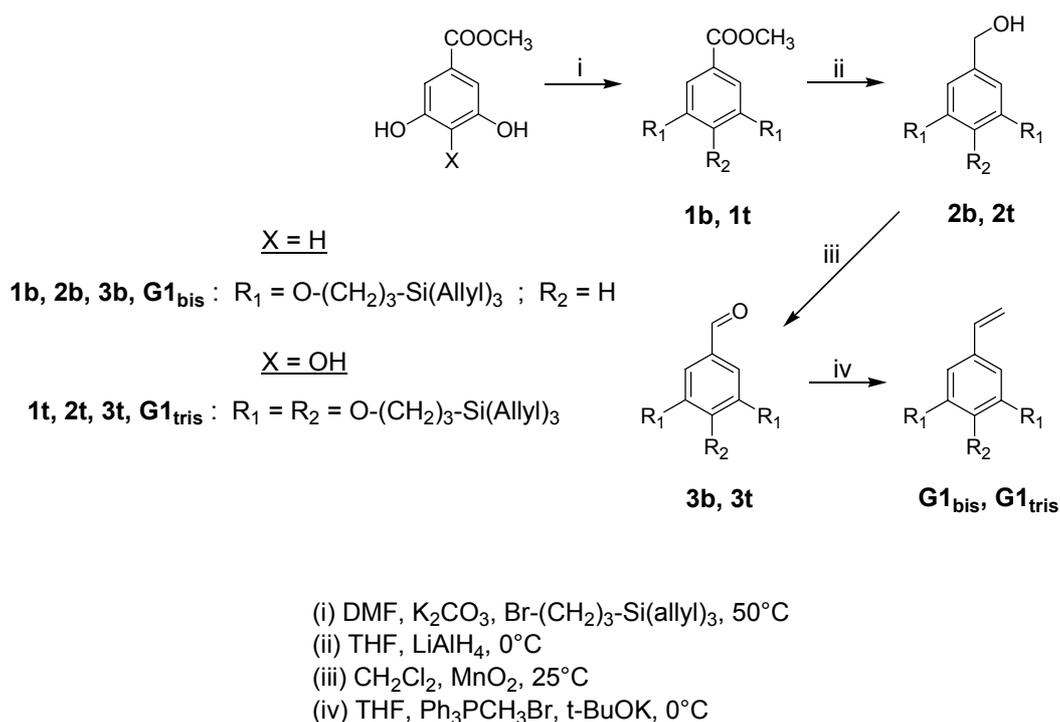
2<sup>ème</sup> génération, conduisent à des monomères G2<sub>bis</sub> ou G2<sub>tris</sub> beaucoup trop encombrés stériquement pour pouvoir être polymérisés.



(i) allylMgBr, Et<sub>2</sub>O, 40°C ; (ii) HSiCl<sub>3</sub>, [Pt], toluène, puis allylMgBr, Et<sub>2</sub>O, 40°C

**Figure 58** Synthèse du dendron carbosilane G1 utilisé dans ce travail

Ces dendrons G1 sont ensuite incorporés au 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle ou au 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle, dans le but de préparer respectivement le monomère G1<sub>bis</sub> et G1<sub>tris</sub>. Le styrène dendronisé correspondant est ensuite obtenu par transformation en plusieurs étapes de la fonction ester en fonction vinyloxy. La synthèse des monomères est décrite sur la Figure 59, les modes opératoires détaillés et les caractérisations sont présentés en **Annexe 1**.



**Figure 59** Synthèse des monomères  $\text{G1}_{\text{bis}}$  et  $\text{G1}_{\text{tris}}$

Une attention toute particulière a été portée à la **purification** des monomères synthétisés. En effet, la technique de polymérisation anionique requiert une absence totale d'impuretés protiques dans le système. Généralement, les monomères utilisés en polymérisation anionique sont purifiés par distillation, en présence d'un desséchant. Dans notre cas, les deux monomères  $\text{G1}_{\text{bis}}$  et  $\text{G1}_{\text{tris}}$  ne peuvent pas être distillés dans les conditions matérielles du laboratoire. Il est également impossible d'effectuer une purification par recristallisation car les monomères se présentent sous forme d'une huile visqueuse à température ambiante. La purification de ces deux monomères s'effectue donc de la manière suivante :

- Après la dernière étape de synthèse (réaction de Wittig), deux chromatographies sur silice successives sont effectuées dans un mélange de solvants  $\text{Et}_2\text{O}$ -cyclohexane de grande qualité. Les monomères sont ensuite stockés au congélateur.
- Juste avant la polymérisation, une procédure de lyophilisation (« freeze-drying ») est effectuée : après avoir mis le monomère en solution dans le benzène, le système est gelé puis branché sur une pompe à vide jusqu'à sublimation totale du benzène. Cette

procédure est reproduite trois fois de suite. Le monomère est alors solubilisé sous atmosphère d'argon dans le solvant utilisé pour la polymérisation.

## II. Essais de polymérisation radicalaire

Il est bien connu que les doubles liaisons C=C des oléfines, et par conséquent celles des groupes allyles,<sup>155</sup> sont sensibles aux espèces radicalaires. Des réactions de transfert sont hautement envisageables lors de la polymérisation radicalaire de monomères porteurs de chaînes oléfiniques. C'est pour cette raison que même les nouvelles méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée ont été peu étudiées jusqu'à présent sur ce type de monomères. Ainsi, très récemment, l'ATRP appliquée à l'allylméthacrylate (AMA) a montré ses limites<sup>156</sup> : les réactions de transfert apparaissent en effet à mesure que le taux de conversion augmente, conduisant à une augmentation de la polymolécularité des polymères correspondants.

Afin d'estimer l'étendue des réactions secondaires sur nos monomères multiallyliques, nous avons entrepris quelques essais de polymérisation radicalaire classique sur le monomère bi-dendronisé G1<sub>bis</sub>, sur des durées de réaction différentes. Les polymérisations ont été effectuées dans des tubes scellés, après 4-5 dégazages sur la rampe à vide, avec les conditions décrites sur la Figure 60. Les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau 3, et les chromatogrammes SEC apparaissent sur la Figure 61.

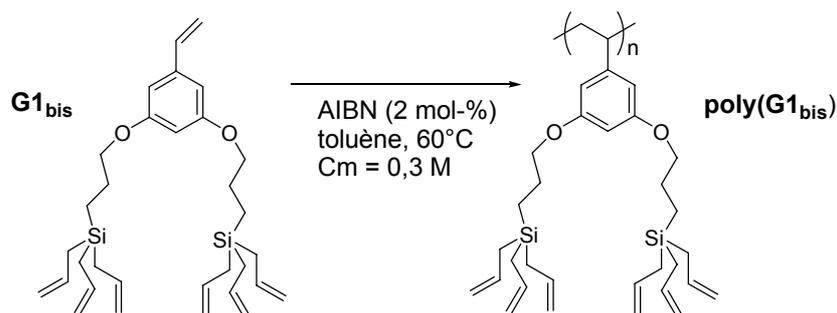


Figure 60 Polymérisation radicalaire du monomère G1<sub>bis</sub>

<sup>155</sup> (a) Saigo, K., Ohnishi, Y., Suzuki, M., Gokan, H. *J. Vac. Sci. Technol.* **1985**, B, 3, (1), 331-334.

(b) Matsumoto, A., Asai, S., Aota, H. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2735-2741. (c) Matsumoto, A., Aota, H. *Designed Monomers Polymers* **2004**, 7, 6, 687-699.

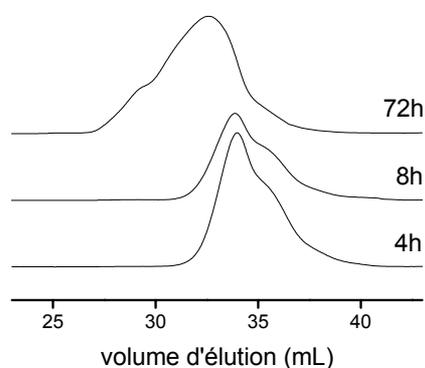
<sup>156</sup> Paris, R., De La Fuente, J. L. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2005**, 43, 6247-6261.

entrée	durée (h)	conversion (%)	$\overline{M}_w (\times 10^{-3})^a$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n^b$
1	4	14	11	2,1
2	8	31	108	2,5
3	72	76	950	4,3

(a) mesuré par MALLS

(b) mesuré par SEC (calibration PS)

**Tableau 3** Résultats de polymérisation radicalaire du monomère G1<sub>bis</sub> (la méthode de détermination des masses molaires est détaillée dans la partie II/C ci-après)



**Figure 61** Chromatogrammes SEC des trois essais de polymérisation radicalaire du monomère G1<sub>bis</sub> en fonction du temps

Les polymères obtenus à l'issue de ces expériences sont solubles dans les solvants organiques usuels tels que le THF, le chloroforme ou le toluène. Cependant, et comme on pouvait le suspecter, des réactions secondaires accompagnent la réaction de polymérisation, comme en témoigne la distribution non monomodale des courbes SEC, et ce même pour des faibles taux de conversion (entrées **1** et **2**). Ces résultats confirment que la polymérisation radicalaire n'est pas une technique adaptée à nos monomères dendritiques à terminaison allylique.

### III. Procédure expérimentale de la polymérisation anionique

#### A. Modification apportées dans la procédure expérimentale

A cause de son extrême sensibilité à l'air ambiant (humidité, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), la polymérisation anionique requiert l'utilisation d'appareillages spécifiques et de techniques appropriées pour éviter la désactivation des centres actifs. Il est possible de réaliser la polymérisation anionique soit sous vide poussé, soit sous atmosphère inerte. Dans notre cas, les conditions matérielles du laboratoire nous ont imposé le choix de l'atmosphère inerte. Nous avons donc effectué nos polymérisations anioniques sous une légère surpression d'argon.

Nous avons effectué de nombreux essais de polymérisation, essentiellement avec le monomère G1<sub>bis</sub>, en milieu polaire et apolaire. Lors de ces essais, de nombreuses modifications ont été effectuées et testées, que ce soit au niveau du montage, de l'ordre d'introduction des réactifs ou encore au niveau des conditions de réactions.

Concernant le montage, nous avons au départ testé l'introduction de la solution d'amorceur par une microburette (graduée au 0,05 mL) connectée au réacteur et pouvant être remplie sous argon par une canule de transfert. Ce dispositif a finalement été abandonné au profit d'un ajout par seringue, plus pratique et qui évite la connexion au réacteur d'un ensemble de verrerie, source de fuite possible. Le montage finalement retenu est illustré sur la Figure 62.

L'ordre d'introduction des réactifs a également été testé, nous avons notamment fait des essais d'introduction de l'amorceur avant et après l'ajout du monomère. Nous avons finalement préféré l'ajout de l'amorceur avant le monomère, qui permettait de bien neutraliser les impuretés du système avant d'introduire le monomère.

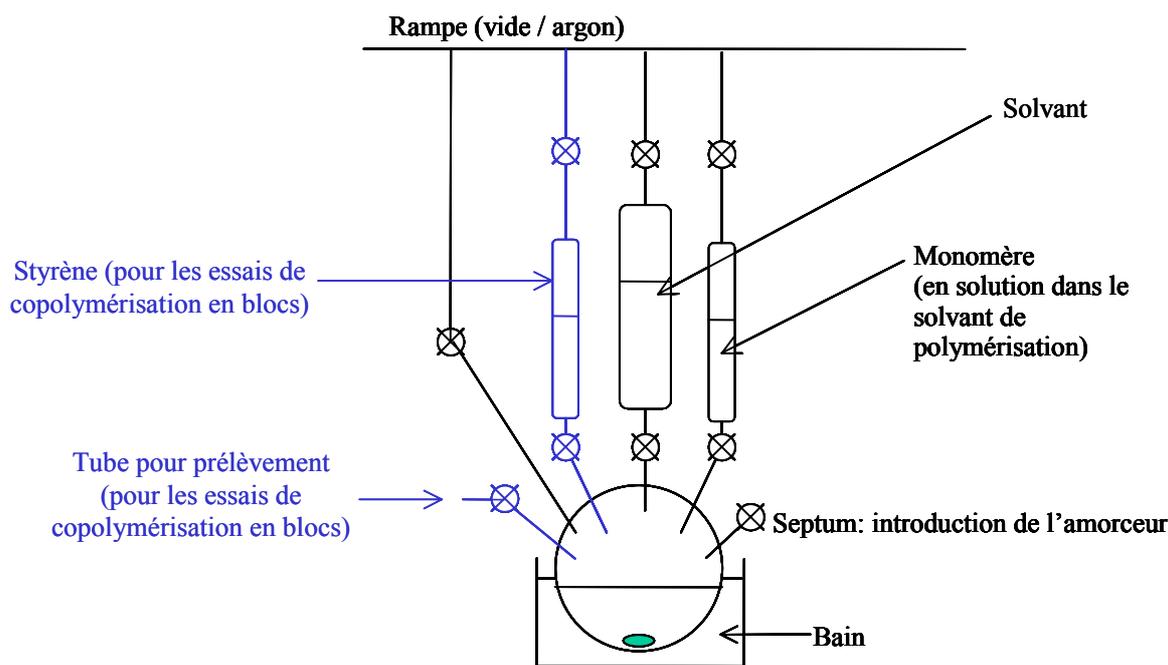
En ce qui concerne les conditions de réactions, nous avons effectué de très nombreux essais. Nous avons en particulier testé la nature du solvant apolaire (benzène), polaire (THF, DME), la nature de l'amorceur (*sec*-BuLi, K-Naph, Li-Naph), la température (-95°C, -78°C, -60°C, -50°C en milieu polaire, et température ambiante en milieu apolaire), le temps de

réaction (de 15 à 600 minutes). Nous avons également testé la neutralisation des impuretés protiques par l'ajout d'un amorceur « doux » (du dibutylmagnésium :  $\text{Bu}_2\text{Mg}$ ), avant l'ajout de l'amorceur de polymérisation, pour la polymérisation en milieu THF. L'influence de ces modifications est discutée dans la partie 'résultats' en section IV de ce chapitre 3.

## B. Montage et mode opératoire retenus

### 1. Montage

Les essais préliminaires de polymérisation anionique nous ont conduit à retenir un montage ainsi qu'un mode opératoire type. Le montage est schématiquement représenté ci-dessous (Figure 62).



**Figure 62** Schéma du montage de polymérisation (et copolymérisation en blocs)

Le solvant est contenu dans une burette sous argon ; le monomère est placé dans l'ampoule d'ajout et mis en solution dans quelques millilitres de ce même solvant, de sorte que la concentration de cette solution soit d'environ  $0,5 \text{ g.mL}^{-1}$ .

## 2. Solvants

Le benzène est distillé une première fois sur sodium, puis une seconde fois sur polystyryllithium. Le THF et le DME sont distillés deux fois sur sodium-benzophénone.

## 3. Amorceurs

L'amorceur *sec*-BuLi est préparé par dilution dans l'hexane d'une solution commerciale de *sec*-BuLi. Les amorceurs K-Naph ou Li-Naph sont préparés par réaction de potassium ou de lithium fraîchement découpés avec du naphthalène (excès de 1,1 eq) dans du THF à 25°C pendant quelques heures. La concentration des amorceurs (de l'ordre de 0,2 à 0,3 mol.L<sup>-1</sup>) est déterminée par un dosage à l'acétanilide, dans le DMSO pour le *sec*-BuLi, et dans le THF pour le K-Naph ou le Li-Naph.

## 4. Mode opératoire

Avant la polymérisation, le montage est flambé sous vide et purgé d'argon plusieurs fois de suite. Les différents essais de polymérisation et les modifications que nous avons apportées au début de ce travail ont conduit à retenir la procédure de polymérisation suivante :

- le volume de solvant désiré est introduit dans le ballon réactionnel, de sorte que la concentration finale en polymère soit de l'ordre de 10 % massique ;
- les dernières impuretés protiques du système (solvant + verrerie) sont neutralisées par quelques gouttes de solution d'amorceur jusqu'à l'apparition de la couleur caractéristique de l'amorceur ;
- la température du bain est ajustée à la valeur souhaitée ;
- la quantité souhaitée d'amorceur et la solution de monomère sont alors introduits rapidement, dans cet ordre, dans le ballon réactionnel. Le milieu réactionnel devient alors rouge ou orange (en fonction de la nature du contre-ion, K<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>) ;

- la réaction est terminée par ajout de 1 mL de méthanol (préalablement dégazé), ce qui conduit à une décoloration du milieu réactionnel.

## 5. Isolement du polymère

La récupération du polymère par précipitation dans le méthanol n'est pas la méthode adaptée dans notre cas, car celui-ci a une consistance huileuse, et est donc très difficilement récupérable. La procédure que nous avons choisie pour isoler le polymère est donc la suivante : le milieu réactionnel est concentré par évaporation, et le résidu est passé au travers d'une colonne remplie de gel d'exclusion stérique (gel BioBeads SX1 de BioRad, domaine de séparation de masse entre 600 et 14000 g.mol<sup>-1</sup>), éluée par du THF. Cette méthode nous permet d'isoler efficacement le polymère de la fraction de monomère qui n'a éventuellement pas réagi. Le polymère (ayant la consistance d'un liquide très visqueux) est alors séché à l'étuve à vide à 50°C pendant une nuit.

## C. Détermination des masses molaires

Nous avons effectué l'analyse des masses molaires de nos polymères à l'Institut Charles Sadron (ICS) de Strasbourg. L'équipement est constitué d'un chromatographe d'exclusion stérique (détecteurs réfractométrique et UV) couplé à un détecteur de diffusion de la lumière (MALLS).

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique qui permet de séparer les polymères en fonction de leur volume hydrodynamique. Comme toute méthode de chromatographie, elle requiert une calibration pour convertir les données expérimentales en données absolues. Un étalonnage préalable avec des échantillons de polymère de taille connue (« standards ») permet de relier le volume d'élution au poids moléculaire. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1-II/C, la pertinence des valeurs données par cette méthode suppose que la structure des polymères injectés soit très similaire à celle de la référence utilisée pour la calibration (habituellement du polystyrène). Dans notre cas, la masse molaire  $\overline{M}_n$  donnée uniquement par SEC sera une valeur imprécise, du fait d'une grande différence entre la structure chimique de nos polymères et celle du polystyrène.

La SEC classique à simple détection de concentration (indice de réfraction et UV) ne permet pas la détermination du poids moléculaire absolu. Il est donc primordial de disposer d'une autre méthode de détermination des masses molaires. La technique de diffusion de la lumière offre la possibilité de calculer la masse molaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$  d'un polymère de manière **absolue**, sans la nécessité de recourir à une calibration du volume de rétention. Le détecteur MALLS offre cette possibilité. Le principe de cette méthode est que l'intensité de la lumière diffusée ( $I_d$ ) est proportionnelle à la masse du composé, mais aussi au paramètre  $dn/dc$  (variation de l'indice de réfraction avec la concentration), selon la formule :

$$I_d = K \times C \times (dn/dc)^2 \times M$$

où  $K$  est une constante d'appareillage et  $C$  la concentration.

Ainsi, si on connaît la valeur  $dn/dc$  du polymère, il est possible d'accéder à sa masse molaire. Comme  $dn/dc$  est fonction de la longueur d'onde, il est nécessaire de le déterminer à la même longueur d'onde que celle utilisée par le détecteur MALLS.

Nous avons effectué cette mesure à l'Institut Charles Sadron, sur un banc optique, pour un polymère bi-dendronisé poly(G1<sub>bis</sub>). Nous avons trouvé la valeur  $dn/dc = 0,139 \text{ mL.g}^{-1}$ . Les masses molaires MALLS de tous les polymères poly(G1<sub>bis</sub>) préparés ont donc été calculées à partir de cette valeur. Notons que nous avons fait l'hypothèse que le  $dn/dc$  est indépendant de la masse du polymère. Nous n'avons pas fait la mesure pour les polymères tri-dendronisés poly(G1<sub>tris</sub>) ; le détecteur MALLS permet en effet de recalculer le  $dn/dc$  du polymère injecté, à partir de la concentration de la solution injectée, et avec l'hypothèse que tout le polymère injecté ressort bien de la colonne.

Dans ce manuscrit, nous donnerons donc deux valeurs de masses molaires :

- $\overline{M}_n$  (SEC) (calibration PS) ;
- $\overline{M}_n$  (MALLS), calculée selon :  $\overline{M}_n(MALLS) = \frac{\overline{M}_w(MALLS)}{\overline{M}_w/\overline{M}_n(SEC)}$

Le degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  sera calculé d'après la formule :  $\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n(MALLS)}{M_0}$  ;

$M_0$  étant la masse molaire du monomère.

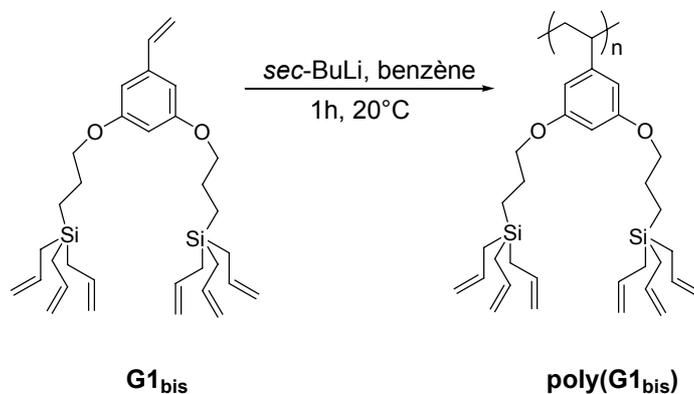
## IV. Etude de la polymérisation anionique de monomères dendronisés

Il est bien connu que la polymérisation anionique du styrène peut être effectuée en solvant polaire, comme le THF, à basse température, ou bien en solvant apolaire, comme le benzène ou le toluène, à température ambiante. Comme nos monomères ont une unité polymérisable de type « styrène », il est normal d'envisager la polymérisation anionique dans ces mêmes conditions.

Nous présentons dans un premier temps les résultats de polymérisations anioniques menées en milieu apolaire ; nous décrivons ensuite les polymérisations en milieu polaire.

### A. Polymérisation en solvant apolaire

Nous avons effectué deux essais de polymérisation en milieu apolaire sur le monomère bi-dendronisé G1<sub>bis</sub>.



Nous avons utilisé le benzène comme solvant et le *sec*-BuLi comme amorceur. La polymérisation a été effectuée à température ambiante, pendant une durée d'une heure, ce qui constitue les conditions usuelles de polymérisation anionique du styrène en solvant apolaire. Les résultats figurent dans le Tableau 4.

Le premier essai (entrée 4) a été effectué selon la procédure décrite dans la partie III/B. Pour le second essai (entrée 5), l'ordre d'addition des réactifs a été inversé : la solution d'amorceur a été ajoutée en dernier, c.-à-d. après la solution de monomère. Cette seconde

procédure est en général moins employée, à cause du temps nécessaire à l'écoulement de la solution d'amorceur dans le milieu réactionnel (la polymérisation peut débuter alors que la totalité de l'amorceur n'a pas été ajoutée) ; cependant, cette procédure est parfois employée pour la polymérisation anionique du styrène en milieu apolaire : la propagation est dans ce cas suffisamment lente pour permettre l'addition de l'amorceur en dernier.

Entrée	Amorceur (mmol)	[M]/[I]	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (SEC)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
4	<i>sec</i> -BuLi 0,22	16	60	4300	9000	1,13
5	<i>sec</i> -BuLi 0,21	18	56	5600	8800	1,26

**Tableau 4** Résultats de la polymérisation anionique du monomère G1<sub>bis</sub> dans le benzène

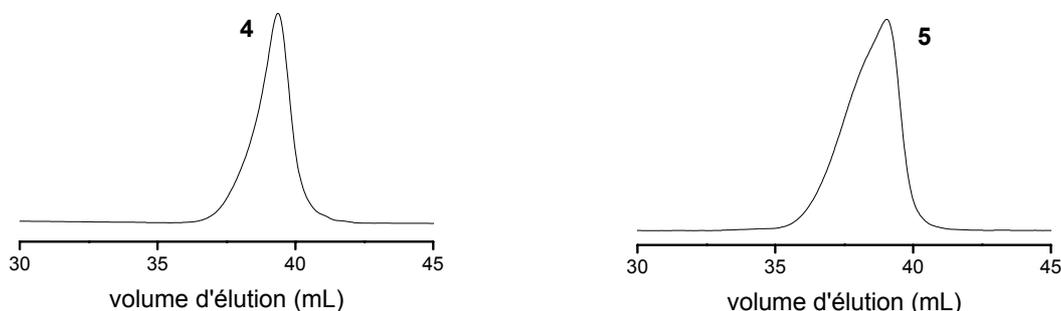
Rappelons que nous avons observé une couleur orange dès que la solution de *sec*-BuLi a été mélangée à la solution de monomère G1<sub>bis</sub>. Cette couleur est due à la délocalisation électronique sur l'ensemble du cycle aromatique.

Le premier résultat important de ces deux essais de polymérisation est que l'on a bien formation de polymères solubles (dans tous les solvants organiques usuels : THF, acétone, chloroforme, etc.).

L'analyse des données montre tout d'abord que le rendement de la polymérisation n'est pas quantitatif : il n'est que de 60 % environ au bout d'une heure. Cette durée, largement suffisante pour la polymérisation anionique du styrène, fait apparaître clairement une vitesse de polymérisation moins élevée pour notre monomère. Ce premier résultat laisse entrevoir une vitesse de polymérisation particulièrement lente que l'on peut facilement attribuer aux effets stériques du fait de la présence des dendrons volumineux.

Pour ces deux essais, nous constatons que la distribution des masses, visible sur les chromatogrammes SEC (Figure 63), n'est pas monomodale. Bien que les indices de polymolécularité soient faibles, l'épaule au niveau des grandes masses est décelable. Il y a donc très probablement des réactions de transfert associées à la réaction de polymérisation. Aussi faibles soient elles, ces réactions de transfert doivent très vraisemblablement intervenir

au niveau des doubles liaisons allyliques qui sont présentes en grand nombre sur le motif momomère.



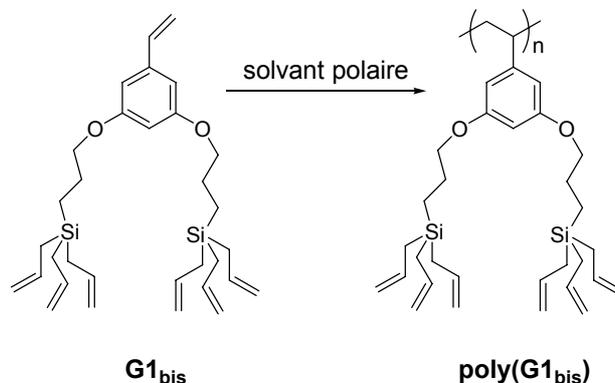
**Figure 63** Chromatogrammes SEC des polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)4** et **poly(G1<sub>bis</sub>)4** préparés en solvant apolaire

La présence de l'épaulement vers les grandes masses sur les courbes SEC laisse envisager une réaction d'addition nucléophile du carbanion sur le groupe allyle, plutôt qu'un arrachement de proton. Ainsi, il semble que certaines chaînes en croissance attaquent le groupe allyle d'une autre chaîne polymère, conduisant à des chaînes de masse double.

Précisons que le nombre de ces réactions secondaires dans le benzène demeure **très faible**, comme en témoigne la faible polymolécularité de nos polymères. Cependant il semble judicieux de tester la polymérisation de notre monomère en solvant polaire, pour vérifier si la polymérisation peut s'effectuer plus rapidement et sans réaction secondaire. Nous allons donc maintenant présenter les résultats de polymérisation anionique de nos monomères en milieu polaire.

## B. Polymérisation en solvant polaire

### 1. Polymérisation du monomère bi-dendronisé $G1_{bis}$



Nous avons entrepris plusieurs essais de polymérisation anionique en solvant polaire, en variant plusieurs paramètres comme le solvant (THF ou DME), la température (de  $-95^{\circ}\text{C}$  à  $-50^{\circ}\text{C}$ ), la durée (de 30 min à 600 min), le ratio [monomère]/[amorceur], ou encore la nature de l'amorceur (*sec*-BuLi, K-Naph ou Li-Naph). Les résultats figurent dans le Tableau 5.

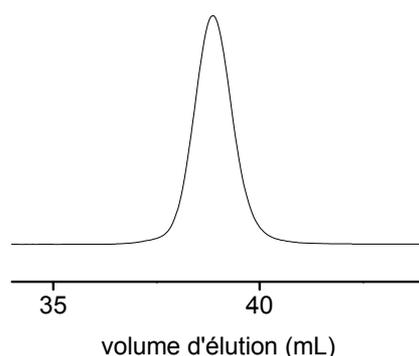
Pour tous ces essais, un changement de couleur survient lorsque la solution de monomère est additionnée à la solution d'amorceur. Quand l'amorceur K-Naph ou Li-Naph est utilisé, la couleur du mélange passe du vert-noir au rouge intense ; dans le cas du *sec*-Buli, la couleur passe du jaune très pâle à l'orange intense. Comme pour la polymérisation en solvant apolaire, la réaction d'amorçage semble avoir lieu : l'amorceur s'additionne sur la double liaison du monomère  $G1_{bis}$  pour donner le carbanion  $G1_{bis}^{-}$ .

Pour tous ces essais de polymérisation, il y a formation de polymères solubles (dans tous les solvants organiques usuels : THF, acétone, chloroforme, etc.). De plus, contrairement aux conditions précédentes (solvant apolaire), nous avons cette fois des rendements quantitatifs et des distributions monomodales étroites (Figure 64). Ceci témoigne d'un amorçage rapide et d'une propagation uniforme.

Entrée	Amorceur	[G1 <sub>bis</sub> ]/[I]	T (°C)	Durée (min)	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (SEC)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{DP}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
6	<i>sec</i> -BuLi 0,50	6	-78	30	100	3600	5100	10	1,04
7	<i>sec</i> -BuLi 0,49	6	-78	30	100	3600	5700	11	1,06
8	K-Naph 0,76	8	-78	30	100	4100	5900	11	1,07
9	<i>sec</i> -BuLi 0,30	7	-78	30	100	4100	6300	12	1,05
10	<i>sec</i> -BuLi 0,26	9	-78	60	100	5000	7900	15	1,11
11	K-Naph 0,72	8	-78	120	100	4200	5800	11	1,17
12	<i>sec</i> -BuLi 0,29	5	-78	600	100	3200	4200	8	1,06
13	K-Naph 0,32	16	-78	30	77	8300	17400	33	1,18
14	K-Naph 0,23	15	-78	60	78	9500	17000	33	1,34
15	K-Naph 0,26	21	-78	60	60	9900	17200	33	1,33
16	<i>sec</i> -BuLi 0,20	11	-78	30	75	5600	9800	19	1,16
17	<i>sec</i> -BuLi 0,16	18	-78	30	56	8000	14400	28	1,41
18	K-Naph 0,57	14	-95	30	85	7700	13200	25	1,11
19	K-Naph 0,32	12	-95	30	78	7500	13300	25	1,20
20	K-Naph 0,32	10	-95	60	83	7000	13400	26	1,12
21	K-Naph 0,28	10	-95	120	74	7800	13500	26	1,17
22	K-Naph 0,27	15	-95	120	71	8100	14200	27	1,22
23	K-Naph 0,23	17	-60	60	60	11000	20900	40	1,32
24	Li-Naph 0,23	27	-95	30	20	10800	20400	39	1,50
25 <sup>a</sup>	K-Naph 0,37	20	-50	30	100	8700	17200	33	1,55

<sup>a</sup> solvant : DME

**Tableau 5** Résultats de polymérisation anionique du monomère G1<sub>bis</sub> en solvant polaire



**Figure 64** Chromatogramme SEC du **poly(G1<sub>bis</sub>)8** obtenu en milieu polaire

Il apparaît donc clairement que l'emploi de conditions polaires est plus favorable. Le monomère G1<sub>bis</sub>, malgré sa multifonctionnalité (6 groupes allyles), semble « supporter » davantage les conditions de la polymérisation anionique en milieu polaire qu'en milieu apolaire.

#### a. Analyse des premiers résultats

L'analyse des premiers résultats semble montrer l'existence de deux « régimes de polymérisation » : un régime pour les faibles degrés de polymérisation et un régime pour les degrés de polymérisation plus importants.

Lorsque des degrés de polymérisation faibles sont visés ( $\overline{DP}_n < 15$ ), le rendement de la polymérisation est quantitatif sur un temps court (inférieur à 30 min), la polymolécularité est faible ( $I_p < 1,1$ ) (entrées 6 à 12 du Tableau 5). La polymérisation semble se dérouler sans réaction de transfert ni de terminaison. Notons que ces essais ont tous été réalisés avec l'emploi des conditions classiques de polymérisation anionique d'un dérivé styrénique en milieu polaire (THF,  $-78^\circ\text{C}$ , amorceur *sec*-BuLi ou K-Naph).

Le second régime survient quand des masses molaires plus importantes sont visées (entrées 13 à 24 du Tableau 5). Les conversions incomplètes indiquent un net ralentissement de la polymérisation dans ce domaine de masses molaires. L'augmentation de

l'encombrement stérique, à mesure que le degré de polymérisation augmente, entraîne certainement une baisse de réactivité du système. La baisse du rendement peut aussi s'expliquer par l'apparition de réactions de transfert ou de terminaison. La très forte densité de groupes allyles sur le polymère, et *a fortiori* dans l'environnement immédiat du carbanion situé en bout de chaîne, rend d'autant plus probable les risques de désactivation de ce dernier. L'augmentation de la polymolécularité ( $1,2 < I_p < 1,5$ ) semble conforter cette hypothèse.

Avant de discuter plus amplement de ces résultats et de préciser l'influence des différents paramètres (solvant, température, durée, etc.) sur la polymérisation, nous allons faire quelques commentaires sur les masses molaires de nos polymères, puis sur la stabilité du carbanion  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})^-$ .

### **b. Commentaires sur les masses molaires**

Nous avons vu que dans le régime des faibles masses molaire (entrées 1 à 7 du Tableau 5), le taux de conversion est total ; de plus, les chromatogrammes SEC présentent des distributions parfaitement monomodales, ainsi qu'une très faible polymolécularité. Ces observations, ainsi que la persistance de la couleur (rouge ou orange, en fonction de la nature du contre-ion), semblent indiquer le caractère vivant de la polymérisation.

La seule réserve que nous pouvons apporter concerne le critère du contrôle des masses. En effet, nous constatons que les masses molaires trouvées sont légèrement supérieures aux masses molaires calculées. Cela signifie que l'efficacité de l'amorceur n'est pas totale. Il semble évident qu'une fraction non négligeable de l'amorceur est consommée lors de la neutralisation des impuretés protiques contenues dans le système de polymérisation. Cependant, la faible polymolécularité des polymères indique que ces impuretés réagissent assez vite avec l'amorceur, et sont donc quasiment toutes éliminées avant que la polymérisation ne démarre.

Nous pouvons admettre que ces impuretés proviennent essentiellement du monomère. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2-I/D, la polymérisation anionique de monomères qui ne peuvent être purifiés par distillation ou par recristallisation s'avère particulièrement difficile. Nous avons employé la méthode de lyophilisation (« freeze-drying ») pour purifier

nos monomères. Cette méthode a déjà été utilisée par Hirao<sup>157</sup> pour la purification de dérivés styréniques de masses molaires élevées ( $M > 340 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et se présentant également sous forme d'huiles visqueuses. Quand les masses molaires calculées excèdent  $20000 \text{ g.mol}^{-1}$ , les masses molaires trouvées sont systématiquement plus élevées que celles calculées. Le même genre de difficultés a été rencontré dans le cas de la polymérisation anionique de macromonomères de polystyrène.<sup>158</sup> Les masses molaires observées sont systématiquement plus élevées que les masses molaires attendues, et ce, même pour de faibles ratios [monomère]/[amorceur] comme dans notre cas. Le résultat que nous observons est donc en accord avec les résultats de la littérature.

Nous avons cherché à améliorer la neutralisation des impuretés par l'ajout d'un amorceur « doux », avant le début de l'amorceur de polymérisation. Il nous fallait choisir un réactif organométallique suffisamment basique pour réagir avec l'eau et les espèces protiques, mais pas trop pour ne pas amorcer la polymérisation du monomère styrénique. L'action du dibutylmagnésium ( $\text{Bu}_2\text{Mg}$ ) a été étudié en détail par Deffieux<sup>159</sup> dans le cas de la polymérisation anionique du styrène à haute température. Par la suite, Hirao<sup>160</sup> a utilisé ce composé pour piéger les impuretés contenues dans ses dérivés styréniques. En plus de son efficacité comme agent « purificateur », Hirao a montré que la polymérisation anionique n'était pas perturbée à son contact.

Nous avons ainsi entrepris quelques essais en ajoutant 5 mol-% de  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  dans le milieu réactionnel, afin de reproduire les conditions employées par Hirao.<sup>160</sup> Le résultat de ces essais n'a pas donné entière satisfaction, dans le sens où les masses molaires trouvées étaient encore systématiquement plus élevées que celles attendues. Le  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  s'étant révélé peu efficace dans notre cas, nous avons décidé d'abandonner son utilisation. Tous les essais que nous commentons dans ce manuscrit ont donc été réalisés sans ajout de  $\text{Bu}_2\text{Mg}$ .

Une autre remarque intéressante peut être faite à propos des valeurs des masses molaires. Nous observons en effet une différence significative entre les valeurs déterminées par les deux méthodes (SEC et MALLS): les valeurs données par diffusion de la lumière

---

<sup>157</sup> Loykulnant, S., Hayashi, M., Hirao, A., *Macromolecules* **1998**, 31, 9121-9126.

<sup>158</sup> Masson, P., Franta, E., Rempp, P. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1982**, 3, 499-504.

<sup>159</sup> Desbois, P., Fontanille, M., Deffieux, A., Warzelhan, V., Lätsche, S., Schade, C. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 621.

<sup>160</sup> (a) Loykulnant, S., Hirao, A. *Macromolecules* **2000**, 33, 4757-4763. (b) Loykulnant, S., Yamashiro, M., Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1791-1798.

(MALLS) sont supérieures d'un facteur sensiblement égal à 2 aux valeurs déterminées par SEC conventionnelle (étalonnage PS). Nous retrouvons donc un résultat classique des problèmes liés à la détermination des masses molaires des polymères dendronisés (cf. chapitre 1-II/C). Le couplage de deux méthodes d'analyse est donc justifié.

### c. Etude de la stabilité du carbanion $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})^{-}$

La couleur rouge orange du mélange réactionnel ainsi que la faible polymolécularité des polymères associés semblent être des preuves du caractère vivant de la polymérisation anionique du monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$  dans le domaine des faibles masses molaires. Il est cependant primordial d'étudier la stabilité du carbanion formé, afin de s'assurer que des réactions de transfert ou de terminaison n'interviennent pas au cours du temps ; cela nous permettrait de synthétiser des copolymères à blocs avec le monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$  et un autre monomère tel que le styrène.

Pour faire cette étude, nous nous sommes placés dans les conditions où une conversion totale est observée sur un temps de 30 min, afin d'observer clairement l'évolution de ce carbanion. Nous avons donc opéré à  $-78^{\circ}\text{C}$ , avec l'amorceur *sec*-BuLi ou K-Naph, et avec un faible ratio  $[\text{G1}_{\text{bis}}]/[\text{I}]$ . Deux essais, pour lesquels la terminaison par le méthanol a été effectuée au bout d'une durée de 2 ou 5 heures, ont été entrepris. (entrées 11 et 12). Le Tableau 6 reprend les résultats de ces essais 11 et 12 (déjà présentés dans le tableau général : Tableau 5). Les résultats de l'essai 10 figurent également dans ce tableau pour comparaison.

Entrée	Amorceur (mmol)	$[\text{G1}_{\text{bis}}]/[\text{I}]$	Durée (min)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
10	<i>sec</i> -BuLi 0,26	9	60	7900	1,11
11	K-Naph 0,72	8	120	5800	1,17
12	<i>sec</i> -BuLi 0,29	5	600	4200	1,06

**Tableau 6** Etude de la stabilité du carbanion à  $T = -78^{\circ}\text{C}$

La polymolécularité des polymères obtenus demeure faible ( $I_p < 1,1$ ) et les courbes SEC demeurent monomodales. Il n'y a donc pas de réactions de couplage inter-chaînes significatives. En d'autres termes, il ne semble pas y avoir de réaction d'addition du carbanion

d'une chaîne polymère sur une autre chaîne, qui pourrait conduire à des masses doubles. Cependant, une diminution progressive de l'intensité de la couleur caractéristique du carbanion (rouge ou orange en fonction de la nature du contre-ion) semble témoigner d'une désactivation des chaînes carbanioniques au cours du temps. Des réactions de transfert, consistant en un arrachement de proton, probablement au niveau des groupes allyles, sont une hypothèse. Une autre hypothèse est la sensibilité du système aux impuretés résiduelles contenues dans le monomère ou résultant des contraintes expérimentales. Rappelons en effet que nous n'employons pas les conditions optimales de polymérisation anionique, à savoir des expériences sous vide poussé avec de la verrerie entièrement scellée.<sup>161</sup>

Nous avons vu que lorsque le rapport  $[G1_{bis}]/[I]$  devient important, la vitesse de polymérisation diminue fortement, conduisant à des conversions incomplètes (entrées 13 à 24 du Tableau 5). Nous avons fait varier plusieurs paramètres (temps, nature de l'amorceur, température, solvant) dans le but de trouver les meilleures conditions permettant d'atteindre des degrés de polymérisation élevés. Nous allons maintenant nous attacher à décrire en détail l'influence de ces paramètres sur la polymérisation du monomère  $G1_{bis}$ .

#### **d. Influence de la durée de polymérisation**

Voyant que le temps de réaction généralement recommandé (30 min) pour la polymérisation anionique de dérivés styréniques n'est pas suffisant dans notre cas, nous avons entrepris quelques essais de polymérisation sur des durées plus longues, allant jusqu'à 2 h. Les entrées **19**, **20** et **21** dans le Tableau 7 (données reprises du Tableau 5) sont des exemples d'essais de polymérisation qui permettent de juger facilement de l'influence de la durée de polymérisation. Pour des ratios  $[G1_{bis}]/[I]$  équivalents, le taux de conversion plafonne autour de 80 %, quelque soit la durée de polymérisation, 30 min, 60 min ou 120 min. Les masses molaires obtenues sont donc sensiblement les mêmes pour ces trois essais. Cela signifie que la masse molaire finale du polymère est obtenue en moins de 30 minutes, et que les molécules de monomère encore présentes dans le milieu réactionnel ne parviennent pas à s'ajouter au carbanion situé en bout de chaîne polymère. La durée de polymérisation a donc une influence quasi-nulle sur le taux de conversion.

---

<sup>161</sup> Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211-3234.

Entrée	Amorceur (mmol)	[G1 <sub>bis</sub> ]/[I]	Durée (min)	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
19	K-Naph 0,32	12	30	78	13300	1,20
20	K-Naph 0,32	10	60	83	13400	1,12
21	K-Naph 0,28	10	120	74	13500	1,17

**Tableau 7** Influence de la durée de polymérisation à T = -95°C

Par ailleurs, nous vérifions ici encore que l'augmentation de la durée de polymérisation ne modifie pas l'indice de polymolécularité, ni la distribution monomodale des courbes SEC. Il ne semble pas y avoir de couplage inter-chaînes dans les conditions correspondant à ces essais de polymérisation (THF, -95°C, K-Naph). Le même comportement est observé à des températures plus élevées (-78°C) ou avec un autre amorceur (*sec*-BuLi) (*cf.* Tableau 5). L'influence de la durée de polymérisation sur la polymolécularité est donc également quasi-nulle.

#### e. Influence de la température

Nous avons étudié l'influence de la température avec deux intentions : étudier l'évolution de la polymolécularité et obtenir des polymères avec des degrés de polymérisation plus élevés. La variation des températures de polymérisation n'a été effectuée uniquement dans le cas de l'amorceur K-Naph.

Les réactions de transfert, ainsi que la réaction de polymérisation elle-même, nécessitent une énergie d'activation  $E_a$ , soumise à la loi d'Arrhenius. Une diminution de la température peut intuitivement réduire la proportion des réactions de transfert, mais en parallèle, une diminution de la vitesse de polymérisation est attendue. C'est dans cette optique que nous avons entrepris des essais à la température inhabituelle de -95°C (entrées 18 à 22 du Tableau 5, reprises dans le Tableau 8 ci-après). Hirao<sup>162</sup> a montré que la mise en œuvre de la polymérisation anionique à des températures aussi basses permettaient de polymériser efficacement des dérivés styrène porteurs d'une fonction acide carboxylique protégée par un

<sup>162</sup> Ishizone, T., Hirao, A., Nakahama, S. *Macromolecules* **1989**, 22, 2895.

groupe <sup>t</sup>Bu : la polymérisation se déroule idéalement à -95°C, tandis qu'à -78°C surviennent des problèmes dus à la sensibilité du groupe carboxylate en présence du carbanion.

Une augmentation de la température pourrait peut-être augmenter la vitesse de polymérisation par diminution de la viscosité du mélange ou par diminution d'effets stériques. Une augmentation de l'agitation thermique pourrait permettre de soulager les effets de l'encombrement stérique en bout de chaîne, dans l'environnement du carbanion, et favoriser l'incorporation de molécules de monomères supplémentaires. Nous avons donc entrepris un essai de polymérisation à -60°C (entrée 23 du Tableau 8) afin de valider cette hypothèse.

Entrée	Amorceur <sup>a</sup> (mmol)	[G1 <sub>bis</sub> ]/[I]	T (°C)	Durée (min)	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
23	0,23	17	-60	60	60	20900	1,32
13	0,32	16	-78	30	77	17400	1,18
14	0,23	15	-78	60	78	17000	1,34
15	0,26	21	-78	60	60	17200	1,33
18	0,57	14	-95	30	85	13200	1,11
19	0,32	12	-95	30	78	13300	1,20
20	0,32	10	-95	60	83	13400	1,12
21	0,28	10	-95	120	74	13500	1,17
22	0,27	15	-95	120	71	14200	1,22

<sup>a</sup> Amorceur : K-Naph

**Tableau 8** Influence de la température dans le régime des masses molaires élevées

Le Tableau 8 reprend les données du Tableau 5 correspondant à l'influence de la température sur la polymérisation du monomère G1<sub>bis</sub>. A la lecture des résultats (entrées 13 à 23), il apparaît que l'influence de la température sur la polymolécularité des polymères est limitée. Une très légère augmentation de la polymolécularité est constatée lorsque la température s'élève ; il est cependant difficile de savoir si cette évolution est significative. Rappelons en effet que l'incertitude sur les valeurs de  $I_p$  est de l'ordre de 10 % ; ainsi, si on retire la deuxième décimale pour les valeurs de  $I_p$ , la conclusion précédente est moins évidente.

L'influence de la température sur le degré de polymérisation est plus marquée. Une augmentation de la température permet d'atteindre des  $\overline{DP}_n$  plus élevés. A  $-60^\circ\text{C}$ , nous obtenons en effet les masses molaires les plus élevées ( $\overline{DP}_n = 40$ , entrée 23) ; dans les mêmes conditions de ratio [monomère]/[amorceur], et avec le même amorceur (K-Naph), nous avons  $\overline{DP}_n = 33$  à  $-78^\circ\text{C}$  (entrée 13) et  $\overline{DP}_n = 25$  à  $-95^\circ\text{C}$  (entrée 18). Ainsi, une augmentation de l'agitation thermique semble permettre l'addition de molécules de monomère supplémentaires sur la chaîne polymère en croissance.

Pour essayer d'expliquer le phénomène de limitation du degré de polymérisation, nous avons envisagé l'existence d'une température plafond pour la polymérisation de notre monomère bi-dendronisé G1<sub>bis</sub>. Rappelons que le degré moyen de polymérisation en nombre est égal au rapport molaire [monomère]/[amorceur] à condition que la conversion du monomère soit totale. Il peut arriver dans les conditions expérimentales choisies que le taux de conversion soit différent de 1 et qu'il reste donc du monomère dans le milieu réactionnel. Une explication de cet état de fait peut être l'existence d'un équilibre cinétique entre la réaction de propagation et la réaction de dépropagation. D'un point de vue thermodynamique et pour une concentration donnée, on peut alors déterminer une température plafond, température au-dessus de laquelle la croissance des chaînes ne peut plus se produire. A la température plafond et pour un temps d'équilibre suffisamment long, la distribution des masses molaires du polymère formé et la polymolécularité change profondément. En effet, la distribution des masses molaires étroite, de type Poisson, devient alors une distribution plus large, de type la plus probable de Flory ; quant à la polymolécularité elle augmente d'une valeur voisine de 1,1 à une valeur proche de 2. Certains de nos essais de polymérisation (entrées 13 à 23) se caractérisent par un taux de conversion inférieur à 100 %, tout particulièrement quand un degré de polymérisation élevé est souhaité. Nous pourrions alors envisager l'existence d'une température plafond pour le monomère G1<sub>bis</sub> dans ces conditions expérimentales (concentration de 10 % massique). Cependant, plusieurs faits expérimentaux nous laissent à penser que ce n'est très probablement pas le cas ici.

- Nous avons obtenu à la même concentration des conversions totales en polymère pour de plus faibles degrés de polymérisation (entrées 6 à 12 du Tableau 5).
- Les synthèses à degré de polymérisation élevé ont été conduites à deux températures (à  $-78^\circ\text{C}$  pour les entrées 13 à 17 et à  $-95^\circ\text{C}$  pour les entrées 18 à 22 du Tableau 7) et cela avec peu d'influence sur le taux de conversion.

- Nous remarquons également que l'indice de polymolécularité est plus élevé dans cette série de synthèses mais il est très loin de la valeur de 2 (distribution la plus probable de Flory) et cela même pour les temps de réaction les plus longs (2 heures, entrées 21 et 22 du Tableau 7). Deux autres synthèses à temps long (entrées 11 et 12 du Tableau 5) et à la température de  $-78^{\circ}\text{C}$  n'ont pas conduit à une augmentation de la polymolécularité.

Remarquons finalement que nous avons obtenu une conversion totale dans l'essai 25 (Tableau 5) qui est réalisé à  $-50^{\circ}\text{C}$  mais dans un autre solvant, le DME.

#### f. Influence de la nature de l'amorceur

La majorité des essais de polymérisation que nous avons effectués ont été réalisés avec soit l'amorceur *sec*-BuLi, soit l'amorceur K-Naph. Ces deux amorceurs peuvent en effet être utilisés indifféremment pour la polymérisation du styrène et de ses dérivés, aucune différence de réactivité n'est habituellement notée entre ces deux amorceurs.

Entrée	Amorceur (mmol)	$[\text{G1}_{\text{bis}}]/[\text{I}]$	Durée	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
13	K-Naph 0,32	16	30	77	17400	1,18
14	K-Naph 0,23	15	60	78	17000	1,34
15	K-Naph 0,26	21	60	60	17200	1,33
16	<i>sec</i> -BuLi 0,20	11	30	75	9800	1,16
17	<i>sec</i> -BuLi 0,16	18	30	56	14400	1,41

**Tableau 9** Influence de la nature des amorceurs *sec*-BuLi et K-Naph (THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ )

L'influence de la nature de l'amorceur peut être observée par la lecture du Tableau 9, qui reprend quelques résultats d'essais contenus dans le Tableau 5. Nous constatons une légère différence d'efficacité en fonction de la nature de l'amorceur. Le taux de conversion semble plafonner plus rapidement avec l'amorceur *sec*-BuLi qu'avec l'amorceur K-Naph. Des ratios  $[\text{G1}_{\text{bis}}]/[\text{I}]$  équivalents permettent par exemple de saturer le degré de polymérisation à des valeurs sensiblement plus élevées en choisissant le K-Naph comme amorceur. Ce résultat peut être expliqué par la fonctionnalité de l'amorceur. Le K-Naph étant un amorceur bifonctionnel, il permet la croissance d'une chaîne polymère à ses deux extrémités,

contrairement au *sec*-BuLi, pour lequel le polymère ne possède qu'une seule extrémité active. Il est donc probable que cette nature bifonctionnelle permette de soulager les effets d'encombrement stérique autour du site actif présent en bout de chaîne. La probabilité que les deux sites carbanioniques soient masqués au sein de la pelote macromoléculaire est *a priori* plus faible que pour une chaîne n'ayant qu'une extrémité carbanionique ; en d'autres termes, l'accessibilité d'un site actif par le monomère est plus élevée au cours de la polymérisation quand un amorceur bifonctionnel est utilisé.

A notre connaissance, une telle différence de comportement entre un amorceur mono- et di-fonctionnel n'a jamais été signalée en polymérisation anionique de dérivés styréniques. Les monomères conventionnels étudiés sont néanmoins beaucoup moins encombrés stériquement, la polymérisation est souvent rapide et quantitative quelque soit l'amorceur utilisé. Dans notre cas, en raison de l'encombrement stérique, la vitesse de polymérisation est suffisamment faible pour pouvoir mettre en évidence ce phénomène.

#### g. Influence de la nature du contre-ion

Nous avons réalisé un essai de polymérisation avec le Li-Naph comme amorceur. Nous avons vu dans le chapitre 2-I/A que, dans des conditions de solvant polaire, la constante de propagation augmente quand la taille du contre-ion diminue. Dès lors, nous pouvons espérer atteindre des degrés de polymérisation plus importants en choisissant l'amorceur Li-Naph plutôt que le K-Naph. La comparaison de la nature du contre-ion Li<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> peut être effectuée par la lecture du Tableau 10 qui reprend les essais 18 et 24 du Tableau 5.

Entrée	Amorceur (mmol)	[G1 <sub>bis</sub> ]/[I]	T (°C)	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)
18	K-Naph 0,57	14	-95	85	13200	1,11
24	Li-Naph 0,23	27	-95	20	20400	1,50

**Tableau 10** Influence de la nature des contre-ions Li<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> dans les amorceurs bi-fonctionnels Li-Naph et K-Naph (THF, 30 min)

A l'issue de l'expérience de polymérisation avec l'amorceur Li-Naph, nous avons effectivement obtenu un polymère de masse molaire élevée ( $\overline{M}_n$  (MALLS) = 20400 g.mol<sup>-1</sup>).

La vitesse de polymérisation est donc sensiblement plus élevée avec un contre-ion  $\text{Li}^+$ . Cependant, la conversion très faible constatée ( $R = 20\%$ ) montre qu'il est apparemment très difficile de dépasser des masses molaires de  $20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (soit  $\overline{DP}_n = 40$ ) : le degré de polymérisation semble arriver à saturation pour cette valeur, dans les conditions de polymérisation considérées. Une hypothèse est que l'encombrement stérique autour du centre actif atteint un tel niveau qu'il limite très fortement la diffusion des molécules de monomère environnantes vers ce dernier.

Par ailleurs, le contrôle de la polymérisation est clairement moins bon pour cet essai : l'indice de polymolécularité présente en effet la valeur la plus élevée ( $I_p = 1,5$ ) obtenue jusqu'à présent. Deux hypothèses permettent d'expliquer ce résultat. Tout d'abord l'amorçage de la polymérisation est peut-être difficile avec cet amorceur : l'élargissement de la distribution SEC est sans doute la conséquence d'une réaction d'amorçage trop lente devant la réaction de propagation. La présence de réactions de transfert représente la seconde hypothèse. Parallèlement à l'augmentation de la constante de propagation de la réaction de polymérisation, la constante de vitesse associée aux réactions de transfert augmente probablement elle-aussi, entraînant ainsi la désactivation de certaines chaînes polymères. La proportion plus importante d'ions libres (les plus réactifs) par rapport aux paires d'ions favorise aussi bien la réaction de propagation que les réactions de transfert. Nossarev *et alii*<sup>163</sup> ont montré que l'utilisation du Li-Naph pour la polymérisation anionique du 2-vinylnaphtalène engendrait des phénomènes identiques à ceux que nous avons observés.

#### **h. Influence de la nature du solvant**

Le dernier paramètre que nous avons voulu tester lors de la polymérisation anionique du monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$  en solvant polaire est l'influence du solvant. L'utilisation du THF montre clairement ses limites : la polymérisation n'est jamais quantitative quand des degrés de polymérisation élevés sont souhaités. En substituant au THF un solvant ayant un pouvoir solvatant supérieur, nous espérons augmenter la réactivité de la chaîne carbanionique, et donc d'améliorer la propagation de la polymérisation.

---

<sup>163</sup> Nossarev, G. G., Hogen-Esch, T. E. *Polym. Prepr.* **2000**, 41 (1), 135-136.

Nous nous sommes ainsi intéressés aux solvants polaires à fort pouvoir solvatant utilisés en polymérisation anionique. Ainsi, mis à part le THF, des études sur la polymérisation anionique du styrène ont été entreprises dans le HMPA (hexaméthylphosphoramide), le DME (1,2-diméthoxyéthane), le 3-Me-THF (3-méthyltétrahydrofurane) et le THP (tétrahydropyrane). Bien qu'il présente une constante diélectrique  $\epsilon$  moins élevée que le THF, nous avons choisi, pour un premier essai, le DME qui a un pouvoir coordinant des ions alcalins plus important que le THF : la fraction de paires d'ions séparés par le solvant  $y$  est très élevée.<sup>164</sup> Par exemple, la fraction de paires d'ions fluoréyllithium séparés par le solvant est de 75 % dans le THF, et de 100 % dans le DME. L'influence considérable de cette propriété sur la constante apparente de propagation associée à la polymérisation anionique du polystyrène a été mise en évidence par Szwarc<sup>165</sup> par des études cinétiques et de conductivité : la vitesse de polymérisation du styrène dans ce solvant est d'un ordre de grandeur plus élevé que dans le THF, dans les mêmes conditions de température, de concentration et de contre-ion.

Nous avons donc réalisé un essai de polymérisation anionique dans le DME (entrée 25 du Tableau 5). En raison de la température de cristallisation de ce solvant ( $-58^{\circ}\text{C}$ ), nous avons réalisé cet essai aux environs de  $-50^{\circ}\text{C}$ . Cet essai avec le DME joue donc à la fois sur la nature du solvant, mais aussi sur la température.

Nous avons obtenu un taux de conversion quantitatif et ce pour la première fois dans ce domaine de masse molaires ( $\overline{M}_n$  (MALLS) =  $17200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'utilisation du DME permet donc bien d'augmenter la réactivité de la chaîne carbanionique en croissance, de sorte que toutes les molécules de monomères puissent s'y additionner, jusqu'à épuisement total du monomère. De plus, nous pouvons remarquer que cette conversion est complète en seulement 30 min, ce résultat n'ayant jamais été atteint dans le THF dans ce domaine de degré de polymérisation.

Parallèlement à ce résultat positif sur le taux de conversion, l'indice de polymolécularité du polymère obtenu est assez élevé ( $I_p = 1,5$ ). Une telle valeur semble indiquer une proportion de réactions de transfert importante.

---

<sup>164</sup> Hogen-Esch, T. E., Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 307.

<sup>165</sup> Shimomura, T., Smid, J., Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5743.

Nous pouvons donc dire que le changement de solvant a eu deux impacts sur le déroulement de la polymérisation. D'un côté, cela a permis d'augmenter la réactivité de la chaîne en croissance, permettant une addition complète de toutes les molécules de monomère. Par contre, l'augmentation de la polymolécularité montre que les réactions de transfert ont été favorisées. Le paramètre 'température' ayant été également modifié pour cet essai, il est difficile d'identifier le paramètre ayant eu le plus d'influence sur l'augmentation de l'indice de polymolécularité.

### **i. Bilan sur l'influence des différents paramètres sur le degré de polymérisation**

Parmi tous les paramètres que nous avons étudiés, nous avons vu que seul le temps de réaction n'influe pas sur le déroulement de la polymérisation. Par contre, l'influence des autres paramètres comme la température, la nature de l'amorceur ou du solvant est importante. Ainsi, nous avons pu obtenir des polymères de degré de polymérisation élevés de plusieurs façons :

- par une augmentation de la température : la température classique de  $-78^{\circ}\text{C}$  dans le THF semble être insuffisante pour atteindre des masses molaires élevées. En opérant à  $-60^{\circ}\text{C}$ , nous avons réussi à saturer le degré de polymérisation à sa valeur la plus haute ( $\overline{DP}_n = 40$ ) ;
- par l'emploi du DME comme solvant : alors que les conversions ne sont jamais quantitatives dans le THF quand des masses molaires élevées sont visées, la polymérisation dans le DME est quantitative ;
- par l'emploi d'un amorceur bi-fonctionnel comme le Li-Naph : par sa nature bi-fonctionnelle et en raison des phénomènes de solvation spécifiques du contre-ion  $\text{Li}^+$ , la vitesse de polymérisation augmente et permet d'atteindre des degrés de polymérisation élevés ( $\overline{DP}_n = 39$ ). De manière plus générale, il est avantageux dans notre cas de choisir un amorceur bi-fonctionnel plutôt qu'un amorceur mono-fonctionnel, la présence de deux extrémités actives sur la chaîne polymère en croissance permettant de réduire l'influence des effets stériques dans l'environnement du carbanion.

Ces paramètres ont également une influence conséquente sur la polymolécularité des polymères préparés. En effet, parallèlement à une augmentation du degré de polymérisation, on observe généralement une augmentation de l'indice de polymolécularité. Tandis que l'indice de polymolécularité est inférieur à 1,1 pour des  $\overline{DP}_n < 15$ , sa valeur est comprise entre 1,1 et 1,5 pour les polymères de  $\overline{DP}_n > 15$ . Des réactions de transfert sont très certainement à l'origine de ce phénomène ; elles semblent survenir à mesure que le degré de polymérisation progresse.

En résumé, le déroulement de la polymérisation semble être dépendant de deux phénomènes : les effets stériques liés à la présence des dendrons, et les réactions de transfert liés à la multifonctionnalité du monomère. Ces deux phénomènes méritent d'être discutés.

L'augmentation de l'**encombrement stérique** sur la chaîne polymère est très certainement à l'origine du ralentissement de la polymérisation observé en milieu THF pour des  $\overline{DP}_n$  élevés. Le carbanion situé au bout de la chaîne en croissance est probablement masqué au sein de la pelote macromoléculaire. Une telle hypothèse a déjà été envisagée quand les premières études sur la polymérisation anionique de macromonomères ont été menées.<sup>166</sup> Les auteurs ont déjà montré que les temps de réaction couramment utilisés pour la polymérisation anionique du styrène et de ses dérivés (1 h en milieu apolaire, moins de 30 min en milieu polaire) sont insuffisants dans ce cas pour atteindre une conversion complète. Hadjichristidis<sup>167</sup> a quant à lui montré que la polymérisation anionique de macromonomères de PS en milieu apolaire nécessitait des temps de réaction de l'ordre du jour. Nous observons le même type de comportement ici. Bien que la masse molaire du monomère G1<sub>bis</sub> soit inférieure à celle des macromonomères couramment utilisés, la présence des dendrons joue ici un rôle similaire à celle de la chaîne d'un macromonomère en diminuant par ses mouvements en solution l'accessibilité du site actif présent en bout de chaîne.

La polymérisation semble également être régie par les **réactions de transfert**. Avant de commencer ce travail, nous suspectons le risque d'observer des réactions de transfert au niveau des groupes terminaux allyles, d'autant plus que ces groupes sont présents en grand nombre. En règle générale, les doubles liaisons<sup>168</sup> C=C des oléfines sont peu sensibles aux carbanions lorsqu'elles ne sont pas conjuguées. Sous certaines conditions cependant, ces

---

<sup>166</sup> Masson, P. *Thèse* 1984 Université Louis Pasteur, Strasbourg.

<sup>167</sup> Pantazis, D., Chalari, I., Hadjichristidis, N. *Macromolecules* 2003, 36, 3783-3785.

<sup>168</sup> Whitham, G. H. dans *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds* 1<sup>st</sup> Volume (ed. Stoddart J. F. ) Pergamon Press, Oxford, 1979.

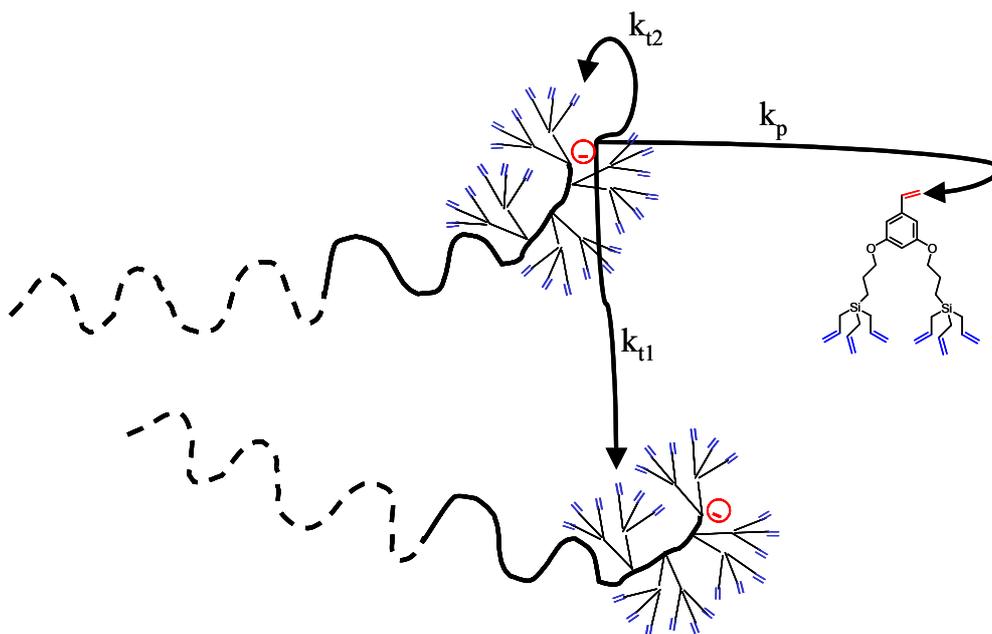
doubles liaisons C=C non activées peuvent manifester une certaine réactivité vis-à-vis de carbanions fortement nucléophiles. L'ajout d'un agent complexant du lithium, tel que la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) est un moyen pour renforcer nettement la nucléophilicité des organolithiens au point de les rendre très actifs, même en milieu apolaire.<sup>169</sup> Sur un dendrimère portant plusieurs groupes allylsilyles, Vasilenko<sup>170</sup> a montré que l'addition quantitative de *sec*-BuLi est possible sur les doubles liaisons allyliques en présence de TMEDA dans le cyclohexane à température ambiante. Ces résultats nous montrent que sous certaines conditions, les doubles liaisons C=C, même inactivées, peuvent être sensibles aux organolithiens typiquement utilisés comme amorceurs pour la polymérisation anionique du styrène.

Nous pouvons envisager deux types de réaction secondaires au niveau des groupes allyles : une réaction d'addition du carbanion, ou alors un arrachement de proton. Il semble qu'en milieu apolaire ce soit la première réaction qui prédomine, notamment selon un processus inter-chaîne. En milieu polaire par contre, la conservation de l'allure monomodale des chromatogrammes SEC nous incite plutôt à privilégier seconde réaction, c.-à-d. l'arrachement de proton, ou alors l'addition du carbanion selon un processus intra-chaîne. La Figure 65 schématise les différentes possibilités d'évolution du carbanion G1<sub>bis</sub> : addition sur une molécule de monomère ou réaction de transfert intra- ou inter-chaîne.

---

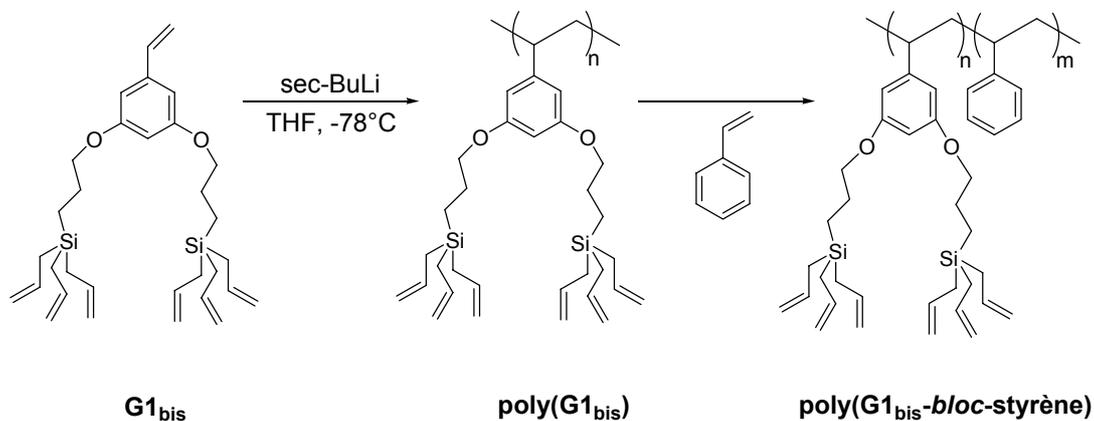
<sup>169</sup> Collum, D.B. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 448-454.

<sup>170</sup> (a) Vasilenko, N. G., Getmanova, E. V., Myakushev, V. D., Rebrov, E. A., Möller, M., Muzafarov, A. M. *Polymer Science, Series A* **1997**, 39, 9, 977. (b) Vasilenko, N. G., Rebrov, E. A., Muzafarov, A. M., Esswein, B., Striegel, B., Möller, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 889-895.



**Figure 65** Schéma montrant la compétition entre la réaction de propagation (caractérisée par une constante de vitesse  $k_p$ ) et les réactions de transfert intra- et inter-chaîne (caractérisée par des constantes de vitesse  $k_{t1}$  et  $k_{t2}$ )

## 2. Copolymérisation $G1_{bis}$ – Styrène



### a. Principe et mode opératoire

La faible polymolécularité de certains polymères  $\text{poly}(G1_{bis})$  ainsi que la persistance de la couleur rouge orangée lors des expériences de polymérisation nous incitent à penser que la polymérisation du monomère  $G1_{bis}$  dans le THF à  $-78^\circ\text{C}$  présente bien le caractère vivant

escompté. La synthèse d'un copolymère à blocs permettrait de conforter cette hypothèse. Si tel est le cas, la chaîne  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})^{-}$  devrait être capable d'amorcer la polymérisation d'un 2<sup>ème</sup> monomère. Le 2<sup>ème</sup> monomère ajouté à ce stade doit être extrêmement pur pour éviter les risques de désactivation des chaînes carbanioniques associées au premier bloc. Si cela arrive, le produit final sera contaminé par une quantité plus ou moins importante d'homopolymère.

Nous avons donc choisi le styrène comme second monomère. Les raisons de ce choix reposent sur plusieurs critères. Tout d'abord, la purification de ce monomère est facile : deux distillations sous pression réduite, sur un desséchant de type  $\text{CaH}_2$  sont effectuées. Ensuite, comme nous avons montré que les conditions usuelles de polymérisation anionique du styrène (THF,  $-78^\circ\text{C}$ , *sec*-BuLi) étaient applicables pour la polymérisation anionique du monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$ , il est logique de supposer que les deux monomères ont une réactivité voisine. Notons d'ailleurs que, en excluant l'influence des effets stériques, les carbones  $\text{C}_\beta$  de la double liaison styrénique des deux monomères sont équivalents en RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta = 113,8$  ppm pour le styrène et  $\delta = 114,1$  ppm pour le  $\text{G1}_{\text{bis}}$ ), ce qui laisse présager des réactivités comparables pour ces deux monomères (voir explications en chapitre 2-I/C). La chaîne carbanionique du premier bloc  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})^{-}$  doit donc être capable d'amorcer la polymérisation du styrène.

Nous avons polymérisé d'abord le monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$ , puis le styrène. Cet ordre a été choisi car l'inverse risquait d'entraîner une désactivation plus importante des chaînes polystyryles du fait de la présence des impuretés résiduelles (très difficiles à éliminer totalement) dans les monomères  $\text{G1}_{\text{bis}}$ . Pour la première étape de la copolymérisation (la polymérisation du monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$ ), nous avons choisi un faible ratio  $[\text{M}]/[\text{I}]$  qui nous assure d'atteindre une conversion totale du premier monomère, condition requise pour la synthèse d'un copolymère à blocs.

Deux essais de copolymérisation ont été effectués. Ils diffèrent par le temps consacré à la polymérisation du premier bloc. Pour le premier essai, la durée de la polymérisation du bloc  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})$  a été fixé à 15 minutes ; pour le deuxième essai, il est de 2 heures. Ce deuxième essai a été réalisé dans le but de préciser la durée de vie du carbanion sur l'homopolymère  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})$ . Ces deux copolymères sont appelés respectivement **poly( $\text{G1}_{\text{bis}}$ -*bloc*-styrène)1** et **poly( $\text{G1}_{\text{bis}}$ -*bloc*-styrène)2**.

Les deux essais de copolymérisation ont été effectués de la manière suivante :

- la polymérisation du monomère G1<sub>bis</sub> est effectuée dans le THF à  $-78^{\circ}\text{C}$  avec l'amorceur *sec*-BuLi. Une couleur orange est observée dès l'introduction du monomère ;
- après 15 minutes (ou 2 heures), un prélèvement est effectué dans le milieu réactionnel ; ce dernier est aussitôt désactivé avec du MeOH. L'analyse par SEC-MALLS de cet échantillon permet de connaître la masse molaire  $\overline{M}_n$  du polymère à l'issue de cette première étape ;
- le styrène est alors ajouté rapidement à l'aide de la burette prévue à cet effet. A ce moment précis, on peut noter :
  - ✓ la couleur de la solution passe de l'orange clair à l'orange sombre, très intense ;
  - ✓ le milieu réactionnel s'échauffe; ceci est mis en évidence par une sublimation plus importante de la carboglace contenue dans le bain froid.
- après 15 minutes supplémentaires, la réaction est terminée par ajout de 0,5 mL de MeOH : il y a décoloration instantanée de la solution réactionnelle ;
- la solution est concentrée et une précipitation dans du méthanol est effectuée. Une poudre blanche est récupérée par filtration et séchée. La masse de cette poudre est égale à la masse des deux monomères ajoutés, ce qui indique un taux de conversion quantitatif pour la copolymérisation.

### b. Analyse du 1<sup>er</sup> essai de copolymérisation

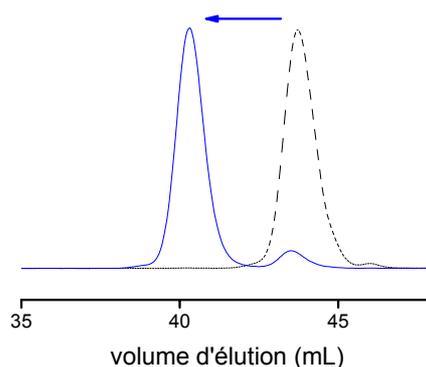
Nous allons maintenant présenter et commenter les résultats du premier copolymère, le **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)1**, obtenu après une durée de polymérisation du premier bloc de 15 minutes. Le résultat de cet essai est décrit dans le Tableau 11.

Amorceur	[G1 <sub>bis</sub> ]/[I]	[styrène]/[I]	1 <sup>ère</sup> étape		2 <sup>nde</sup> étape	
			$\overline{M}_n$ (MALLS)	I <sub>p</sub> (SEC)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	I <sub>p</sub> (SEC)
<i>sec</i> -BuLi (0,43 mmol)	4.4	70	3400	1,08	15700 <sup>a</sup>	1,06

<sup>a</sup> dn/dc = 0,161 (calculé par l'appareil)

**Tableau 11** Préparation du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)1** (durée de polymérisation du 1<sup>er</sup> bloc poly(G1<sub>bis</sub>) : 15 min)

La courbe SEC correspondant à cet essai est présentée sur la Figure 66. La courbe en pointillés correspond à l'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) obtenu à l'issue de la première étape. La courbe en bleu correspond au produit brut récupéré à l'issue de la seconde étape.



**Figure 66** Chromatogrammes SEC du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)1** (tracé bleu) et de l'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) (tracé en pointillé) récupéré à l'issue de la première étape

Le résultat de cette expérience de copolymérisation est largement positif. Tout d'abord, le pic correspondant à l'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) disparaît presque complètement et un nouveau pic apparaît vers les faibles volumes d'élution, c'est-à-dire vers les grandes masses molaires. Ce nouveau pic a une distribution monomodale étroite, ce qui indique que la réaction d'amorçage du styrène par la chaîne carbanionique associée au polymère poly(G1<sub>bis</sub>) est rapide devant la propagation du bloc polystyrène. Ces premiers résultats montrent que le styrène s'est bien additionné et a polymérisé à une extrémité de l'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>).

Cette réaction d'amorçage est par ailleurs mise en évidence par l'effet thermique et le changement de couleur lors de l'ajout du styrène dans la solution réactionnelle. En effet, une augmentation de la température est observée lors de l'ajout du styrène : elle correspond à l'addition d'un volume de liquide à température ambiante dans un milieu froid et aux réactions d'amorçage et de propagation de la polymérisation anionique du styrène. Par ailleurs, l'intensité plus importante de la couleur orangée de la solution montre un changement de la structure électronique du carbanion présent au bout de la chaîne polymère.

La masse molaire expérimentale du copolymère est supérieure à celle la masse molaire calculée ; les impuretés contenues dans le monomère  $G1_{bis}$  ont consommé une fraction de l'amorceur au début de la polymérisation, diminuant ainsi dès le départ la quantité de chaînes actives dans le milieu. De plus, le chromatogramme SEC indique qu'une fraction minime d'homopolymère est présente dans le produit final. Une très légère désactivation des chaînes carbanioniques de l'homopolymère  $poly(G1_{bis})$  s'est donc produite, amplifiant donc encore l'écart entre les masses molaires calculées du copolymère et celles effectivement obtenues. En comparant la masse molaire de la fraction PS du copolymère obtenu à la masse molaire théoriquement attendue pour cette fraction, nous avons estimé à moins de 7 % la fraction de chaînes désactivées. Cette désactivation est probablement d'ordre expérimental (introduction d'impuretés lors de l'ajout du styrène ou lors du prélèvement), mais il est également possible que ce phénomène soit intrinsèque au système, c'est-à-dire dû à la présence d'une faible quantités de réactions de transfert se produisant sur les chaînes carbanionique du  $poly(G1_{bis})$ .

Finalement, à l'issue de la première étape, il y a un réamorçage quasi-quantitatif. Le caractère vivant de la polymérisation anionique du monomère  $G1_{bis}$  est donc validé grâce à cet essai. Cependant, la présence d'une très faible proportion d'homopolymère dans le copolymère nous incite à envisager malgré tout la présence de réactions de transfert intervenant au cours de l'homopolymérisation du monomère  $G1_{bis}$ .

### **c. Analyse du 2<sup>ème</sup> essai de copolymérisation**

Le deuxième essai de copolymérisation a consisté à retarder l'addition du second monomère (le styrène) à 2 heures après le début de la polymérisation (et non plus après 15 minutes). Si le carbanion  $poly(G1_{bis})^-$  a tendance à se désactiver partiellement à l'issue de la

polymérisation, cet essai devrait donc conduire à une proportion plus importante d'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) dans le copolymère.

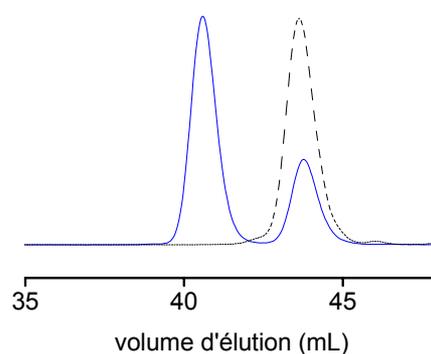
Pour cet essai, on constate les mêmes observations que pour l'essai précédent : effet exothermique lors de l'ajout du styrène et intensification de la couleur orange de la solution. Un taux de conversion global quantitatif a été obtenu. Aucune remarque particulière n'est à apporter quant à l'isolement du produit. Le résultat de cet essai est décrit dans le Tableau 12.

Amorceur	[G1 <sub>bis</sub> ]/[I]	[styrène]/[I]	1 <sup>ère</sup> étape		2 <sup>nd</sup> e étape	
			$\overline{M}_n$ (MALLS)	I <sub>p</sub> (SEC)	$\overline{M}_n$ (MALLS)	I <sub>p</sub> (SEC)
<i>sec</i> -BuLi (0,43 mmol)	4	40	2300	1,0 <sub>9</sub>	2500 14700 <sup>a</sup>	1,0 <sub>6</sub> 1,0 <sub>5</sub>

<sup>a</sup> dn/dc = 0,169 (calculé par l'appareil)

**Tableau 12** Préparation du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)2** (durée de polymérisation du 1<sup>er</sup> bloc poly(G1<sub>bis</sub>) : 2 h)

La courbe SEC correspondant à cet essai est présentée sur la Figure 67. La courbe en pointillés correspond à l'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) obtenu à l'issue de la première étape. La courbe en bleu correspond au produit brut récupéré à l'issue de la seconde étape.



**Figure 67** Chromatogrammes SEC du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)2** (tracé bleu) et de l'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) (tracé en pointillé) récupéré à l'issue de la première étape

Le pic associé au copolymère est toujours monomodal, et de distribution étroite. Cependant, le pic correspondant à l'homopolymère est plus important cette fois. Il y a donc eu une désactivation plus importante des chaînes poly(G1<sub>bis</sub>). A partir de la masse molaire observée  $\overline{M}_n$  du copolymère, nous avons estimé à environ 37 % la fraction de chaînes désactivées. Ainsi, l'hypothèse que nous avons envisagée précédemment est correcte : dans les conditions classiques utilisées (THF, *sec*-BuLi, -78°C), les chaînes carbanioniques du poly(G1<sub>bis</sub>) se désactivent et ce processus semble s'amplifier au cours du temps.

Cette désactivation peut avoir deux origines : elle peut provenir de réactions de transfert ou bien d'une diffusion d'espèces (protiques) dans le milieu réactionnel. Les réactions de transfert sont celles que nous avons évoquées dans la partie consacrée à la polymérisation du monomère G1<sub>bis</sub> (section IV/B1-i), à savoir un arrachement de proton sur les groupes allyles ou encore une addition du carbanion via un processus intra-chaîne. La probabilité que ces réactions surviennent est d'autant plus grande que la durée de la polymérisation se prolonge, et peut donc expliquer la différence observée entre les deux essais de copolymérisation.

La désactivation par diffusion d'espèces protiques dans le milieu réactionnel peut quant à elle avoir plusieurs origines possibles. L'introduction d'impuretés lors du prélèvement (pour analyse SEC du 1<sup>er</sup> bloc) ou lors de l'ajout du styrène ce qui est peu probable car la conséquence aurait été la même pour les deux essais de polymérisation. Par ailleurs, le prolongement de la durée de polymérisation constitue un risque en soi, parce que nous n'employons pas les conditions optimales de polymérisation anionique, à savoir des expériences sous vide poussé, avec de la verrerie entièrement scellée.<sup>171</sup>

#### d. Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser un copolymère à blocs, ce qui permet donc de valider le caractère vivant de la polymérisation anionique du monomère G1<sub>bis</sub>, du moins sur des temps de réaction courts. Cependant, nous vérifions ici que, sur des durées de réaction relativement longues, une désactivation partielle des sites actifs des poly(G1<sub>bis</sub>) est observée.

---

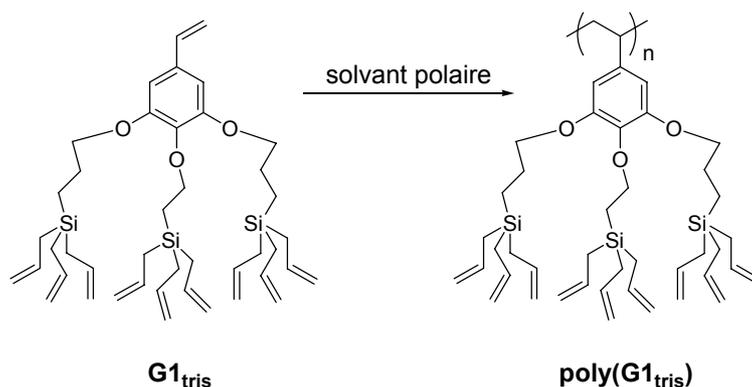
<sup>171</sup> Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211-3234.

La réussite de la copolymérisation avec la séquence ‘G1<sub>bis</sub> - styrène’ permet également d’avoir une première estimation de la réactivité des deux monomères et des chaînes carbanioniques associées. Nous montrons ici que la chaîne carbanionique poly(G1<sub>bis</sub>)<sup>-</sup> a un pouvoir nucléophile au moins égal à celui d’une chaîne PS<sup>-</sup>, car elle permet d’amorcer la polymérisation du styrène quasi-quantitativement, du moins sur des temps courts. Il serait intéressant de réaliser la séquence de polymérisation inverse ‘styrène – G1<sub>bis</sub>’ pour compléter l’étude de réactivité de ces deux monomères. Malheureusement, il est difficile en pratique de réaliser cette expérience, à cause des impuretés que nous risquons d’ajouter dans le système lors de l’ajout du monomère G1<sub>bis</sub>.

En dernier lieu, l’utilisation de la polymérisation anionique a permis de préparer des copolymères à blocs d’architecture originales, avec un bloc dendronisé et un bloc linéaire (polystyrène). Il s’agit à notre connaissance de la première synthèse par polymérisation anionique vivante de telles architectures. Nous avons vu que lorsque le temps de la polymérisation était prolongé, le copolymère obtenu était contaminé avec une faible fraction d’homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>). Cependant, une simple colonne GPC préparative (élution par gravité sur colonne ouverte, gel Bio Beads SX1 de BioRad) permet d’éliminer l’homopolymère et ainsi d’isoler le copolymère.

### 3. Polymérisation du monomère tri-dendronisé G1<sub>tris</sub>

Désireux d’aller vers des systèmes plus encombrés stériquement, nous nous sommes intéressés à la polymérisation du monomère G1<sub>tris</sub> possédant non plus deux mais trois dendrons carbosilanes de 1<sup>ère</sup> génération. La polymérisation anionique du monomère G1<sub>bis</sub> donnant les meilleurs résultats en milieu polaire à basse température, nous avons choisi d’utiliser ces mêmes conditions réactionnelles pour la polymérisation du monomère G1<sub>tris</sub>. Nous avons donc effectué plusieurs essais de polymérisation, en faisant varier les paramètres tels que la nature du solvant, la nature de l’amorceur, le ratio [monomère]/[amorceur] ou la durée de polymérisation.



### a. Résultats de polymérisation dans le THF

Les premiers essais ont été réalisés avec l'amorceur *sec*-BuLi, dans le THF à  $-78^{\circ}\text{C}$  ou  $-95^{\circ}\text{C}$ . Quand le monomère  $\text{G1}_{\text{tris}}$  est additionné à la solution d'amorceur, une couleur orange intense apparaît immédiatement à l'une ou l'autre de ces températures. Comme pour le monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$ , il y a donc *a priori* formation du carbanion styryle.

Le premier résultat intéressant est que, malgré la présence des dendrons volumineux, le monomère  $\text{G1}_{\text{tris}}$  est capable de polymériser par voie anionique dans les conditions classiques utilisées. Le polymère ainsi obtenu est récupéré de la même façon que le polymère  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})$  : colonne GPC préparative et évaporation du solvant. Nous avons analysé les polymères obtenus par SEC-MALLS ; les résultats figurent dans le Tableau 13.

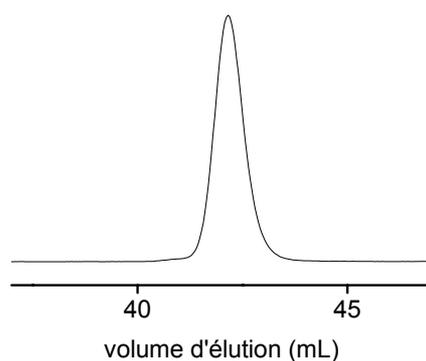
Les courbes SEC obtenues sont monomodales et de distribution étroite comme en témoigne le chromatogramme du polymère **poly( $\text{G1}_{\text{tris}}$ )**2** présenté en Figure 68. Ceci témoigne d'un amorçage rapide et d'une propagation uniforme. Dans le domaine des faibles masses molaires, la polymérisation du monomère  $\text{G1}_{\text{tris}}$  présente donc des similitudes avec celle du monomère  $\text{G1}_{\text{bis}}$ . Elle ne semble pas s'accompagner de réactions de transfert ou de terminaison, malgré l'adjonction du troisième dendron porteur de groupes allyles potentiellement réactifs.**

Entrée	Amorceur (mmol)	[G1 <sub>tris</sub> ] / [I]	T (°C)	Durée (min)	Conv. (%)	$\overline{M}_n$ (SEC)	$\overline{M}_n$ (MALLS) <sup>b</sup>	$\overline{DP}_n$ (MALLS)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (SEC)	
1	<i>sec</i> -BuLi 0,18	6	-78	30	82	3400	4600 <sup>c</sup>	6	1,08	
2	<i>sec</i> -BuLi 0,21	14	-95	90	56	3800	5700 <sup>d</sup>	8	1,05	
3	K-Naph 0,22	15	-78	----- pas d'amorçage -----						
			-50	45	15	3700	5800 <sup>e</sup>	8	1,08	
4	K-Naph 0,22	23	-50	120	28	4600	6600 <sup>f</sup>	9	1,11	
5 <sup>a</sup>	K-Naph 0,36	13	-50	120	47	6800	12500 <sup>g</sup>	17	1,26	

<sup>a</sup> solvant utilisé : DME

<sup>b</sup> d'après les valeurs de dn/dc calculées par l'appareil : 0,142<sup>c</sup> ; 0,137<sup>d</sup> ; 0,130<sup>e</sup> ; 0,137<sup>f</sup> ; 0,138<sup>g</sup>

**Tableau 13** Résultats de la polymérisation anionique du monomère G1<sub>tris</sub> en milieu polaire



**Figure 68** Chromatogramme SEC du **poly(G1<sub>tris</sub>)<sub>2</sub>** préparé dans le THF

Le second point important à souligner concerne les taux de conversion et les degrés de polymérisation : le rendement n'est pas quantitatif (inférieur à 80 %), même pour des faibles degrés de polymérisation visés. Ces résultats indiquent que la vitesse de polymérisation est nettement plus faible avec le monomère G1<sub>tris</sub> qu'avec le monomère G1<sub>bis</sub>. Les résultats de polymérisation obtenus avec l'amorceur *sec*-BuLi semblent indiquer que le degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  arrive à « saturation » pour une valeur inférieure à 10 (entrées 1 et 2 du Tableau 13). En effet, la comparaison de ces deux essais de polymérisation montre que la prolongation de la durée de polymérisation et un rapport  $[M]/[I]$  plus élevé ne permettent pas de dépasser cette valeur. Ce résultat peut facilement être expliqué par les effets stériques : la charge négative située à l'extrémité de la chaîne carbanionique  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{tris}})^-$  se retrouve rapidement masquée par les dendrons carbosilanes, et par conséquent l'accessibilité à cette charge par les monomères environnants est considérablement réduite.

Ces premiers résultats nous ont conduit à remplacer le *sec*-BuLi par l'amorceur bifonctionnel K-Naph. La présence des deux sites actifs sur le polymère devrait permettre, comme nous l'avons observé pour le  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})$ , d'atteindre des valeurs de  $\overline{DP}_n$  légèrement plus élevées. Le premier essai avec l'amorceur K-Naph a été réalisé dans les conditions habituelles : THF à  $-78^\circ\text{C}$  (entrée 3 du Tableau 13). De manière surprenante et contrairement à tous les cas précédents, nous n'avons observé aucun changement de couleur lors de l'ajout du monomère à la solution d'amorceur : la couleur vert-noir caractéristique de l'amorceur K-Naph a persisté dans le mélange réactionnel. Il n'y a donc pas eu amorçage de la polymérisation à cette température.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2-I/A (pages 48-49), l'amorçage par le K-Naph<sup>172</sup> s'effectue par transfert d'un électron du radical-anion [Naph<sup>•-</sup>,K<sup>+</sup>] sur le monomère, à condition que ce dernier ait une affinité électronique supérieure au naphthalène. Ensuite, le nouveau radical-anion, [G1<sub>tris</sub><sup>•-</sup>,K<sup>+</sup>] dans notre cas, se dimérise, formant un dianion à partir duquel la polymérisation se développe. Dans notre cas, il est clair que le transfert électronique du [Naph<sup>•-</sup>,K<sup>+</sup>] sur le monomère G1<sub>tris</sub> ne s'effectue pas. Deux raisons peuvent expliquer ce résultat. Tout d'abord, dans le [Naph<sup>•-</sup>,K<sup>+</sup>], la charge est totalement délocalisée sur l'ensemble de la molécule, rendant le radical-anion particulièrement stable. Il est par conséquent logique de penser que le transfert électronique du [Naph<sup>•-</sup>,K<sup>+</sup>] puisse être moins facile que l'attaque nucléophile du BuLi. Ensuite, l'adjonction du troisième dendron en position *para* doit notablement modifier la structure électronique du noyau styrénique, en comparaison avec le monomère G1<sub>bis</sub>. Les effets inductifs donneurs des trois groupes alcoxy (et surtout celui en position *para*) doivent renforcer la densité électronique au niveau de la double liaison, et par conséquent diminuer l'électrophilicité de ce monomère. Dans l'hypothèse où le déplacement chimique du carbone β (RMN <sup>13</sup>C) du groupe vinyle fournit une estimation de la densité d'électrons π à cet endroit (cf. chapitre 2-I/C), la valeur trouvée pour le monomère G1<sub>tris</sub> (δ = 112,7 ppm) révèle effectivement une densité électronique supérieure au monomère G1<sub>bis</sub> (δ = 114,1 ppm) ou au styrène (δ = 113,8 ppm). Ce résultat montre que la densité électronique de la double liaison du G1<sub>tris</sub> doit être trop forte pour permettre un amorçage par le K-Naph.

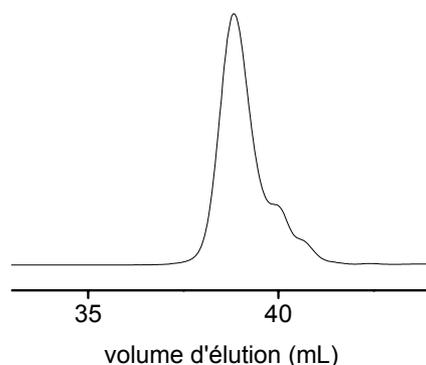
A partir des explications présentées ci-dessus, il ne paraît donc pas anormal de rencontrer des problèmes d'amorçage lors de la polymérisation du monomère G1<sub>tris</sub>. Il est intéressant de préciser qu'à notre connaissance, aucune étude n'a révélé une différence de réactivité des amorceurs *sec*-BuLi par rapport au K-Naph, ces deux amorceurs pouvant être utilisés indifféremment pour la polymérisation du styrène et de ses dérivés. Cependant, il convient de noter que peu de travaux ont été réalisés sur des dérivés de styrène porteurs de groupes électrodonneurs.

A partir de ce même essai de polymérisation (entrée 3 du Tableau 13) et voyant que l'amorçage du G1<sub>bis</sub> ne se produisait pas à -78°C, nous avons élevé la température de la solution réactionnelle vers -50°C ; la couleur rouge est alors apparue ! Le milieu a été ensuite

---

<sup>172</sup> (a) Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656. (b) Paul, D. E., Lipkin, D., Weissman, S. I. **1956**, 78, 116.

désactivé après 45 min par ajout de 0,5 mL de MeOH. Le polymère a été isolé comme précédemment et analysé par SEC-MALLS (Figure 69).



**Figure 69** Chromatogramme SEC du **poly(G1<sub>tris</sub>)<sub>3</sub>** préparé dans le THF

Le chromatogramme SEC de ce polymère montre plusieurs épaulements au niveau des faibles masses molaires, que nous pouvons attribuer sans hésitation à des oligomères (dimères, trimères, etc.). Cette courbe confirme bien la difficulté de l'amorçage de la polymérisation du monomère G1<sub>tris</sub> avec le K-Naph en milieu THF. La dépendance en température de l'amorçage avec le K-Naph que nous avons mis en évidence montre bien l'existence d'une barrière d'énergie. L'élévation de la température permet donc de franchir cette barrière et d'amorcer la polymérisation du monomère G1<sub>tris</sub>.

Un quatrième essai de polymérisation a ensuite été réalisé avec le K-Naph, en ajustant la température dès le départ à une valeur suffisamment élevée pour permettre l'amorçage. La température a été donc été fixée aux environs de  $-50^{\circ}\text{C}$ . Lors de l'ajout du monomère sur la solution de K-Naph, la solution a immédiatement viré du vert noir à l'orange. Le milieu a été désactivé 2 heures après par addition de 0,5 mL de MeOH. Le polymère a été récupéré et analysé par SEC-MALLS (entrée 4 du Tableau 13). Comme nous pouvons le constater, le rendement est à nouveau loin d'être quantitatif pour ce polymère, même après 2 heures de polymérisation à  $-50^{\circ}\text{C}$ . Les masses molaires obtenues sont bien plus faibles que celles calculées ; les degrés de polymérisation correspondants restent inférieurs à 10, c'est-à-dire dans la même gamme que ceux obtenus avec le *sec*-BuLi comme amorceur. Il semble donc que la polymérisation devienne extrêmement lente et ne puisse se poursuivre au delà de ces

valeurs de degré de polymérisation dans les conditions utilisées. Nous pouvons également noter que la polymolécularité du polymère formé reste (comme celle des trois précédents essais) très faible ( $I_p = 1,1$ ). Par ailleurs, la couleur de la solution demeure orange sur une durée de 2 heures. Ces résultats montrent *a priori* l'absence de réaction de transfert ou de terminaison dans les conditions utilisées.

### b. Résultats de polymérisation dans le DME

Le dernier essai de polymérisation a consisté à remplacer le solvant THF par le DME (entrée 5 du Tableau 13). Nous avons voulu voir si l'utilisation d'un autre solvant pouvait permettre, comme dans le cas de la polymérisation du monomère  $G1_{bis}$ , d'atteindre des degrés de polymérisation plus importants. L'utilisation du DME, au pouvoir solvatant plus important, devrait permettre une meilleure solubilisation de la chaîne polymère, et donc une meilleure accessibilité du monomère au site anionique présent à son extrémité. L'amorceur choisi pour ce solvant étant le K-Naph, il restait à espérer que l'amorçage s'effectue bien dans ces nouvelles conditions. La température de cristallisation du DME nous oblige à opérer à une température supérieure à  $-58^\circ\text{C}$ , ce qui ne présente pas un handicap dans notre cas puisque nous devons franchir la barrière d'énergie d'activation de l'amorceur. Nous avons donc effectué cet essai de polymérisation aux environs de  $-50^\circ\text{C}$ .

Lors de l'ajout du monomère dans la solution d'amorceur, la couleur de la solution a viré du vert noir à l'orange. La polymérisation a été interrompue après 2 heures par ajout de 0,5 mL de MeOH. Le polymère a été récupéré comme précédemment et analysé par SEC-MALLS.

Le changement de couleur observé montre *a priori* que la nature du solvant n'influe pas sur la réaction d'amorçage du monomère  $G1_{tris}$ . Ainsi, seule une température suffisamment élevée semble permettre cette réaction. Contrairement à la polymérisation du monomère  $G1_{bis}$  dans les mêmes conditions, la polymérisation n'est pas quantitative, malgré les faibles degrés de polymérisation visés : après 2 heures à  $-50^\circ\text{C}$ , la conversion ne dépasse pas 50 %. Cet essai dans le DME nous a toutefois permis d'atteindre pour la première fois un polymère de degré de polymérisation ( $\overline{DP}_n \sim 17$ ) nettement supérieur à ceux obtenus en milieu THF (*sec*-BuLi ou K-Naph). Ce polymère présente une faible distribution en masse, il

se distingue cependant des polymères précédents par une très légère augmentation de la polymolécularité ( $I_p = 1,26$ ). Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour le  $G1_{bis}$  dans les mêmes conditions: certes l'utilisation du DME semble favoriser l'apparition de réactions de transfert ou de terminaison, mais il permet d'atteindre des degrés de polymérisation et des taux de conversion plus élevés.

### c. Conclusion

Comme pour le monomère  $G1_{bis}$ , la polymérisation anionique du monomère  $G1_{tris}$  en milieu polaire est possible ; des polymères de distribution monomodale étroite sont produits, ce qui traduit une polymérisation uniforme du monomère, sans réactions secondaires significatives. Des différences notables ont toutefois été observées entre les deux monomères. Contrairement à la polymérisation du monomère  $G1_{bis}$ , nous avons vu que l'amorçage de la polymérisation dépend fortement de la nature de l'amorceur (*sec*-BuLi ou K-Naph). Ensuite, il apparaît que la vitesse de polymérisation diminue beaucoup plus rapidement avec le monomère  $G1_{tris}$ , conduisant à des degrés de polymérisation  $\overline{DP}_n$  ne dépassant pas 10 dans le THF, et ce quels que soient le ratio  $[G1_{tris}]/[I]$ , la température ( $-95$  à  $-50^\circ\text{C}$ ) ou le temps de la réaction (30 à 120 min). La polymérisation semble rester dans un régime oligomère. Ce régime peut être légèrement dépassé lorsqu'un solvant plus polaire tel que le DME est utilisé. En effet, des masses molaires plus élevées sont obtenues dans ce solvant au caractère plus solvatant. Comme pour le monomère  $G1_{bis}$ , ce changement de conditions réactionnelles semble entraîner une légère augmentation de la polymolécularité des polymères, traduisant un faible taux de réactions de transfert ou de terminaison.

L'influence des **effets stériques** est une première hypothèse permettant d'expliquer la différence de comportement en terme de masses molaires. Il est maintenant établi que la préparation de polymères dendronisés de  $\overline{DP}_n$  élevés par la voie macromonomère dépend essentiellement du degré d'encombrement stérique des monomères utilisés. Dans notre cas, l'adjonction du troisième dendron sur l'unité styrénique induit un encombrement plus important de la chaîne polymère, masquant dans une plus forte mesure le site anionique présent à son extrémité. La diffusion des monomères environnants vers ce site actif est donc rendue plus difficile que pour le monomère  $G1_{bis}$ .

L'influence des **effets électroniques** est une autre hypothèse permettant d'expliquer la différence de réactivité de nos monomères. Nous avons vu que la présence du troisième dendron en position *para* a pour effet d'augmenter notablement la densité électronique au niveau du groupe styryle. La polymérisation est plus difficile parce que le carbanion est moins stable.

En conclusion, la polymérisation anionique du monomère G1<sub>tris</sub> est possible, malgré le volume important de la partie dendritique et la présence des 9 chaînes allyles pendantes. La polymérisation du G1<sub>tris</sub> est cependant beaucoup plus difficile que celle du G1<sub>bis</sub>. Elle se traduit par une « saturation » du degré de polymérisation pour des valeurs de  $\overline{DP}_n$  nettement plus faibles. Comme le stade des oligomères est à peine dépassé, l'attrait des polymères poly(G1<sub>tris</sub>) en tant que matériau reste donc limité.

## C. Conclusion

Nous avons montré que la préparation de polymères dendronisés par polymérisation anionique vivante est possible. Malgré le volume important des monomères et la forte densité des chaînes allyles potentiellement réactives, les polymérisations sont capables de conduire à des polymères présentant une distribution des masses monomodale et une très faible polymolécularité ( $I_p \sim 1,1$ ). Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les polymérisations sont menées en milieu polaire (THF). Le caractère vivant de la polymérisation du monomère G1<sub>bis</sub> a été démontré dans le domaine des faibles masses, par la synthèse d'un copolymère à blocs poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène).

Les nombreux essais de polymérisation ont mis en évidence un ralentissement drastique de la vitesse de propagation dès que le polymère atteint une certaine taille. Ce phénomène se traduit par une conversion incomplète et une « saturation » apparente du degré de polymérisation. Cette « saturation » est telle que le prolongement du temps de réaction ne produit pas d'augmentation décelable du degré de polymérisation. La chute de la vitesse de polymérisation survient d'autant plus rapidement que le monomère est plus encombré. Il s'explique par la très forte densité des chaînes latérales du polymère qui rend difficile l'accès des monomères vers le carbanion du polymère dès que celui-ci commence à atteindre un certain degré de polymérisation. Dans les conditions classiques de polymérisation, cette

limitation apparaît pour des valeurs de  $\overline{DP}_n$  de l'ordre de 25 pour le G1<sub>bis</sub> et de l'ordre de 10 pour le G1<sub>tris</sub>. La variation des conditions de réaction a montré que la saturation du degré de polymérisation pouvait être repoussée notablement par augmentation de la température ou par utilisation d'un meilleur solvant (DME). Ces actions entraînent cependant une légère augmentation de la polymolécularité qui témoigne de l'apparition de réactions de transfert ou de terminaison.

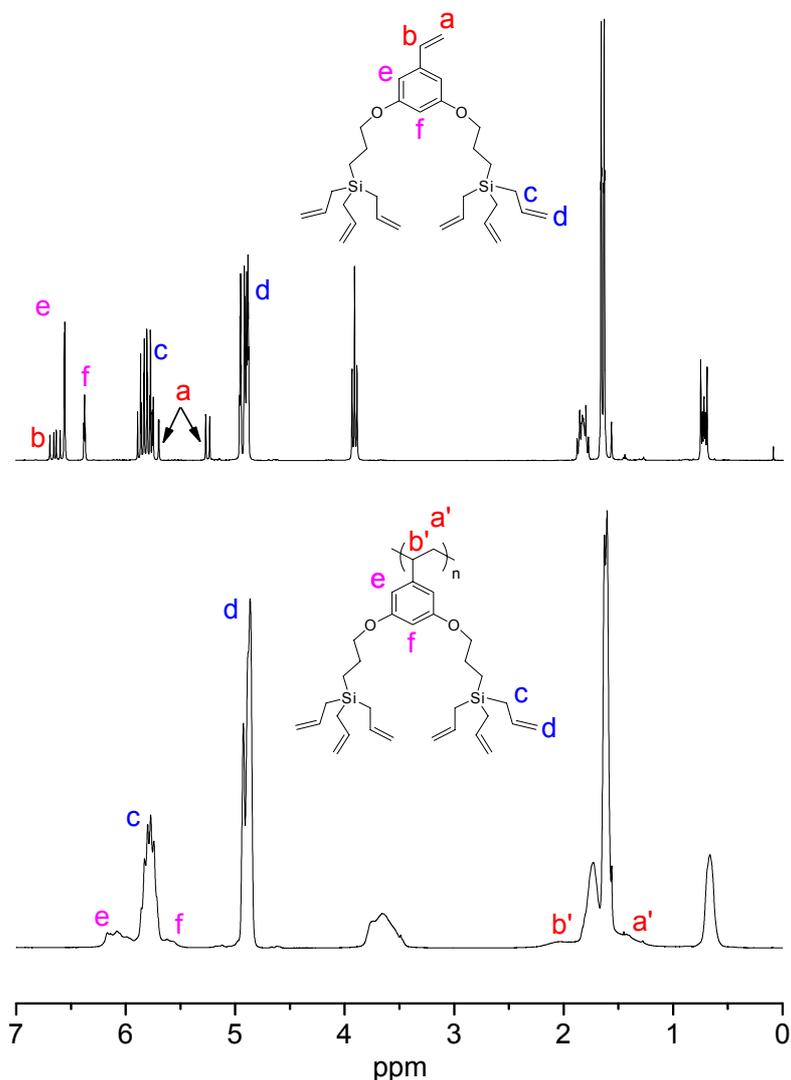
## V. Propriétés physico-chimiques des polymères

### A. Solubilité

Les polymères poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>) que nous avons préparés par polymérisation anionique présentent une excellente solubilité dans la plupart des solvants organiques usuels, tels que acétone, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, hexane, Et<sub>2</sub>O, etc. Ils sont par contre insolubles dans les alcools (MeOH, EtOH) et l'eau.

### B. RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C

La RMN <sup>1</sup>H permet principalement de comparer la structure chimique des monomères et des polymères. Sur la Figure 70 sont représentés comme exemples les spectres RMN <sup>1</sup>H du monomère G1<sub>bis</sub> et du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)18**.



**Figure 70** Spectres RMN <sup>1</sup>H du monomère G1<sub>bis</sub> et du polymère poly(G1<sub>bis</sub>)<sub>18</sub>

Comme nous pouvions nous y attendre, les pics se trouvent considérablement élargis après la polymérisation. Ce phénomène provient de la différence entre les paramètres de relaxation du monomère et du polymère.

Sur le spectre du monomère G1<sub>bis</sub>, les signaux des protons de la double liaison styrénique apparaissent sous la forme d'un doublet dédoublé (centré à 6,63 ppm) et de deux doublets (centrés à 5,72 et 5,24 ppm). Ces signaux sont absents sur le spectre RMN <sup>1</sup>H du polymère, ce qui confirme que ces groupes ont bien polymérisés et qu'il ne reste pas de

monomère résiduel dans le polymère. Les signaux des protons allyliques, centrés à 5,8 et 4,9 ppm sur le monomère, demeurent présents sur le spectre du polymère. Ces résultats montrent qu'à la précision de cette technique, les groupes allyles n'ont pas participé à la polymérisation. Notons également que la polymérisation induit un blindage plus important des protons aromatiques situés en ortho (*cf.* pic e).

Les mêmes observations peuvent être effectuées en comparant les spectres du monomère G1<sub>tris</sub> et du polymère poly(G1<sub>tris</sub>) correspondant (non représentés ici, les valeurs des déplacements chimiques sont données dans l'annexe 1).

La spectrométrie RMN <sup>13</sup>C confirme les observations effectuées en RMN <sup>1</sup>H. Les signaux caractéristiques des carbones de la double liaison styrénique disparaissent à l'issue de la polymérisation, tandis que les signaux des carbones allyliques restent présents.

### C. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique donne des informations sur la stabilité thermique d'un produit. La stabilité thermique de nos polymères dendronisés poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>) et du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)1** a été étudiée sous air, en augmentant la température de 10°C par minute de l'ambiante jusqu'à 300 ou 400°C. Les thermogrammes obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de chacun des composés. Les valeurs sont rapportées dans le Tableau 14.

Polymère	$\overline{M}_n$ (MALLS)	Température de dégradation (°C)
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)18</b>	13200	~ 280
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)5</b>	12500	~ 240
<b>poly(G1<sub>bis</sub>-<i>bloc</i>-styrène)1</b>	16000	~ 250

**Tableau 14** Températures de dégradation des polymères préparés par polymérisation anionique

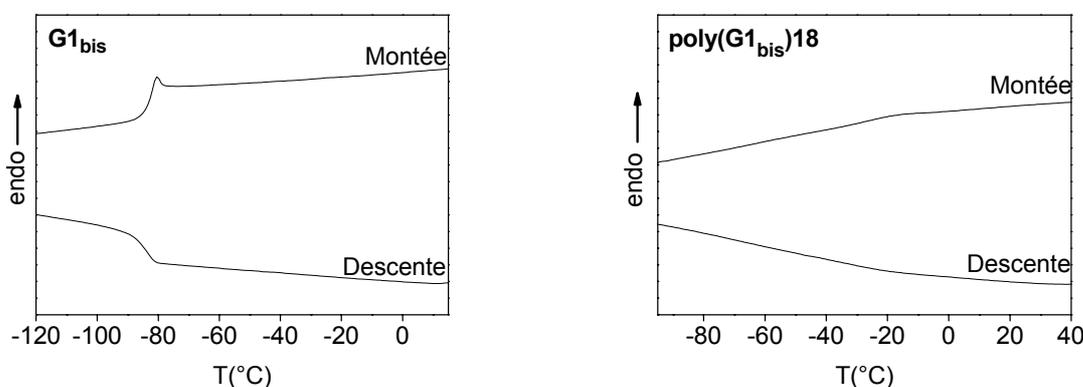
Nous constatons que les polymères synthétisés présentent des températures de dégradation similaires. Leur stabilité est comparable à celle du polystyrène conventionnel, pour lequel la dégradation intervient vers 275°C.<sup>173</sup>

## D. Analyse Enthalpique différentielle (DSC)

Nous avons étudié le comportement thermique des polymères par analyse enthalpique différentielle, en effectuant des cycles de chauffage et de refroidissement à des vitesses différentes. Nous avons également étudié le comportement thermique des deux monomères G1<sub>bis</sub> et G1<sub>tris</sub>.

### 1. Analyse des monomères G1<sub>bis</sub> et G1<sub>tris</sub> et des homopolymères poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>)

Dans la Figure 71 sont présentés le thermogramme du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)18** et celui du monomère G1<sub>bis</sub>.



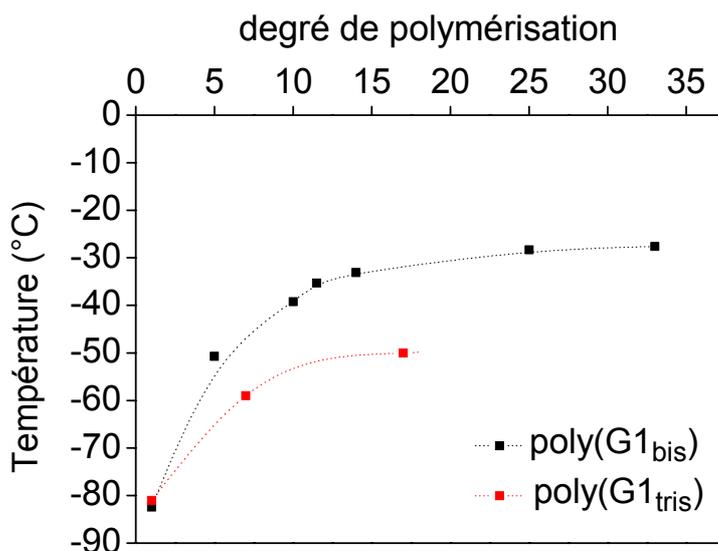
**Figure 71** Thermogrammes DSC du monomère G1<sub>bis</sub> et du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)18** enregistrés à 10°C/min

<sup>173</sup> *Polymer Handbook, 4<sup>th</sup> Edition* (Eds. Brandrup, J., Immergut, E. H.) **2003** (page V/93).

En ce qui concerne les monomères  $G1_{\text{bis}}$  et  $G1_{\text{tris}}$ , un comportement purement amorphe est observé, sans aucune cristallisation. La température de transition vitreuse  $T_g$  des deux monomères est très bien définie, elle se manifeste par une brusque variation de la capacité calorifique à très basse température, c.-à-d. vers  $-82^\circ\text{C}$ , pour les deux monomère  $G1_{\text{bis}}$  et  $G1_{\text{tris}}$ . Il est étonnant de ne pas constater de différence entre les deux monomères : on pourrait en effet s'attendre à ce que l'effet plastifiant des chaînes allylsilanes soit plus important pour le monomère tri-dendronisé que pour le monomère bi-dendronisé.

Les polymères présentent, comme les monomères, un comportement purement amorphe. Aucune cristallisation, même partielle, n'est observée après recuits. Une seule transition (transition vitreuse) est observée dans le domaine des températures inférieures à  $0^\circ\text{C}$ . La température de transition vitreuse des polymères est moins bien définie que celle des monomères ; elle se manifeste par une plus faible variation de la capacité calorifique  $C_p$ . Tandis que le  $\Delta C_p$  correspondant au  $T_g$  des monomères est voisin de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , le  $\Delta C_p$  correspondant aux homopolymères est de l'ordre de  $0,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  seulement.

Dans le régime oligomère, les valeurs de la  $T_g$  des polymères augmentent à mesure que le  $\overline{DP}_n$  augmente, pour atteindre une valeur plafond indépendante du degré de polymérisation. Pour le poly( $G1_{\text{bis}}$ ) par exemple, la température de transition vitreuse sature aux environs de  $-30^\circ\text{C}$  pour des degrés de polymérisation supérieurs à 15 (Figure 72). Ce résultat montre que le régime polymère (pour les valeurs de  $T_g$ ) est atteint pour des valeurs de degré de polymérisation particulièrement faibles. Pour les polymères poly( $G1_{\text{tris}}$ ), seul le régime oligomère est observé.



**Figure 72** Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation des polymères

A partir de ces résultats, il est étonnant de constater des températures de transition vitreuse aussi basses pour nos polymères. Ils présentent un comportement radicalement différent du polystyrène, pour lequel la température de transition vitreuse se situe autour de 80-100°C.<sup>173</sup> La présence des dendrons allylsilanes sur le squelette polystyrène a donc considérablement modifié son comportement thermique. Les polymères poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>) peuvent être représentés comme du polystyrène auquel un composé à fort pouvoir plastifiant (les dendrons carbosilanes) a été ajouté. Cette comparaison est justifiée par l'effet plastifiant plus important observé sur les polymères tri-dendronisés par rapport aux polymères bi-dendronisés, à  $\overline{DP}_n$  équivalent. La plastification est un phénomène bien connu dans les polymères, il a par exemple été observé sur des dérivés styréniques porteurs d'un groupe allyldiméthylsilane<sup>93</sup> ou d'un motif siloxane.<sup>136</sup> On peut noter toutefois qu'il entraîne rarement une chute des valeurs de Tg supérieure à 100°C comme c'est le cas ici.

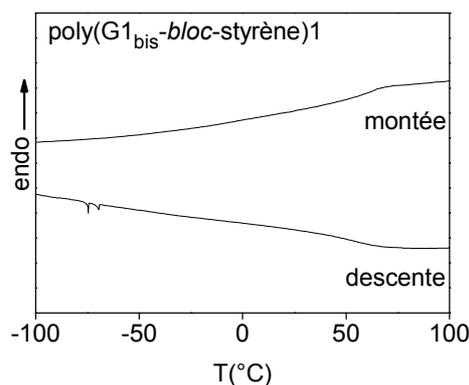
On aurait pu penser que l'augmentation du nombre de dendrons conduise, non pas à une diminution mais à une augmentation de la température de transition vitreuse, par un effet de rigidification du squelette polymère induit par les effets stériques, comme cela a déjà été observé pour une série de polysiloxanes dendronisés synthétisés au laboratoire.<sup>36</sup> Pour cet exemple, la température de transition vitreuse augmente à mesure de l'augmentation de la

génération, passant de  $-144^{\circ}\text{C}$  pour un polysiloxane non dendronisé, à  $-96^{\circ}\text{C}$  pour le polymère 2(G1) et à  $-60^{\circ}\text{C}$  pour le polymère 2(G2) (Figure 13). Il est vrai que dans ce cas, le polymère de départ, le poly(méthylhydrosiloxane), présente une valeur de Tg extrêmement basse.

## 2. Analyse du copolymère poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)

Nous avons étudié le comportement thermique du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)1** présentant un bloc poly(G1<sub>bis</sub>) de masse molaire  $3700 \text{ g.mol}^{-1}$  ( $\overline{DP}_n \sim 7$ ) et un bloc PS de masse molaire  $17000 \text{ g.mol}^{-1}$  ( $\overline{DP}_n \sim 120$ ). Comme nous l'avons vu, le produit brut obtenu à l'issue de la polymérisation était contaminé par une faible fraction d'homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) et a donc nécessité une purification. Deux séparations par GPC préparative ont été successivement effectuées et l'homopolymère a pu être isolé du copolymère. Le thermogramme de ce copolymère ne présente qu'une seule température de transition vitreuse, au voisinage de  $+60^{\circ}\text{C}$ . (Figure 73). Ce comportement est étonnant car on devrait s'attendre à observer deux transitions distinctes, l'une vers  $100^{\circ}\text{C}$  correspondant au bloc PS et l'autre vers  $-50^{\circ}\text{C}$  correspondant au bloc poly(G1<sub>bis</sub>).

Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. La première est de supposer que les deux blocs de ce copolymère sont miscibles et ne se microségrègent pas, conduisant à la formation d'un système monophasique. Dans ce cas, la valeur de Tg obtenue représenterait une valeur intermédiaire des valeurs de Tg des deux polymères.



**Figure 73** Thermogramme DSC du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-bloc-styrène)1** enregistré à 5°C/min<sup>174</sup>

La seconde hypothèse pour expliquer l'absence des deux transitions vitreuses distinctes est liée à la petite taille du bloc poly(G1<sub>bis</sub>). Le faible degré de polymérisation de ce bloc ( $\overline{DP}_n \approx 7$ ) peut conduire à une transition de  $\Delta C_p$  trop faible pour être mesurable (bien qu'elle soit mesurable sur l'homopolymère). La transition vitreuse observée sur le thermogramme correspondrait alors uniquement au bloc PS. La différence des valeurs entre la Tg mesurée ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) et la Tg habituellement rapportée pour le polystyrène ( $100^\circ\text{C}$ ) pourrait provenir du  $\overline{DP}_n$  encore relativement faible du bloc PS, qui est de l'ordre de 120. Cette dernière hypothèse est cependant peu probable car l'évolution de Tg avec la masse molaire pour le polystyrène<sup>175</sup> ( $T_g(\text{K}) = 373 - 10^5 / \overline{M}_v$ ) conduirait dans notre cas à une valeur de Tg de l'ordre de  $94^\circ\text{C}$ .

Quelle que soit l'hypothèse, les faibles valeurs de  $\overline{DP}_n$  des deux blocs, et en particulier celui du bloc poly(G1<sub>bis</sub>) sont probablement la cause du comportement thermique du copolymère. Une perspective intéressante consiste à préparer une série de copolymères à blocs pour comprendre ce comportement thermique et vérifier si l'augmentation de la taille des deux blocs fait bien apparaître les deux Tg des deux homopolymères correspondants.

<sup>174</sup> Note: les signaux enregistrés à la descente vers  $-75^\circ\text{C}$  sont des artefacts.

<sup>175</sup> *Polymer Handbook 4th edition 1999* (volume 1, page V/93).

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la préparation de polymères dendronisés par polymérisation anionique est possible. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la polymérisation était conduite en milieu polaire. Des polymères dendronisés de degrés de polymérisation voisins de 30 et avec des polymolécularités inférieures à 1,2 ont pu être préparés à partir du monomère  $G1_{bis}$ . Avec le monomère  $G1_{tris}$ , nous avons obtenu le plus souvent des oligomères de degrés de polymérisation inférieurs à 10. Cette différence de comportement s'explique très probablement par des effets stériques plus importants sur le monomère  $G1_{tris}$  qui induisent une diminution drastique de la vitesse de polymérisation. Pour d'autres conditions expérimentales (températures plus élevées, solvant à plus fort pouvoir solvatant, notamment), des polymères de masses molaires plus importantes ont pu être obtenus à partir des deux monomères, mais au prix d'une augmentation sensible de la polymolécularité. Il semble donc la polymérisation anionique soit accompagnée de réactions de transfert (ou de terminaison) qui entrent en compétition avec la vitesse de polymérisation quand des degrés de polymérisation élevés sont visés. Cependant, nous avons pu valider le caractère vivant de la polymérisation du monomère  $G1_{bis}$ , du moins dans le domaine des faibles masses molaires, par la synthèse d'un copolymère à blocs poly( $G1_{bis}$ -*bloc*-styrène).

Les polymères préparés sont purement amorphes et présentent des températures de transition très basses (aux environs de  $-30^{\circ}\text{C}$ ), et ce malgré l'encombrement stérique apporté par les dendrons. Ces valeurs très basses sont dues très probablement à la très grande flexibilité des dendrons allylsilanes.

A ce stade du projet, nous avons donc à notre disposition des polymères dendronisés ayant une surface fonctionnelle. En effet, nous avons montré que les groupes allyles présents sur les monomères n'ont pas réagi pendant la polymérisation et sont donc toujours présents sur les polymères. Nous pouvons donc envisager une fonctionnalisation de nos polymères, en exploitant cette fois la réactivité des groupes allyles. Le chapitre suivant a donc pour thème cette fonctionnalisation.



## **Chapitre 4**

# Fonctionnalisation des polymères dendronisés



A présent, nous avons à notre disposition deux séries de polymères, des polymères bi-dendronisés poly(G1<sub>bis</sub>) et tri-dendronisés poly(G1<sub>tris</sub>) de 1<sup>ère</sup> génération, porteurs de groupes terminaux allyles. Comme nous l'a confirmé l'étude par DSC, ces polymères présentent des températures de transition très faibles qui semblent montrer que l'encombrement stérique apporté par les dendrons reste malgré tout insuffisant pour induire une rigidification des macromolécules et aboutir à la formation de nano-objets cylindriques. Devant les difficultés de synthèse rencontrées pour préparer ces polymères, la préparation de polymères dendronisés de générations supérieures par cette méthode a été écartée au profit d'une « hyperfonctionnalisation » des polymères de 1<sup>ère</sup> génération poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>).

Il est en effet possible d'exploiter la réactivité des groupes terminaux allyles pour effectuer une modification chimique de la « surface » des polymères. De nombreux types de groupements chimiques peuvent en principe être greffés aux extrémités allyles des dendrons. En choisissant judicieusement des groupements chimiques qui permettent d'introduire à la fois des effets de volume et de microséparation de phase, nous pouvons nous attendre à rigidifier, voire ordonner les macromolécules. Cette « hyperfonctionnalisation » de polymères dendronisés peut donc nous permettre d'atteindre le but ultime que nous nous étions fixés à l'origine, à savoir l'obtention de nano-particules cylindriques à enveloppe fonctionnelle.

Ce chapitre décrit donc la fonctionnalisation des homopolymères poly(G1<sub>bis</sub>), poly(G1<sub>tris</sub>) et du copolymère poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène). Les groupes allyles présents sur ces polymères permettent le greffage de différents types de groupements. Nous avons choisi de greffer spécifiquement des chaînes siloxanes et des chaînes perfluorées, en utilisant respectivement la réaction d'hydrosilylation et la réaction d'addition radicalaire de thiols. L'utilisation des chaînes siloxanes et perfluorées permet de jouer conjointement sur deux effets. Tout d'abord, ces chaînes ont une section moléculaire supérieure à celle des chaînes allyles, ce qui est susceptible d'accroître l'encombrement stérique au niveau des dendrons et de forcer ainsi l'étirement du squelette polymère (à température ambiante, la section moléculaire d'une chaîne fluorée est  $\sigma = 31 \text{ \AA}^2$ , celle d'une chaîne siloxane est  $\sigma = 41 \text{ \AA}^2$ , tandis que celle d'une chaîne aliphatique est  $\sigma = 22 \text{ \AA}^2$ ). Ensuite, elles présentent une forte incompatibilité chimique avec les autres parties constitutives du polymère qui est susceptible d'engendrer des phénomènes de séparation de phase propices à l'établissement de systèmes auto-organisés. Ainsi, en alliant ces deux effets, nous espérons observer dans les polymères dendronisés fonctionnels à la fois une augmentation de la rigidité des macromolécules et des phénomènes d'organisations supramoléculaires de type cristal liquide.

La caractérisation physico-chimique des matériaux synthétisés est effectuée par différentes techniques (RMN, ATG, DSC, SEC, spectrométrie de masse MALDI-TOF). L'étude des propriétés mésomorphes et structurales est réalisée par microscopie optique en lumière polarisée et par diffraction des rayons X. Il n'a pas été possible par manque de temps d'étudier la morphologie des polymères par des techniques de microscopie en champ proche.

## I. Addition radicalaire de thiols fluorés

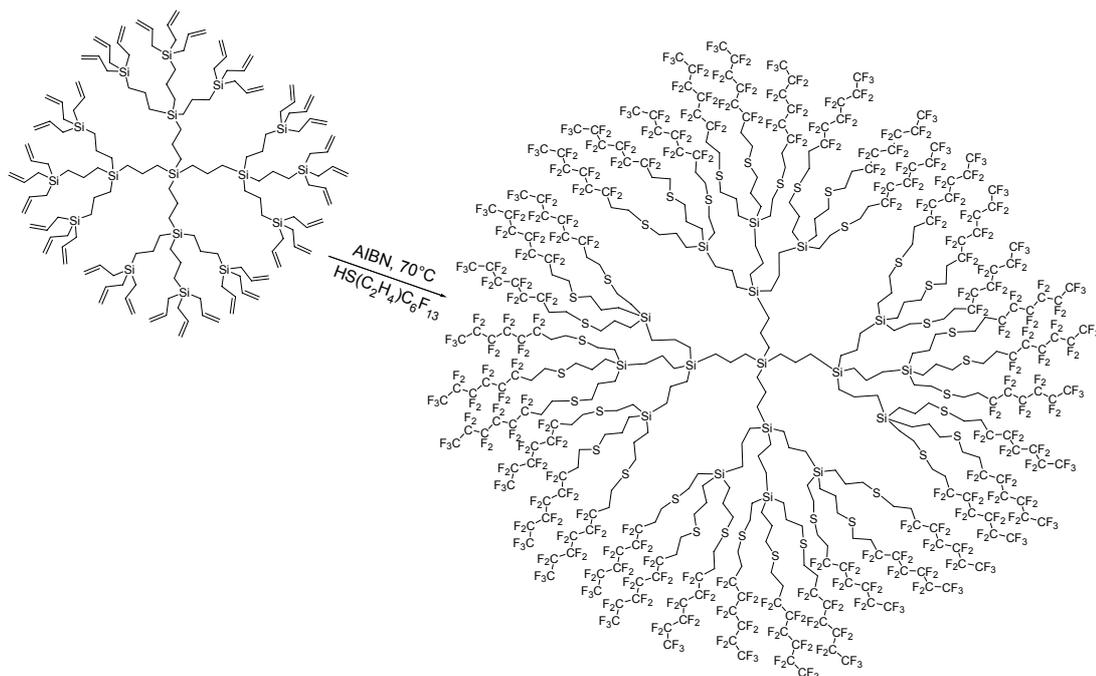
### A. Bibliographie

Notre objectif est d'« hyperfonctionnaliser » nos polymères dendronisés par des chaînes fluorées, en modifiant chimiquement les branches allyles situées à la périphérie des dendrons. Dans le chapitre 2, nous avons présenté plusieurs méthodes de synthèse de polymères à chaînes latérales fluorées par modification chimique. Nous avons montré en particulier que des polyènes pouvaient être fonctionnalisés efficacement par réaction d'addition radicalaire d'iodures ou de thiols fluorocarbonés. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser des thiols fluorocarbonés, qui sont capables de conduire à des taux de greffage très importants, comme l'a démontré par exemple Frey<sup>176</sup> pour « hyperfluorer » ses dendrimères de type carbosilane. Logiquement, nous nous sommes inspirés des travaux de cet auteur pour modifier nos polymères multiallyliques.

Dans les travaux décrits par Frey, le polyène est un dendrimère (G0-G3) comportant des branches allyles périphériques. Le greffage des chaînes fluorées sur les groupes allyles est réalisé par addition radicalaire d'un thiol fluorocarboné, le HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, en présence d'AIBN comme source de radicaux, pour conduire au dendrimère fluoré correspondant (Figure 74). En employant le thiol fluoré en assez large excès (20 à 60 %), Frey montre que la conversion des groupes allyles est totale jusqu'au dendrimère G2 (36 groupes fonctionnels). Pour le dendrimère G3 par contre, il annonce un taux de conversion non quantitatif des groupes allyles, mais il ne l'évalue pas précisément.

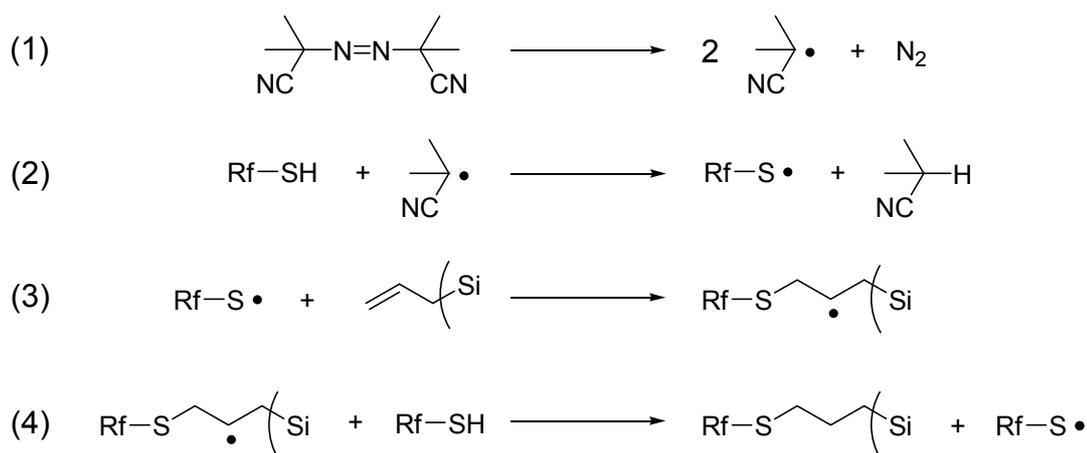
---

<sup>176</sup> Lorenz, K., Frey, H., Stühn, B., Mülhaupt, R. *Macromolecules* **1997**, 30, 6860-6868.



**Figure 74** Synthèse du dendrimère fluoré de génération 2 (Frey *et alii*)<sup>176</sup>

Le mécanisme d'addition radicalaire d'un thiol sur une oléfine est illustré sur la Figure 75. L'**amorçage** (1) est l'étape de formation des radicaux. Elle est généralement obtenue par l'intermédiaire d'un amorceur (typiquement un peroxyde ou un dérivé diazo) pouvant générer les radicaux thermiquement ou photochimiquement. Dans le cas du dérivé diazo AIBN, l'amorçage est généralement induit thermiquement, son temps de demi-vie est de 74 h à 50°C et 4,8 h à 70°C. Il y a alors transfert du radical azo sur le thiol (2). Les étapes suivantes sont l'addition du radical thiol sur la double liaison (3), puis le transfert de ce radical sur un thiol fluoré, générant un nouveau un radical thiol actif (4). Ce cycle transfert-addition (3-4) se répète alors, ce qui constitue la **propagation**. Finalement, la réaction s'achève lorsque deux espèces radicalaires se rencontrent pour se coupler, c'est l'étape de **terminaison**.



**Figure 75** Mécanisme d'addition radicalaire d'un thiol fluoré sur une fonction allylsilane en présence d'AIBN

## B. Les essais réalisés - mode opératoire

Comme nous l'avons mentionné, nous avons choisi d'appliquer la méthode décrite par Frey pour fonctionnaliser nos polymères dendronisés par des chaînes fluorées. Nous avons entrepris le greffage de deux types de thiols perfluorés ayant une longueur de segment fluoré différente :

- le 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluoro-1-octanethiol (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>) ;
- le 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-1-hexanethiol (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>).

Dans l'objectif d'étudier l'influence des effets stériques des polymères sur la réaction de greffage d'une part et sur les propriétés des polymères d'autre part, nous avons entrepris le greffage à la fois sur le poly(G1<sub>bis</sub>) et sur le poly(G1<sub>tris</sub>). On rappelle que ces polymères disposent respectivement de 6 et 9 groupes allyles par unité monomère. Sur les schémas réactionnels (Figure 76 et Figure 77) sont données les formules des polymères fluorés dans le cas où la conversion serait totale et en absence de réaction secondaire. Les polymères que nous avons sélectionnés pour le greffage ont été choisis en fonction de leur  $\overline{DP}_n$  et de leur polymolécularité. Dans la mesure du possible nous avons utilisé les polymères qui présentaient à la fois des  $\overline{DP}_n$  élevés et une faible polymolécularité. Les caractéristiques des polymères de départ et le type de chaîne fluorée utilisé sont récapitulés dans le Tableau 15.

Essai	Polymère fluoré	Polymère précurseur	Thiol utilisé
1	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub></b>	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)18</b> $\overline{M}_w = 14600$ ; Ip = 1,11	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>
2	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b>	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)20</b> $\overline{M}_w = 15000$ ; Ip = 1,12	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>
3	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(A)</b>	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)2</b> $\overline{M}_w = 6000$ ; Ip = 1,05	HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>
4	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)</b>	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)5</b> $\overline{M}_w = 15700$ ; Ip = 1,26	

**Tableau 15** Essais de fonctionnalisation par des thiols fluorés des polymères poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>)

En utilisant des polymères de départ de caractéristiques analogues (essais 1 et 2), l'objectif est d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne fluorée sur les propriétés finales du polymère. Les essais 3 et 4, réalisés avec le même thiol fluoré, ont pour but de suivre l'influence de la masse molaire du polymère de départ sur les propriétés finales.

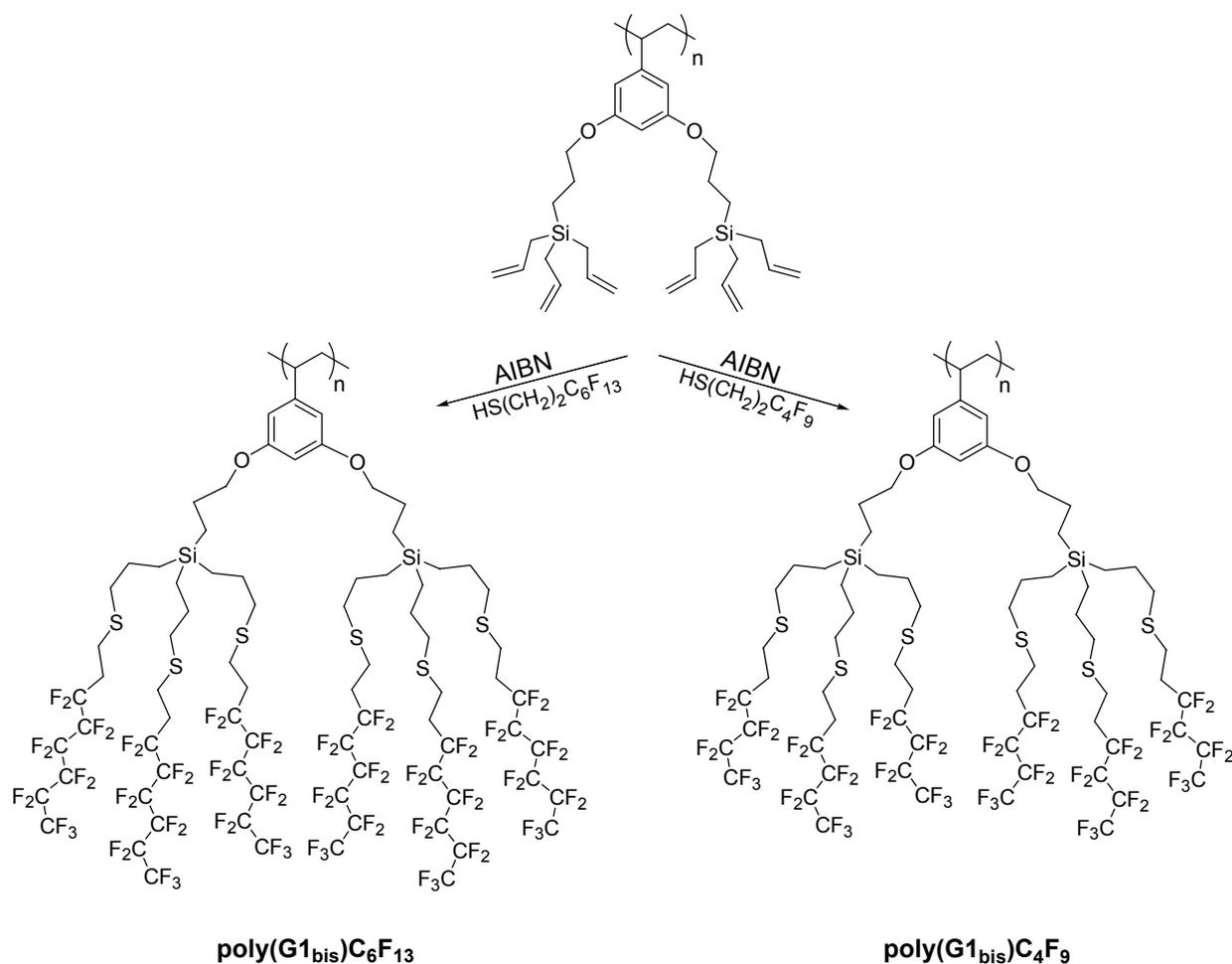
En pratique, les synthèses ont été réalisées sur 100 à 250 mg de polymère. Le thiol perfluoré a été ajouté en grand excès (3 équivalents par fonction allyle) ; ce composé sert donc à la fois de solvant et de réactif. Une très faible quantité de co-solvant a systématiquement été ajoutée, il s'agit de l'heptane (essai 1) et du toluène (essais 2 à 4). Le mode opératoire détaillé pour la synthèse du **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** est donné ci-après en exemple.

#### Mode opératoire détaillé pour le **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**

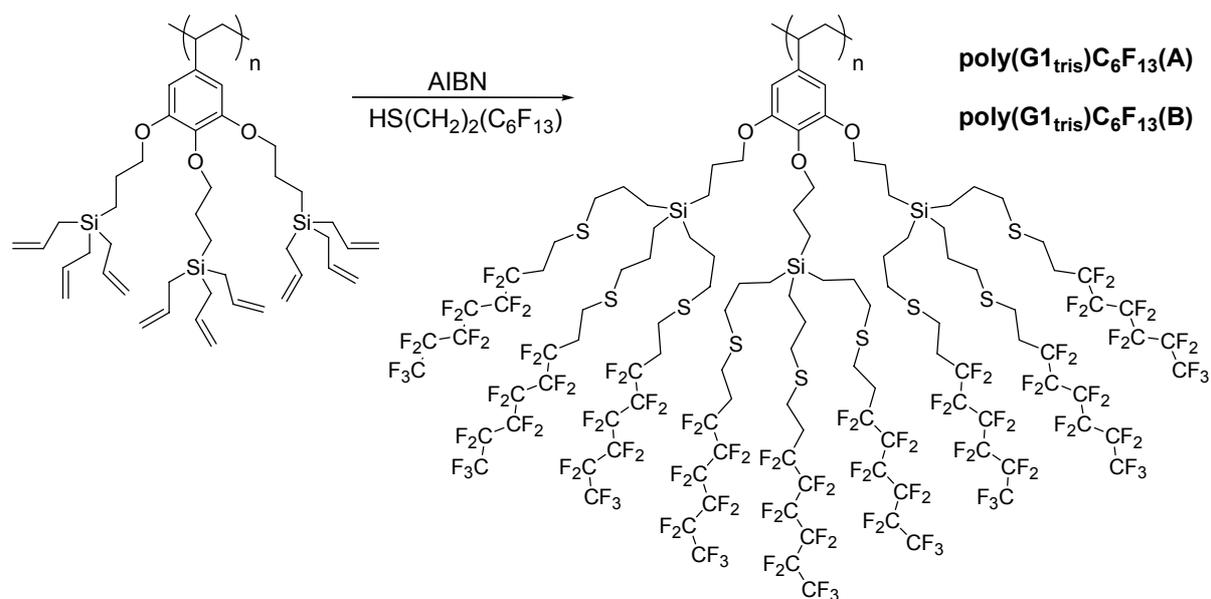
Dans un ballon bicol de 25 mL, on introduit 203 mg (soit 2,33 mmol de doubles liaisons) de polymère poly(G1<sub>bis</sub>) et 0,9 mL (soit 3,8 mmol) de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluoro-1-octanethiol ; on ajoute également 0,4 mL de *n*-heptane comme co-solvant. On ajoute ensuite 8 mg (soit 0,05 mmol) d'AIBN. Après 5 dégazages et mise sous argon, le mélange est chauffé progressivement : d'abord à 50°C pendant une heure, puis à 60°C pendant une heure, à 70°C pendant une nuit, et enfin 80°C pendant 3 heures supplémentaires. Après refroidissement, on ajoute à nouveau 0,56 mL (soit 2,36 mmol) de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluoro-1-octanethiol et 9,2 mg (soit 0,05 mmol) d'AIBN. Après 5 dégazages, le mélange est à nouveau chauffé à 50°C, 60°C, 70°C pendant une heure à

chaque température, puis à 80°C pendant une nuit. Après refroidissement, on effectue une précipitation dans du méthanol. Le polymère est récupéré et est lavé 3 fois avec du CHCl<sub>3</sub> à ébullition. Le polymère est finalement solubilisé dans du Fréon 113 et précipité deux fois dans du méthanol. Après séchage à l'étuve, on obtient une poudre blanche collante (m = 670 mg, R = 62 %).

Mise à part la nature du co-solvant, une légère variation dans les paliers de température a été apportée entre les essais 1 et les essais 2, 3 et 4. La réaction de greffage pour les essais 2 à 4 a été effectuée avec des temps de paliers plus long (6 h à 50°C, 12 h à 60°C) et une température maximale de 70°C. Notre intention était d'éviter une décomposition trop brutale de l'AIBN et donc la génération d'une quantité trop importante de radicaux.



**Figure 76** Fonctionnalisation d'un polymère poly(G1<sub>bis</sub>) par les thiols HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> et HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (cas d'une fonctionnalisation totale)



**Figure 77** Fonctionnalisation d'un polymère poly(G1<sub>tris</sub>) par le thiol HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (cas d'une fonctionnalisation totale)

La suite de ce chapitre a pour objet la caractérisation physico-chimique des polymères fluorés. Tous les polymères ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse enthalpique différentielle (DSC). Le polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** a été caractérisé en plus par MALDI-TOF, analyse élémentaire et diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

## C. Caractérisation physico-chimique des polymères obtenus

### 1. Solubilité

Les polymères obtenus se présentent tous sous la forme d'une poudre blanche collante. Ils sont insolubles dans les solvants organiques usuels (THF, acétone, chloroforme, toluène, etc.) ; par contre, ils sont solubles dans les solvants fluorés tels que l'hexafluorobenzène, le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (Fréon 113) ou le  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluorotoluène. Ces constats donnent déjà une indication sur la forte teneur en fluor des polymères. Boutevin<sup>177</sup> a montré que la modification chimique du polybutadiène par addition de thiols fluorés de type

<sup>177</sup> Boutevin, B., Hervaud, Y., Nouri, M. *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 8, 877-882.

HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> n'altérerait pas la solubilité dans les solvants organiques usuels. Par contre, la solubilité dans les solvants organiques usuels est faible voire nulle pour les copolymères de type PS-*bloc*-PI qui portent 2 à 3 branches perfluorooctyles par unité monomère du bloc PS.<sup>178</sup> Le même phénomène est rencontré sur les dendrimères perfluorés synthétisés par Frey<sup>176</sup> : à partir de la génération 2, les dendrimères deviennent insolubles dans les solvants organiques usuels. Il n'est donc pas surprenant de constater un tel comportement pour nos polymères qui peuvent (potentiellement) accueillir de 6 à 9 chaînes fluorées par motif de répétition.

La suite de la discussion a pour objet la détermination du taux de greffage, c'est-à-dire la détermination du nombre de chaînes fluorées contenues sur chaque unité de répétition.

## 2. Taux de greffage

La détermination du taux de greffage a été réalisée par RMN <sup>1</sup>H. En raison de leur insolubilité dans le CDCl<sub>3</sub>, les polymères ont été analysés dans un mélange Fréon 113/CDCl<sub>3</sub> comme l'ont fait certains auteurs.<sup>179</sup>

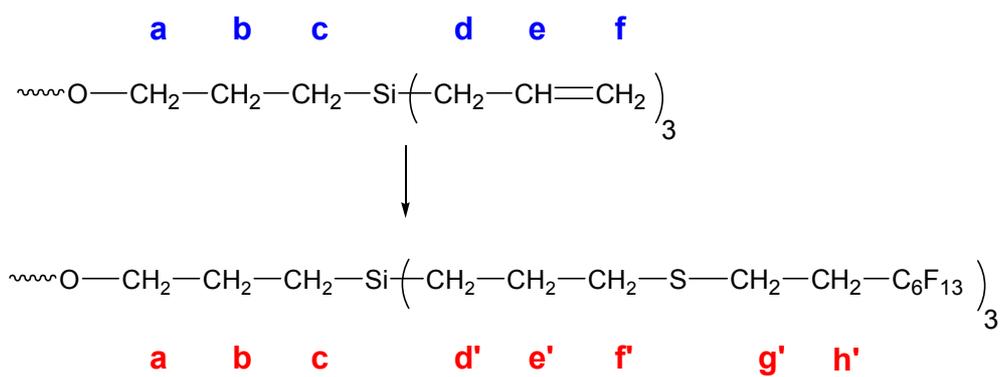
### a. Analyse du polymère poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au polymère poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. Sur la Figure 79 sont donnés les spectres RMN <sup>1</sup>H du polymère avant et après greffage, l'attribution des signaux est expliquée sur la Figure 78.

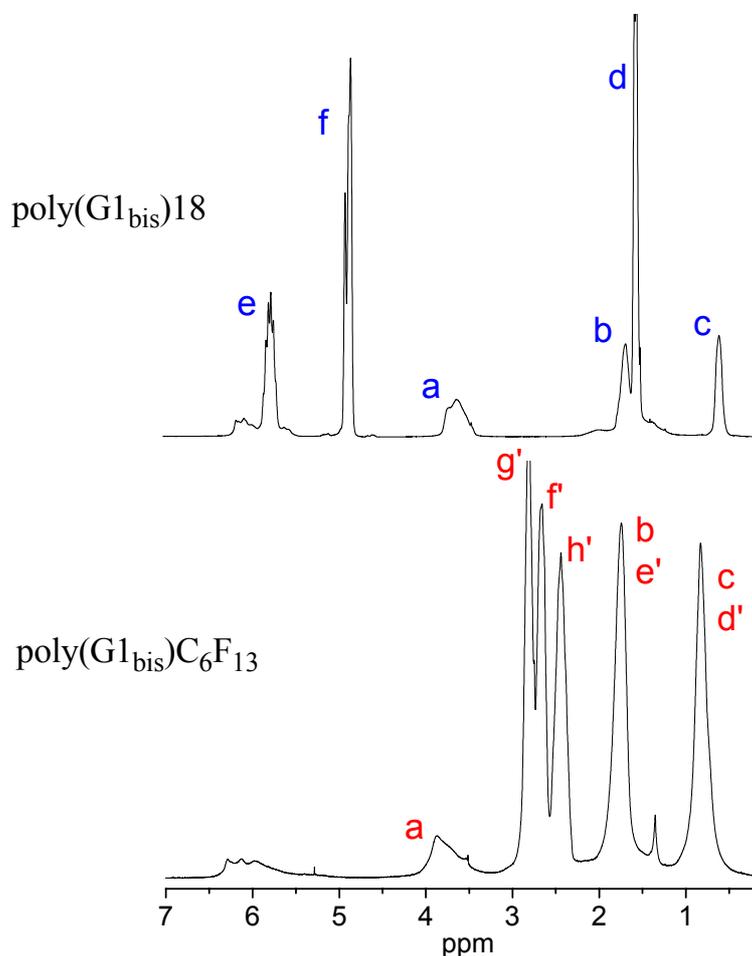
---

<sup>178</sup> Xiang, M., Li, X., Ober, C. K., Char, K., Genzer, J., Sivaniah, E., Kramer, E. J., Fisher, D. A. *Macromolecules* **2000**, 33, 6106-6119.

<sup>179</sup> Andruzzi, L., Chiellini, E., Galli, G., Li, X., Kang, S. H., Ober, C. K. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1684-1692.



**Figure 78** Indexation des protons pour l'attribution des signaux

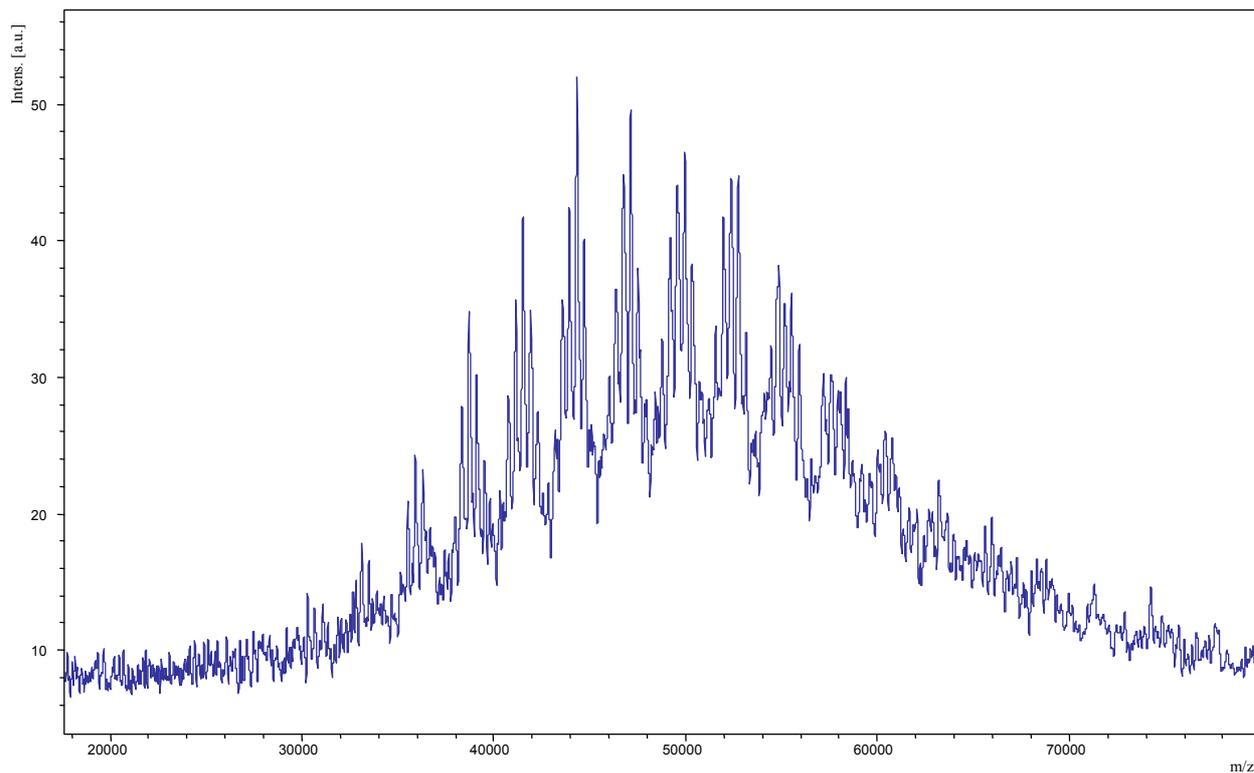


**Figure 79** Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'un polymère bi-dendronisé avant et après addition radicalaire du thiol fluoré  $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{F}_{13}$

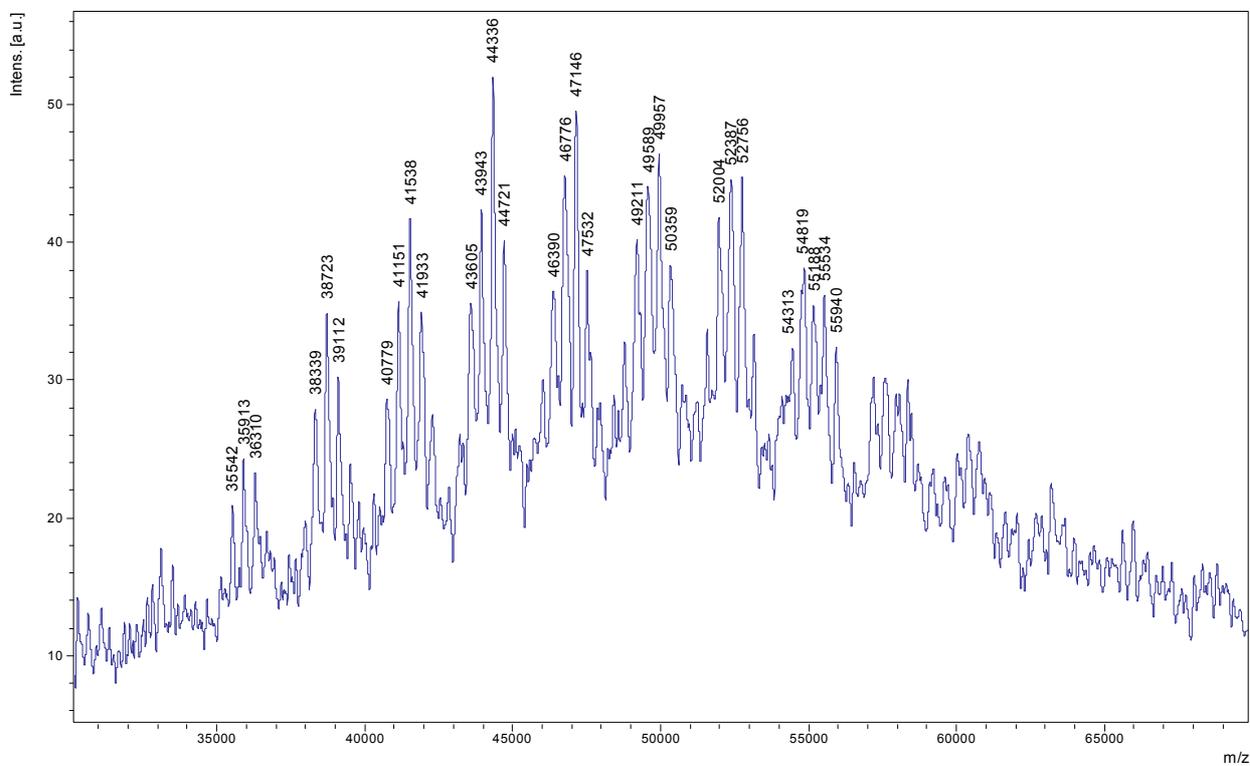
Nous constatons la disparition totale des pics correspondant aux protons allyles (e et f) vers 4,8 et 5,8 ppm. Trois nouveaux signaux, situés entre 2 et 3 ppm, apparaissent ; ils correspondent aux protons méthylènes (f', g' et h') se situant au voisinage de l'atome de soufre. De plus, l'intensité relative des pics situés en dessous de 2 ppm augmente, conformément à l'apparition des nouveaux groupements méthylènes (d', e'). Finalement, l'intensité relative de l'ensemble des pics du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** par rapport aux protons OCH<sub>2</sub> (a) (choisis comme référence) est en parfait accord avec une substitution totale des groupes allyles par les chaînes fluorées. A la précision près de la RMN, le taux de greffage apparaît donc quantitatif, chaque unité monomère de ce polymère contient 6 chaînes fluorées.

Dans le but d'estimer la qualité de la réaction de greffage sur ce polymère, celui-ci a été analysé par spectrométrie de masse (MALDI-TOF). L'étude a été effectuée par J.M. Strub du Laboratoire de Spectroscopie de Masse Bio-Organique (LSMBO) de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM).

Ce travail a nécessité la modification des conditions classiques de préparation des échantillons. Le polymère a dû préalablement être solubilisé dans un mélange fréon 113/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avant d'être mélangé à la matrice (solution concentrée de Dithranol : 1,8,9-trihydroxyanthracène, dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). L'analyse a été effectuée sur un spectromètre de masse MALDI-TOF (Ultraflex Bruker Bremen) en mode linéaire négatif calibré avec la BSA (Bovin Serum Albumin).



**Figure 80** Spectre MALDI TOF du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**



**Figure 81** Partie centrale du spectre MALDI TOF du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**

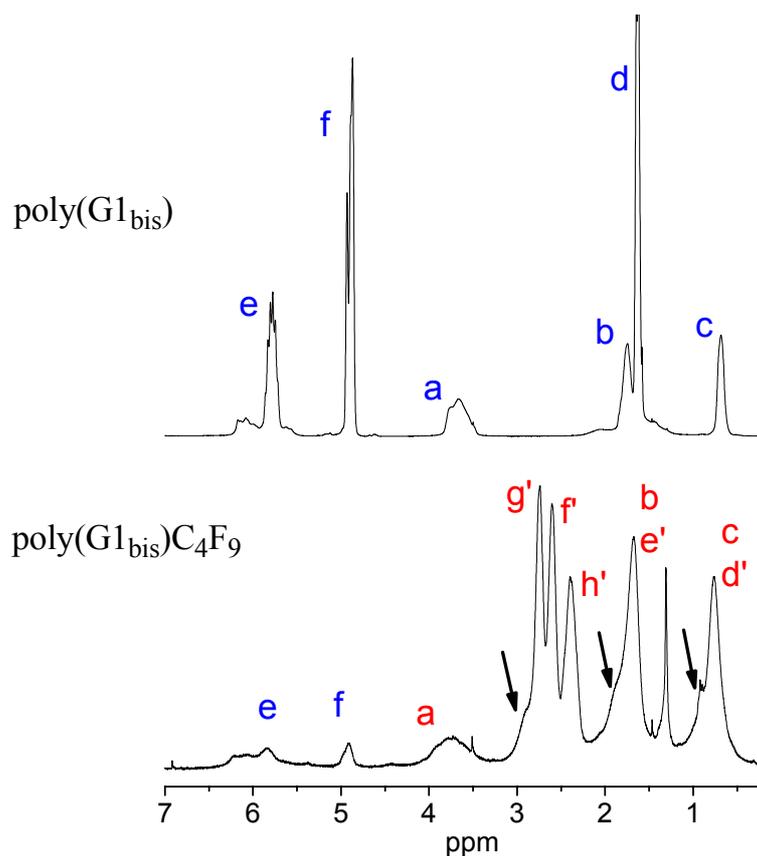
La première analyse du spectre MALDI-TOF obtenu (Figure 80) montre clairement une distribution monomodale des masses, avec absence de signal ou d'épaulement dans le domaine des masses molaires élevées. La réaction de greffage ne s'est donc pas accompagnée de réactions de transfert significatives. L'examen détaillé de la partie centrale du spectre (Figure 81) montre que celui-ci se compose de massifs uniformément répartis sur la gamme  $m/z$ . La valeur de l'écart entre ces massifs est en moyenne égale à la masse d'un motif monomère totalement substitué, soit  $2801 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nous avons donc une preuve supplémentaire que le taux de greffage est sensiblement égal à 100 %. La qualité du spectre nous permet en outre de résoudre les massifs : nous constatons que les pics sont équidistants de  $380 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  en moyenne, ce qui correspond à la masse molaire d'une chaîne fluorée. Ces résultats montrent qu'il ne manque qu'un nombre très faible de chaînes fluorées sur la totalité de la chaîne polymère, confirmant ainsi la qualité remarquable du greffage atteinte pour ce polymère.

Enfin, signalons que la caractérisation de ce polymère par analyse élémentaire (et notamment la détermination du taux de fluor) est en cours.

#### **b. Analyse des polymères $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})\text{C}_4\text{F}_9$ , $\text{poly}(\text{G1}_{\text{tris}})\text{C}_6\text{F}_{13}$ (A) et $\text{poly}(\text{G1}_{\text{tris}})\text{C}_6\text{F}_{13}$ (B)**

Après la caractérisation du  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})\text{C}_6\text{F}_{13}$ , nous nous sommes intéressés à caractériser les autres polymères fluorés que nous avons synthétisés, c'est-à-dire le polymère bi-dendronisé  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})$  sur lequel ont été greffées des chaînes fluorées courtes ( $\text{C}_4\text{F}_9$ ), et les polymères tri-dendronisés  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{tris}})$  sur lesquels ont été greffées des chaînes longues ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ). Ces trois polymères fluorés sont discutés ensemble car ils présentent des résultats très similaires.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces polymères nous indiquent que la conversion des groupes allyles n'est pas totale. On peut voir par exemple sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})\text{C}_4\text{F}_9$  (Figure 82) la présence de signaux résiduels (e et f) autour de 5,6 et 4,8 ppm correspondant aux protons allyles. La comparaison des intensités relatives de ces pics avec celle du pic correspondant aux protons  $\text{OCH}_2$  (dont l'intensité ne varie pas avec la fonctionnalisation) permet d'estimer le taux de chaînes allyles résiduelles. Les valeurs, comprises entre 2 et 15 % selon le polymère, sont rapportées dans le Tableau 16.



**Figure 82** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des polymères bi-dendronisés avant et après addition radicalaire du thiol fluoré  $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{C}_4\text{F}_9$

Polymère fluoré	Taux de chaînes allyles résiduelles par unité monomère	Taux de chaînes fluorées par unité monomère	Nombre moyen de chaînes fluorées par unité monomère
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub></b>	~ 0 %	~ 100 %	~ 6,0
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b>	~ 9 ± 5 %	~ 64 ± 10 %	~ 3,8
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(A)</b>	~ 2 ± 2 %	~ 82 ± 10 %	~ 7,4
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)</b>	~ 15 ± 5 %	~ 78 ± 10 %	~ 7,0

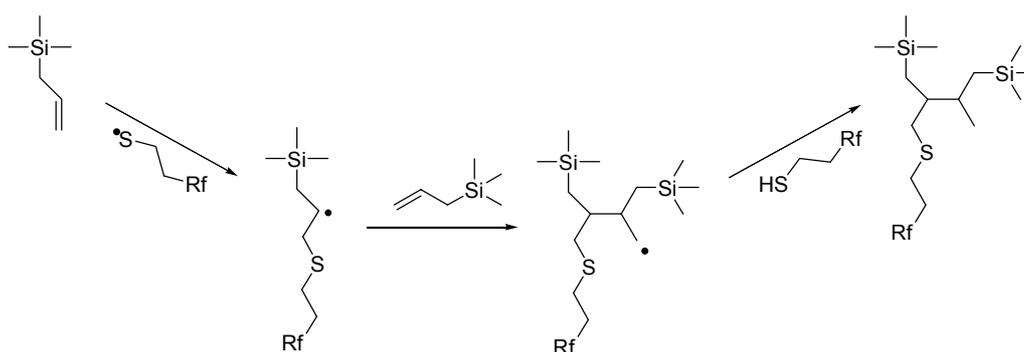
**Tableau 16** Estimation du taux de greffage par RMN  $^1\text{H}$

L'intégration des pics  $g'$ ,  $f'$  et  $h'$  entre 2 et 3 ppm (protons méthylènes au voisinage de l'atome de soufre) montre également que le taux de chaînes fluorées greffées (de 64 à 100 %) n'est pas toujours quantitatif ; de plus, les valeurs trouvées ne sont pas en accord avec celles

trouvées à partir du nombre de protons allyliques résiduels (l'attribution des signaux est précisée sur la Figure 78).

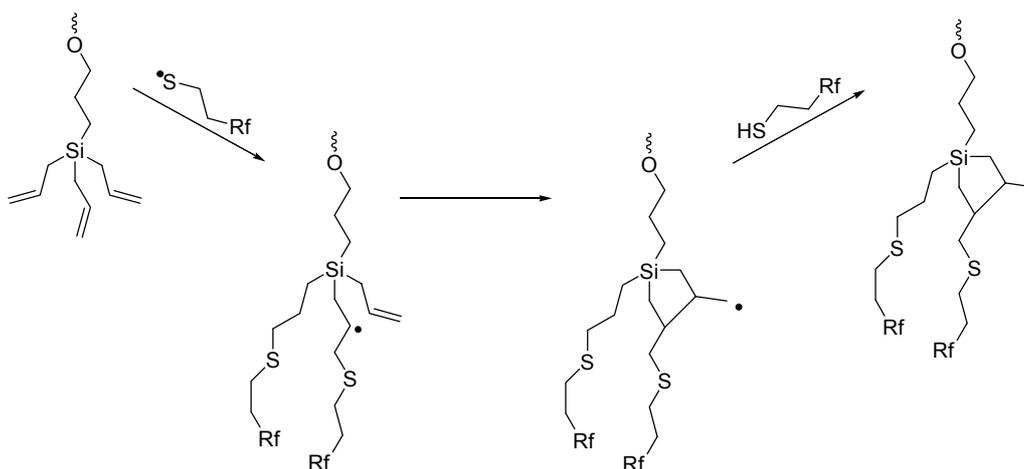
Par ailleurs, on peut visualiser sur les spectres de ces trois polymères fluorés des épaulements sur les pics situés en dessous de 3 ppm (symbolisés par les flèches sur la Figure 82). Ces observations nous incitent à envisager des défauts dans la structure chimique de ces polymères.

Il est bien connu que les réactions radicalaires peuvent donner lieu à des réactions de transfert ou de recombinaison. Dans notre cas on peut suspecter l'existence d'une réaction de transfert du radical alkyle, non pas sur un thiol (cas idéal), mais sur une double liaison allylique voisine voisine, comme représenté sur la Figure 83) pour une addition de type Markovnikoff. Cette réaction de transfert pourrait alors expliquer à la fois le manque de chaînes fluorées et l'apparition des signaux supplémentaires sur les spectres RMN. Plus particulièrement, cette réaction de transfert pourrait s'établir entre deux dendrons (intermoléculaire) ou au sein d'un même dendron (intramoléculaire) pour conduire à un dérivé de cyclopentylsilyle (cas d'une addition de type Markovnikoff)<sup>176</sup>, comme présenté sur la Figure 84. Le transfert intramoléculaire semble le plus favorable compte tenu du fort rapprochement des chaînes allyles qui sont directement liées à l'atome de silicium. Cette réaction pourrait alors s'apparenter à la cyclisation de type 5-exo observée avec certains radicaux secondaires.<sup>180</sup>



**Figure 83** Mécanisme proposé pour le transfert d'un radical sur un groupe allyle (cas d'une addition de type Markovnikoff)

<sup>180</sup> March, J. dans *Advanced Organic Chemistry 3<sup>rd</sup> edition* **1985** (chapitre 15, p 675)



**Figure 84** Mécanisme proposé pour le transfert d'un radical sur un groupe allyle appartenant au même dendron (cas d'une addition de type Markovnikov)

Il est surprenant que cette réaction parasite soit survenue seulement pour la synthèse des polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>**, **poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(A)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)**, et pas pour la synthèse du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**. Une hypothèse possible pour expliquer ce résultat repose sur la **nature du solvant** utilisé pour la réaction d'addition radicalaire. Alors que l'heptane a été utilisé comme co-solvant pour la synthèse du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, le toluène a été utilisé pour la synthèse des trois autres polymères. En théorie, les espèces radicalaires sont peu sensibles à la nature du solvant, contrairement aux espèces ioniques. La littérature rapporte cependant quelques exemples de réactions pour lesquelles la nature du solvant intervient.<sup>181</sup> Il est possible, dans notre cas, que le toluène affecte la diffusion des thiols perfluorés au sein du polymère et favorise la réaction de transfert vers une fonction allyle.

La présence de fonctions allyles résiduelles pourrait aussi s'expliquer par la température plus faible utilisée pour la synthèse des polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>**, **poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(A)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)**. Alors que la température maximale était de 80°C pour la synthèse du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**, elle n'est que de 70°C pour la synthèse des trois autres polymères. Cette température est probablement insuffisante pour permettre la conversion de toutes de toutes les fonctions allyles du polymère par des chaînes radical thiols.

<sup>181</sup> Smith, M. B. and March, J. *March's - Advanced Organic Chemistry 5<sup>th</sup> edition* **2001** (chapitre 4, p 906).

Des caractérisations supplémentaires (analyse élémentaire, spectrométrie de masse MALDI-TOF) pourraient nous donner des informations sur la nature et la proportion des réactions secondaires ; ces analyses sont en cours.

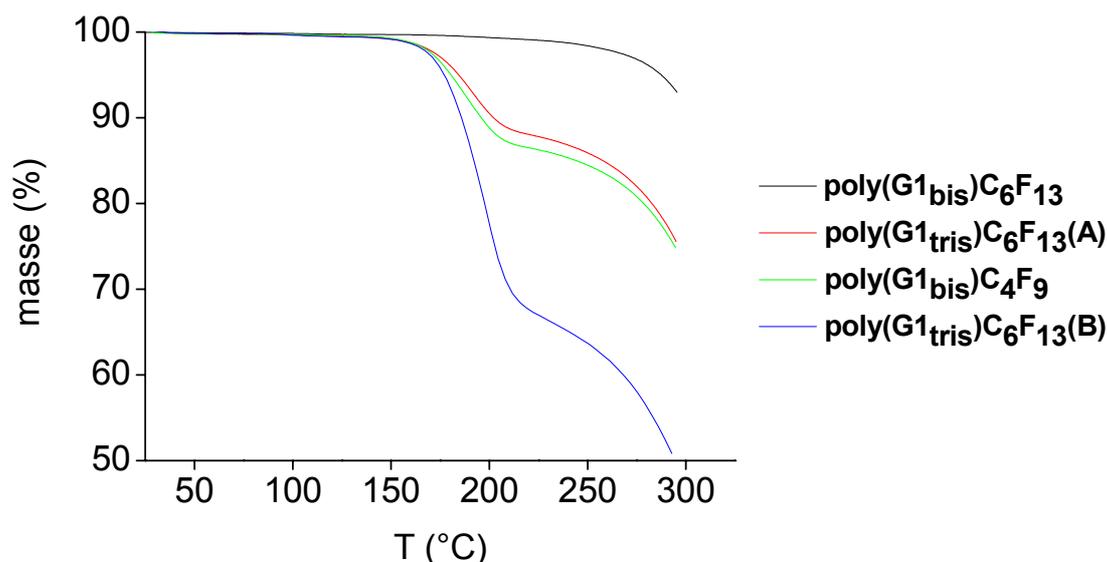
En conclusion, un greffage quantitatif du thiol fluoré HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> a pu être effectué sur le polymère bi-dendronisé G1<sub>bis</sub>, conduisant ainsi à la présence de 6 chaînes fluorées par unité monomère. C'est la première fois où autant de chaînes fluorées sont greffées par unité monomère. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que des polymères présentant un maximum de 3 chaînes fluorées par unité monomère avaient été synthétisés.

Pour certains polymères, le greffage s'est avéré incomplet et semble s'être accompagné de réactions secondaires. Un effet de solvant est suspecté. Des caractérisations supplémentaires sur les polymères pourront nous permettre de déterminer la nature de ces réactions secondaires.

### 3. Etude du comportement thermique par ATG

Les polymères fluorés ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique dans le but d'évaluer leur stabilité thermique (Figure 85). L'analyse thermogravimétrique indique que l'échantillon **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** est stable thermiquement jusqu'à environ 225°C (perte de masse inférieure à 1 %).

Un comportement différent est observé pour les trois autres polymères (**poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>**, **poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(A)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)**) : une dégradation en deux étapes se produit. On assiste à une première perte de masse (de l'ordre de 15 à 30 % selon le polymère) à environ 160°C, puis après un palier, les échantillons se dégradent à environ 220°C. La différence entre les deux profils de dégradation est surprenante. Ce comportement pourrait avoir une relation avec la structure chimique suspectée imparfaite de ces trois derniers polymères.



**Figure 85** Thermogrammes ATG des polymères fluorés

#### 4. Etude par microscopie en lumière polarisée

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les chaînes fluorées possèdent un fort pouvoir microségrégant qui est susceptible d'induire dans les polymères fluorés une auto-organisation supramoléculaire de type cristal liquide. Si nos polymères présentent une phase avec une telle organisation, elle peut être mise en évidence à partir de l'observation au microscope optique polarisant.

En pratique, cette technique consiste à observer entre deux polariseurs croisés un film mince de polymère entre une lame et une lamelle de verre. La texture observée est caractéristique du type et de la symétrie de l'organisation moléculaire. En particulier, la nature biréfringente des phases liquide-cristallines uni-axiales et bi-axiales peut être mise en évidence par microscopie.

Par observation au microscope polarisant, nos polymères fluorés ne présentent pas de biréfringence spontanée, même après plusieurs recuits. Une faible biréfringence peut cependant être induite par effet mécanique de cisaillement de l'échantillon, elle finit par disparaître sous l'effet d'un chauffage modéré (60 à 90°C selon le polymère). Cette biréfringence se traduit par une texture uniforme blanchâtre sans défaut caractéristique. Le

polymère **polyA(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** est le seul polymère qui ne présente pas de biréfringence par cisaillement. Sur le Tableau 17 sont rassemblées les valeurs des températures de disparition de la biréfringence induite pour chaque polymère.

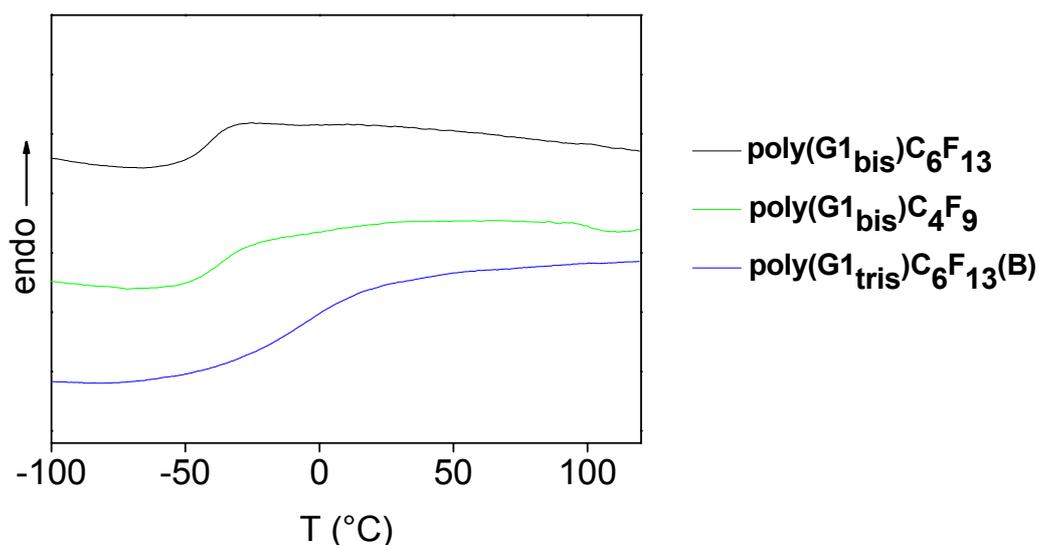
Polymère fluoré	Température maximale de biréfringence
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub></b>	90°C
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b>	60°C
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>5(A)<sup>o</sup></b>	non biréfringent
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)</b>	70°C

**Tableau 17** Températures maximales de biréfringence pour les polymères fluorés

## 5. Etude du comportement thermique par DSC

L'analyse enthalpique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) a été utilisée pour étudier le comportement thermique de nos polymères fluorés. Ces derniers ont été soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement à des vitesses différentes dans une gamme de températures allant de -100 à +150°C.

Sur la large plage de température explorée, les polymères ne présentent qu'un seul événement thermique à basse température qui correspond à une température de transition vitreuse T<sub>g</sub>. Les thermogrammes ne présentent aucune variation de chaleur dans le domaine de température correspondant à la disparition de biréfringence observée au microscope (Figure 86). La disparition de la biréfringence est donc liée à la fluidification de l'échantillon induisant la relaxation de l'orientation par cisaillement et non au passage d'une transition de phase.



**Figure 86** Thermogrammes DSC obtenus à 5°C/min au 2<sup>ème</sup> chauffage

Les valeurs des température de transition vitreuse varient selon les polymères. Elles sont de l'ordre de  $-35^{\circ}\text{C}$  pour les polymères bi-dendronisés fluorés. Le type de chaîne fluorée greffée a peu d'influence sur la valeur de  $T_g$ . Le polymère tri-dendronisé fluoré de faible degré de polymérisation a également une température de transition vitreuse d'environ  $-30^{\circ}\text{C}$ , tandis que la  $T_g$  du polymère tri-dendronisé fluoré de degré de polymérisation élevé est voisine de  $0^{\circ}\text{C}$  (Tableau 18).

Polymère fluoré	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) du polymère fluoré	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) du polymère précurseur
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub></b>	-41	-30
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub></b>	-35	-30
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(A)</b>	-30	-60
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(B)</b>	0	-50

**Tableau 18** Températures de transition vitreuse avant et après greffage des chaînes fluorées

Il est surprenant de constater que les températures de transition vitreuse  $T_g$  des polymères bi-dendronisés **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** et **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>** soient similaires à celles des polymères non fonctionnalisés : elles restent inférieures à  $-30^{\circ}\text{C}$ . Par contre, sur les polymères tri-dendronisés, on assiste à une forte augmentation de la température de transition

vitreuse après la fonctionnalisation. Ce dernier résultat est plus en adéquation avec les résultats de la littérature<sup>182</sup> ; habituellement, le greffage de chaînes fluorées sur un polymère linéaire entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse.

Une dernière remarque peut être faite sur les valeurs de la variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  associée aux transitions vitreuses des polymères fluorés : elles sont de l'ordre de  $0,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour tous les polymères fluorés et sont donc analogues à celles des polymères de départ (*cf.* chapitre 3-V/D).

## 6. Etude structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg est une technique de choix pour confirmer la présence ou non d'un caractère liquide cristallin et pour caractériser la structure d'une mésophase. Par cette technique, nous avons analysé le polymère fluoré **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** qui est le mieux défini chimiquement.

En pratique, l'échantillon est placé dans une cuve d'environ 0,2 mm d'épaisseur. Le choix d'une épaisseur aussi faible (l'épaisseur usuelle est de 1 mm pour les produits organiques) résulte du fort pourcentage massique  $x_m$  en fluor du polymère ( $x_m(\text{F}) \approx 53 \text{ g-}\%$ ). Le coefficient d'absorption massique  $\mu_m$  du fluor ( $\mu_m(\text{F}) = 14,7 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) pour la raie  $K_{\alpha 1}$  du Cuivre est en outre particulièrement important par rapport à celui du carbone ( $\mu_m(\text{C}) = 3,9 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ ).<sup>183</sup> Les montages de diffraction utilisés sont présentés dans l'Annexe 2.

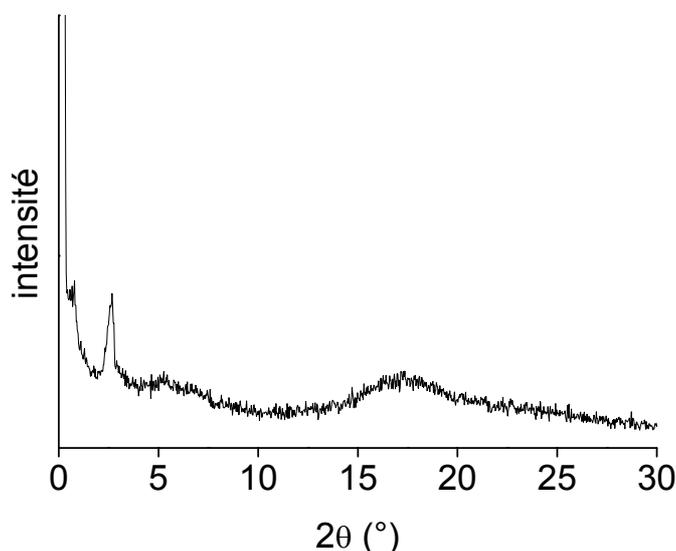
Les clichés de diffraction obtenus sont présentés en Figure 87 (détection par compteur courbe) et Figure 88 (détection par écran photostimulable). Le cliché de la Figure 87 ne présente pas de vrai pic de diffraction, mais seulement une bande de réflexion assez diffuse pour des valeurs de  $2\theta \approx 2,69^\circ$  qui correspond à une distance caractéristique de l'ordre de 29 Å. Il semble donc que la présence des chaînes fluorées induisent un ordre à courte portée dans le matériau. On envisage la présence de groupes cybotactiques de phase smectique, c'est-à-dire des groupes se répétant sur de faibles distances. Notons que cette bande de réflexion disparaît progressivement par chauffage à partir de 80-90°C.

---

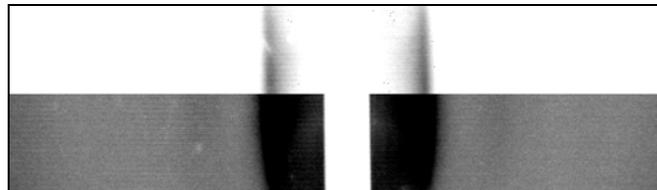
<sup>182</sup> Bernardo Bouteiller, V. *Thèse 1995*, Université Paris VI.

<sup>183</sup> <http://www.iamp.tohoku.ac.jp/database/scm/AXS/index.html>

Sur les clichés, on distingue encore une bande très diffuse dans la région des grands angles ( $2\theta \approx 17^\circ$ ) qui correspond à la distance moyenne entre chaînes perfluorées (5,1 Å).



**Figure 87** Digramme de diffraction du **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** à 25°C sur compteur courbe



**Figure 88** Cliché de diffraction du **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>** à 25°C (faible et fort contrastes) sur écran photostimulable

A partir de la 1<sup>ère</sup> réflexion sur le diffractogramme de la Figure 87, il est possible de calculer une distance de corrélation grâce à la formule de Scherrer (taille du cristal parfait qui donnerait la même largeur à mi-hauteur) :

$$L = \frac{0,888\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{avec } \lambda = 1,5405 \text{ \AA}$$

Cette formule conduit à une valeur de distance de corrélation d'environ 200 Å. Cette valeur qui correspond à environ 6-7 épaisseurs moléculaires indique un ordre positionnel à

courte portée. Comme la phase n'est pas biréfringente à haute température, il faut la classer parmi les phases amorphes avec une pré-organisation à courte portée vraisemblablement de type smectique ou colonnaire.

Compte tenu du fort pouvoir microségrégant des chaînes fluorées, il est étonnant que la fonctionnalisation des polymères par ce type de chaîne ne conduise pas à une organisation mésomorphe des polymères à longue distance. S'il s'agit bien d'une pré-organisation de type smectique, il est probable qu'avec 6 chaînes fluorées par unité monomère, la densité des parties fluorées soit trop importante par rapport aux parties hydrocarbonées pour conduire à une organisation bidimensionnelle bien définie et à longue portée (phase smectique) des macromolécules. Inversement, on peut aussi envisager que ce nombre de 6 chaînes fluorées par unité monomère constitue un nombre insuffisant pour permettre aux chaînes fluorées d'envelopper totalement la surface des macromolécules et conduire à la formation d'une phase colonnaire. Pour répondre à cette question, il serait intéressant de préparer d'autres polymères et de vérifier si, en greffant moins de chaînes fluorées (moins de 6 chaînes par unité monomère), on stabilise une phase smectique et si, à l'inverse, en greffant davantage de chaînes fluorées (plus de 6 chaînes par unité monomère) on forme une phase colonnaire.

## D. Conclusion

Nous avons fonctionnalisé par des chaînes fluorées les polymères bi- et tri-dendronisés poly(G1<sub>bis</sub>) et poly(G1<sub>tris</sub>) possédant respectivement 6 et 9 groupes fonctionnels allyles. Les caractéristiques des polymères obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'addition radicalaire de thiols est une méthode très efficace pour introduire des groupes fluorés sur nos polymères dendronisés à fonctions allyles terminales. Des taux de substitution quasi-quantitatifs peuvent être obtenus. Pour certains polymères, la réaction de greffage semble s'accompagner de réactions de transfert qui peuvent être évitées en jouant sur la nature du co-solvant de la réaction. Les polymères obtenus présentent une densité de chaînes fluorées très importante (6 chaînes fluorées par unité de répétition pour le **poly(G1<sub>bis</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>**) et constituent à notre connaissance les premiers exemples de polymères présentant autant de chaînes latérales fluorées par unité monomère.

- Malgré la présence de ce grand nombre de chaînes fluorées, les polymères conservent un caractère amorphe. Il est cependant surprenant de constater que les températures de transition vitreuse des polymères bi-dendronisés fonctionnalisés soient similaires à celles de leurs précurseurs. Les polymères tri-dendronisés fonctionnalisés, par contre, manifestent un comportement plus classique, c.-à-d. une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  qui témoigne d'un accroissement de la rigidité de la macromolécule sous l'effet de l'« hyperfluorination ».
- La fonctionnalisation des polymères dendronisés par 6 chaînes fluorées entraîne la formation d'un pré-ordre cristal liquide. L'absence d'organisation à longue portée est *a priori* étonnante connaissant le fort pouvoir microségrégant des chaînes fluorées. Il semblerait que la densité de chaînes fluorées soit trop forte, ou au contraire insuffisante, pour conduire à une organisation à longue distance des macromolécules sous l'effet d'une ségrégation des parties fluorées et hydrocarbonées.

## II. Greffage de chaînes oligosiloxanes par hydrosilylation

L'objectif consiste cette fois à « hyperfonctionnaliser » nos polymères dendronisés par des motifs siloxanes en modifiant chimiquement les branches allyles situées à la périphérie des dendrons. Pour cette réaction de greffage, nous avons utilisé la réaction d'hydrosilylation qui est une réaction pratique et efficace pour additionner un dérivé silylé sur une oléfine terminale. A notre connaissance et comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre 2-II/B, la littérature ne mentionne qu'un seul exemple de modification chimique de polymères par des motifs oligosiloxanes : la modification d'un copolymère poly(styrène-*bloc*-isoprène) par le pentaméthylidisiloxane.<sup>127</sup>

### A. La réaction d'hydrosilylation

L'hydrosilylation est une réaction très importante de la chimie organique, tout particulièrement dans l'industrie des silicones.<sup>184</sup> Cette réaction consiste en l'addition d'un

---

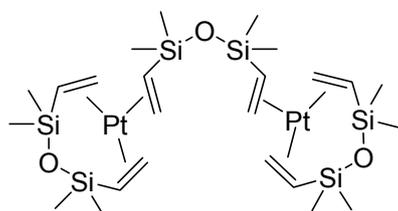
<sup>184</sup> (a) Marciniak, B., Gulinski, J., Urbaniak, W., Kornetka, Z. W. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation* (ed. Marciniak, B.) Pergamon, Oxford, UK, 1992. (b) <http://www.gelest.com/applications/>

hydrogénosilane (Si-H) sur une fonction insaturée. Le cas le plus classique consiste à additionner un hydrogénosilane sur une oléfine terminale pour former une liaison Si-C.



Cette réaction est catalysée habituellement par des métaux de transition, les dérivés de platine s'avèrent tout particulièrement efficaces. Le catalyseur d'hydrosilylation le plus connu, le catalyseur de Speier, est une solution d'acide hexachloroplatinique (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (II)) dans l'isopropanol.<sup>185</sup> Bien que ce catalyseur d'hydrosilylation soit connu depuis les années 1950 et toujours largement utilisé, son mécanisme d'action reste controversé. Des ambiguïtés subsistent notamment sur la nature des intermédiaires intervenant dans le cycle catalytique.<sup>186,187</sup> D'un point de vue expérimental, il est d'un emploi délicat à cause de sa forte hygroscopicité.

Ces dernières années sont apparus dans la littérature des catalyseurs d'hydrosilylation particulièrement actifs, notamment le catalyseur de Karstedt,<sup>188</sup> qui consiste en un complexe de platine (0) coordonné par du divinyltétraméthylsiloxane (Figure 89).



**Figure 89** Structure du catalyseur de Karstedt

Le catalyseur de Karstedt fait aujourd'hui partie des catalyseurs d'hydrosilylation les plus utilisés et les plus efficaces.<sup>189,190</sup> Il a fait l'objet d'un grand nombre de travaux pour comprendre son mécanisme d'action et pour préciser la nature de l'entité qui amorce le cycle

<sup>185</sup> Speier, J. L., Webster, J. A., Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.

<sup>186</sup> Chalk, A. J., Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.

<sup>187</sup> Speier, J. L. dans "Advances in Organometallic Chemistry" (eds. Stone, F. G. A., West, R.) Academic Press, New York, **1979** (vol 17, p 407-447).

<sup>188</sup> Lewis, L.N., Lewis, L.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228.

<sup>189</sup> Lewis, L.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5998.

<sup>190</sup> Lewis, L.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693.

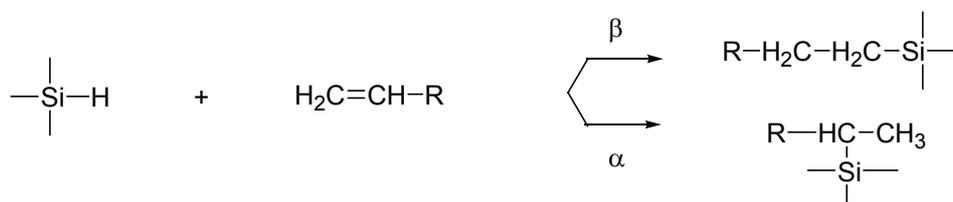
catalytique. Récemment, le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation catalysée par le réactif de Karstedt semble avoir été élucidé.<sup>190</sup>

Il existe encore un autre catalyseur d'un emploi commode : le dioxyde de platine (PtO<sub>2</sub>). De récentes études ont montré sa grande efficacité, notamment pour l'hydrosilylation d'oléfines fonctionnelles.<sup>191</sup>

La réaction d'hydrosilylation catalysée par des métaux de transition est connue pour s'accompagner parfois de réactions parasites.<sup>4,7</sup> Ces réactions sont d'ailleurs relativement bien décrites, même si, comme nous l'avons dit, le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation n'est pas encore totalement clair pour tous les systèmes catalytiques. Les principales réactions parasites pouvant accompagner la réaction d'hydrosilylation sont présentées ci-dessous.

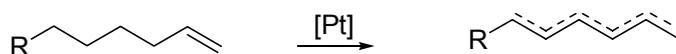
- Addition du silane en position  $\alpha$

L'hydrosilylation des oléfines terminales conduit le plus souvent à une addition en position  $\beta$  de l'oléfine (addition anti-Markovnikoff). Selon la nature de l'oléfine et du catalyseur notamment, on peut avoir également une addition en position  $\alpha$  :



- Isomérisation de l'oléfine

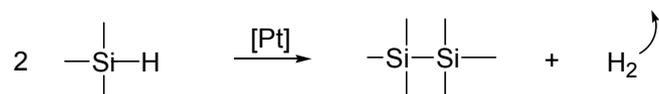
L'action du catalyseur à base de platine peut conduire à une isomérisation de la double liaison. Celle-ci peut migrer le long de la chaîne, et conduire le cas échéant à une addition du silane en position différente de la position  $\beta$ . L'isomérisation apparaît surtout dans le cas d'hydrogénosilane peu réactif (ou stériquement encombré) ou d'oléfine peu coordinante.



<sup>191</sup> Sabourault, N. *Thèse* « Synthèse et Etude de Polysiloxanes Fonctionnalisés », Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001.

- Hydrogénation

L'homocouplage Si-Si de silanes catalysé par des espèces métalliques a déjà été décrit. Il conduit à la libération d'hydrogène qui peut alors entraîner l'hydrogénation catalytique de la double liaison.

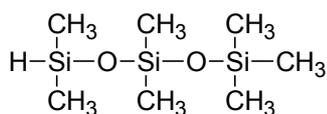


Enfin, il est important de souligner que la réaction d'hydrosilylation est parfois incompatible avec un certain nombre de fonctions chimiques qui peuvent réagir notamment avec l'hydrogénosilane en présence de métaux de transition. C'est le cas en particulier des groupements R-OH, R-NH<sub>2</sub>, R-COOH, R-Hal, etc.

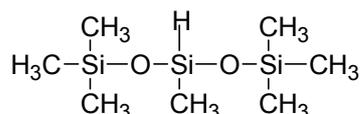
## B. Essais réalisés – mode opératoire

Nous avons entrepris le greffage de deux types de motifs siloxanes. Il s'agit dans les deux cas d'heptaméthyltrisiloxanes qui diffèrent seulement par la position de leur fonction hydrogénosilane:

- le 1,1,1,3,3,5,5-heptaméthyltrisiloxane, appelé par la suite « siloxane linéaire » ; il est destiné à être greffé par l'atome de silicium terminal ;
- le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane ou bis(triméthylsiloxy)méthylsilane, appelé par la suite « siloxane ramifié » ; il est destiné à être greffé par l'atome de silicium central. Notons que ce motif, une fois greffé, occupe un volume plus important que celui du motif linéaire précédent.

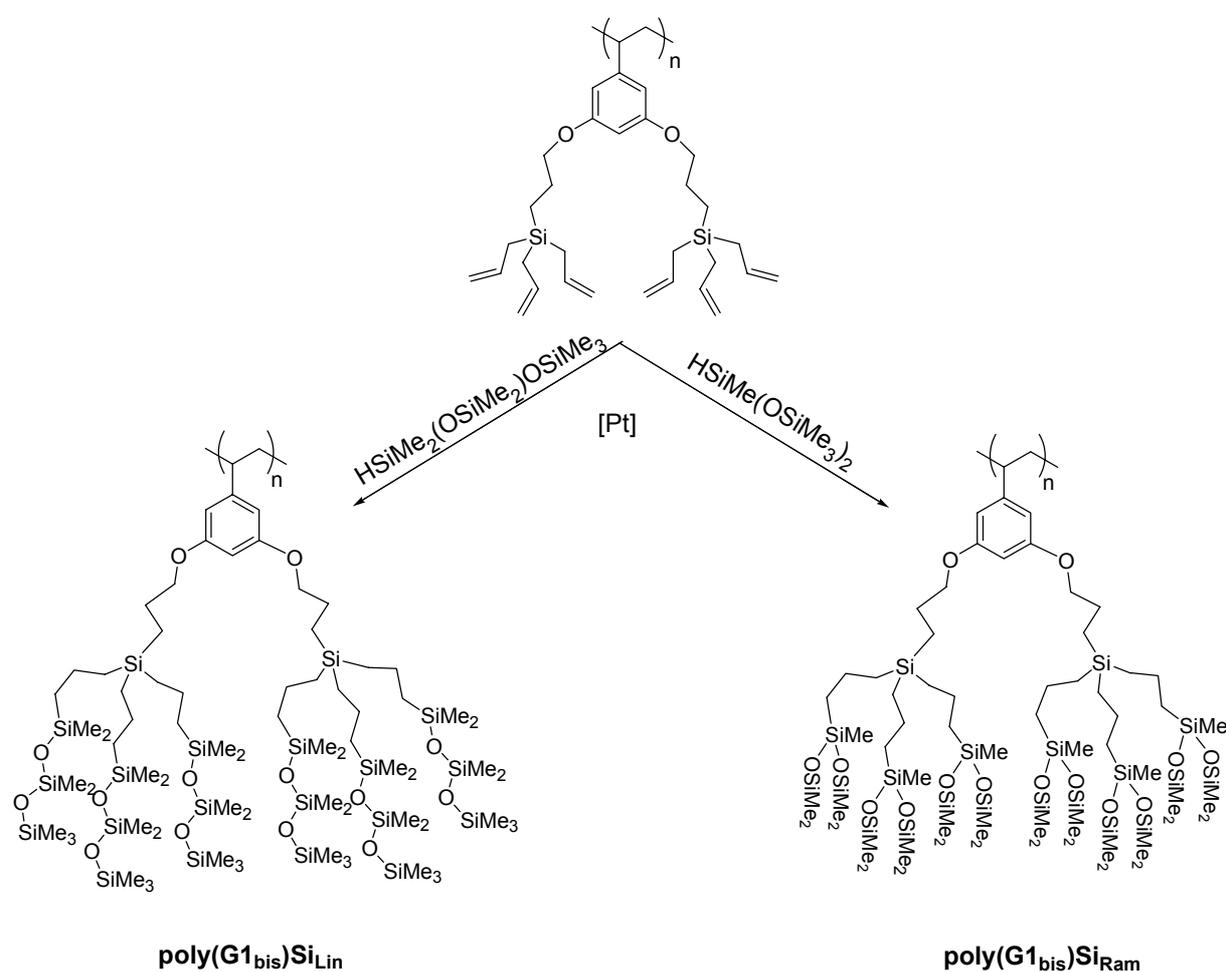


siloxane linéaire

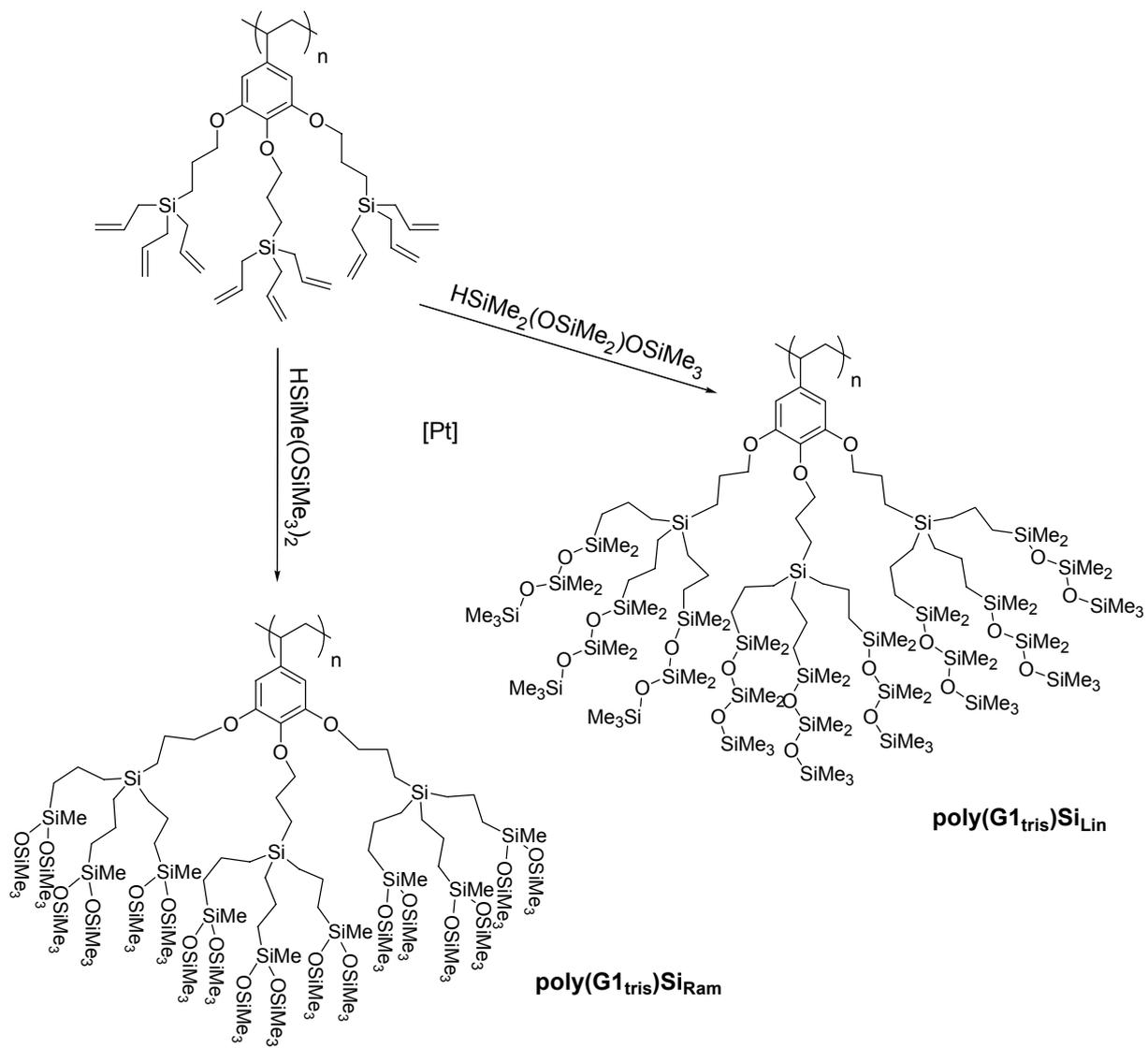


siloxane ramifié

Ces motifs siloxanes ont été greffés sur des polymères bi-dendronisés poly(G1<sub>bis</sub>), tri-dendronisés poly(G1<sub>tris</sub>) ainsi que sur le copolymère poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène). Nous avons utilisé dans la majorité des cas le catalyseur de Kartstedt ; un essai a cependant été réalisé avec le PtO<sub>2</sub>. Sur les schémas réactionnels (Figure 90, Figure 91) sont données les formules des polymères silylés dans le cas où la conversion serait totale et en absence de réaction secondaire. Comme pour le greffage des chaînes fluorées, nous avons utilisé les polymères de départ qui présentent le meilleur compromis :  $\overline{DP}_n$  élevé et faible polymolécularité. Les caractéristiques des polymères précurseurs et le type de chaîne siloxane utilisé sont récapitulés dans le Tableau 19.



**Figure 90** Modification d'un polymère poly(G1<sub>bis</sub>) par hydrosilylation (cas d'une fonctionnalisation totale)



**Figure 91** Modification d'un polymère poly( $G1_{\text{tris}}$ ) par hydrosilylation (cas d'une fonctionnalisation totale)

Essai	Polymère silylé	Caractéristiques du polymère de départ	Siloxane utilisé
1	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)18</b>	linéaire
2	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)</b>	$\overline{M}_w = 14600$ ; Ip = 1,11	ramifié
3	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)</b>	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)21</b>	linéaire
4	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B1)</b>	$\overline{M}_w = 15800$ ; Ip = 1,17	ramifié
5	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)</b>		ramifié <sup>a</sup>
6	<b>poly(G1<sub>bis</sub>Si<sub>Lin</sub>-<i>bloc</i>-styrène)</b>	<b>poly(G1<sub>bis</sub>-<i>bloc</i>-styrène)1</b> $\overline{M}_w = 16600$ ; Ip = 1,06	linéaire
7	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)2</b>	linéaire
8	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)</b>	$\overline{M}_w = 6000$ ; Ip = 1,05	ramifié
9	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)</b>	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)5</b>	linéaire
10	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B)</b>	$\overline{M}_w = 15800$ ; Ip = 1,26	ramifié

<sup>a</sup> catalyseur utilisé : PtO<sub>2</sub> ; tous les autres essais ont été réalisés en présence du catalyseur de Karstedt

**Tableau 19** Essais d'hydrosilylation des homopolymères poly(G1<sub>bis</sub>), poly(G1<sub>tris</sub>) et du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène)2** par les motifs siloxanes « linéaires » ou « ramifiés »

En pratique, les synthèses ont été réalisées sur 100 à 250 mg de polymère. Le catalyseur (catalyseur de Karstedt à 3,3% de Pt ou le PtO<sub>2</sub>) est introduit à raison de 400 ppm de platine par fonction allyle. L'hydrosilylation est menée dans le toluène pendant plusieurs jours à faible température (< 40°C) avec deux équivalents de chaînes siloxanes par fonction allyle. Le composé 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane a été purifié par distillation avant d'être utilisé, son analyse par chromatographie en phase gazeuse ayant révélé la présence d'impuretés. Le mode opératoire détaillé pour la synthèse du **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** est donné ci-dessous en exemple.

#### Mode opératoire détaillé pour le **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)**

Dans un ballon de 25 mL, on introduit 202 mg de polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)18** (soit 2,32 mmol de doubles liaisons), 1,02 g (soit 4,6 mmol) de 1,1,3,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane, 2 mL de toluène et 200 µL d'une solution de catalyseur de Karstedt (solution à 3,3 % massique de platine, soit 215 ppm de platine par double liaison). Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 jours, avant que l'on rajoute à nouveau 200 µL de solution de catalyseur de Karstedt. Le mélange est à nouveau agité pendant 3 jours à température ambiante, puis

pendant 2 jours à 40°C. A la fin de la réaction, on effectue trois précipitations dans le méthanol à partir d'une solution de polymère dans le THF. On obtient une gomme blanche et collante ( $m = 461$  mg,  $R = 64$  %).

La suite de ce chapitre décrit la caractérisation physico-chimique des polymères silylés. Tous les polymères ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , chromatographie d'exclusion stérique (SEC), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse enthalpique différentielle (DSC). Certains polymères ont également été étudiés par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

## C. Caractérisation physico-chimique des polymères obtenus

### 1. Solubilité

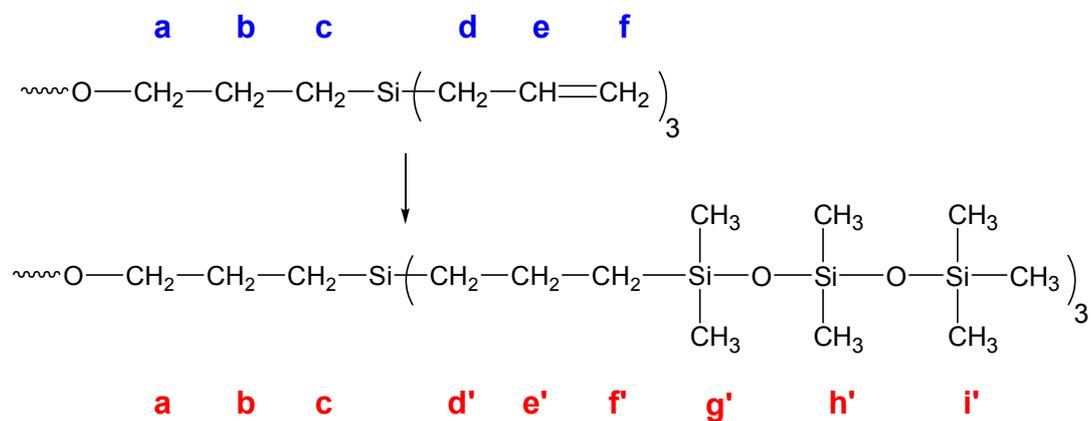
Tous les polymères synthétisés présentent une très bonne solubilité dans les solvants organiques usuels tels que THF, chloroforme, acétone,  $\text{Et}_2\text{O}$ , cyclohexane, toluène. Ils sont également solubles dans les siloxanes de type oligomère (octaméthyltrisiloxane et décaméthyltrisiloxane). Ils sont par contre insolubles dans les alcools ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ) et l'eau.

### 2. taux de greffage

#### a. résultats

La RMN  $^1\text{H}$  nous permet, comme dans le cas des polymères fluorés, d'estimer le taux de greffage sur les fonctions allyles. Pour tous les essais réalisés, nous constatons que **la substitution n'est pas totale** : les signaux des groupes allyles n'ont pas totalement disparus. Par ailleurs, on note l'apparition d'un nouveau signal centré sur 0 ppm qui correspond aux protons des groupes  $\text{Si-CH}_3$  des chaînes siloxanes. Enfin, par rapport au polymère de départ, on observe une augmentation de l'intensité relative des signaux en dessous de 2 ppm, qui est en parfait accord avec l'apparition des nouveaux groupes méthylènes  $-\text{CH}_2-$ . Nous donnons en Figure 93 à titre d'exemple le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** avant et après greffage. L'attribution des signaux est décrite en Figure 92.

En prenant comme référence les protons O-CH<sub>2</sub> (dont l'intensité ne doit pas changer avant et après greffage) nous pouvons estimer le taux de greffage en mesurant l'intensité résiduelle des protons allyliques. L'intégration des signaux correspondant aux protons des groupes Si-CH<sub>3</sub> nous donne également un autre moyen d'estimation. Une valeur moyenne a donc été donnée (Tableau 20).



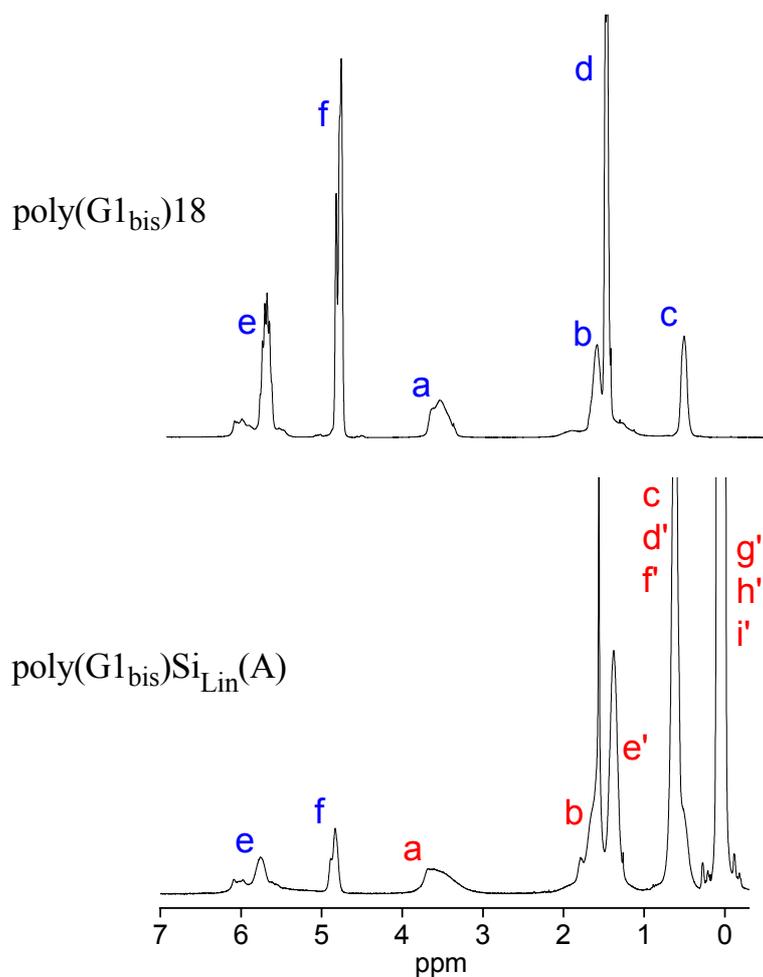
**Figure 92** Indexation des protons pour l'attribution des signaux en RMN <sup>1</sup>H

Essai	Polymère silylé	$\overline{M}_w$		Ip (SEC)	Taux de greffage		Nombre moyen de chaînes silylées par unité monomère (estimé par RMN $^1\text{H}$ )
		(SEC)	(MALLS)		RMN $^1\text{H}$ ( $\pm 5\%$ )	SEC- MALLS ( $\pm 10\%$ )	
1	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	18500	46200	1,13	84	87	5,0
2	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)</b>	23100	65700	1,33 <sup>a</sup>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
3	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)</b>	18300	51200	1,11	80	96	4,8
4	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B1)</b>	18100	45600	1,14	78	83	4,7
5	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)</b>	17600	43600	1,16	72	78	4,3
6	<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>-bloc-styrène)</b>	17900	19600	1,07	84	<i>n.d.</i>	5,0
7	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	9400	18700	1,13	83	77	7,5
8	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)</b>	9400	19900	1,09	87	85	7,8
9	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)</b>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	70	<i>n.d.</i>	6,3
10	<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B)</b>	14000	51200	1,20	73	91	6,6

<sup>a</sup> distribution bimodale

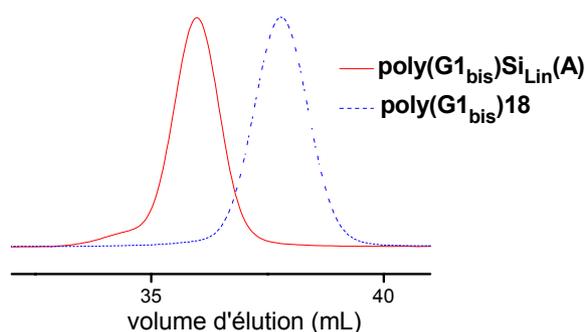
*n.d.* : non déterminé

**Tableau 20** Caractéristiques des polymères fonctionnalisés par des chaînes siloxanes, déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et SEC-MALLS



**Figure 93** Spectres RMN  $^1\text{H}$  pour un polymère  $\text{poly}(\text{G1}_{\text{bis}})$  avant et après greffage de chaînes siloxanes linéaires

L'examen des valeurs présentées sur le Tableau 20 montre que la fonctionnalisation induit une augmentation de la masse molaire des polymères. Comme ils sont solubles dans le THF, une analyse par SEC est possible. Nous donnons sur la Figure 94 à titre d'exemple les chromatogrammes SEC correspondant aux polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)18** (avant greffage de chaînes siloxanes linéaires) et **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** (après greffage).



**Figure 94** Chromatogrammes SEC d'un polymère poly(G1<sub>bis</sub>) avant et après greffage de chaînes siloxanes linéaires

On constate que le pic correspondant au polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)18** disparaît complètement et qu'un nouveau pic apparaît vers les faibles volumes d'élution, c'est-à-dire vers les grandes masses molaires. Ceci témoigne clairement de l'augmentation de la masse du polymère après la réaction d'hydrosilylation. Nous remarquons également que le caractère monomodal du pic est conservé, sa polymolécularité reste d'ailleurs inchangée ( $I_p = 1,1$ ).

Tous les autres polymères que nous avons synthétisés présentent les mêmes caractéristiques : distribution monomodale des masses molaires et faible polymolécularité. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 20. Le polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)** est le seul échantillon qui présente une distribution de masse bimodale (avec  $I_p \sim 1,3$ ) qui montre que, pour ce polymère, la réaction d'hydrosilylation s'est accompagnée de réactions secondaires. La pureté du bis-(triméthylsiloxy)méthylsilane est à mettre en cause car ce problème a été résolu en effectuant deux distillations de ce composé avant son utilisation. Finalement, nous pouvons affirmer que la réaction d'hydrosilylation sur nos polymères dendronisés se déroule sans réactions secondaires significatives.

Outre la visualisation de réactions secondaires, la technique SEC-MALLS permet également de donner une estimation du taux de greffage. A partir du degré de polymérisation  $\overline{DP}_n$  et de la valeur de l'augmentation de masse molaire du polymère (mesurée par diffusion de lumière : MALLS), nous pouvons calculer un taux de substitution. Précisons que la valeur ainsi calculée est à prendre avec précaution en raison d'une incertitude sur les valeurs

$\overline{M}_w$  (MALLS) des polymères silylés (le  $dn/dc$  n'a pas été mesuré mais a été calculé par l'appareil). Ces estimations sont présentées dans le Tableau 20.

Les taux de fonctionnalisation sont globalement compris entre 70 % et 96 %. D'une manière générale et compte tenu des incertitudes importantes sur les mesures, les déterminations des taux de greffage par RMN  $^1H$  sont en accord avec l'augmentation de masse trouvée par SEC-MALLS. Par la suite nous retiendrons préférentiellement les valeurs des taux de greffage obtenus par RMN  $^1H$  et qui nous semblent les plus précises. La lecture des valeurs du Tableau 20 montre que les taux de greffage sont globalement élevés, ce qui peut sembler surprenant pour deux raisons principales :

- l'encombrement stérique apporté par les chaînes siloxanes : la section moléculaire d'une chaîne siloxane linéaire ( $\sigma \approx 41 \text{ \AA}^2$  à température ambiante) est en effet largement supérieure à celle d'une chaîne hydrocarbonée linéaire ( $\sigma \approx 22 \text{ \AA}^2$ ) ;
- la réaction de greffage nécessite la participation d'un catalyseur lui-même volumineux.

### **b. Influence du catalyseur**

→ comparaison des entrées 4 et 5 du Tableau 20

Pour un polymère de départ identique, le taux de fonctionnalisation  $f$  est légèrement moins élevé quand l'hydrosilylation est effectuée avec le catalyseur  $PtO_2$  à la place du catalyseur de Kartsedt.

### **c. Influence de la nature de la chaîne siloxane**

→ comparaison des entrées 3 et 4, ou bien 7 et 8, ou encore 9 et 10 du Tableau 20

Les taux de fonctionnalisation obtenus avec des chaînes siloxanes ramifiées sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus avec des chaînes siloxanes linéaires, quels que soient les polymères de départ utilisés. Il est d'ailleurs étonnant que l'on n'observe pas un écart marqué dans le taux de greffage entre ces deux types de chaînes. La réactivité des

chaînes siloxanes ramifiées doit en principe être plus faible que celle de leurs homologues linéaires car, du fait de leur greffage par l'atome de silicium en position centrale, elles nécessitent *a priori* un volume plus important. L'absence de différence de réactivité notable entre ces chaînes siloxanes laisse à penser que le facteur limitant la réaction de greffage pourrait être lié, non pas au volume des chaînes, mais au volume (nécessairement important) occupé par le complexe de platine pour catalyser cette réaction d'hydrosilylation.

#### **d. Influence de la nature du polymère de départ**

→ comparaison des entrées 7 et 9, ou bien 8 et 10 du Tableau 20

L'analyse des essais d'hydrosilylation entrepris sur des polymères tri-dendronisés poly(G1<sub>tris</sub>) permet préciser l'influence du degré de polymérisation sur le taux de greffage. Nous constatons que l'hydrosilylation poly(G1<sub>tris</sub>) de faible degré de polymérisation conduit à un taux de greffage plus élevé que pour un poly(G1<sub>tris</sub>) de degré de polymérisation élevé. Par exemple, avec un siloxane linéaire, l'hydrosilylation du poly(G1<sub>tris</sub>) de  $\overline{DP}_n = 8$  (entrée 7) conduit à un taux de fonctionnalisation de  $f = 83\%$ , tandis qu'un taux de fonctionnalisation  $f = 73\%$  est obtenu pour un poly(G1<sub>tris</sub>) de  $\overline{DP}_n = 17$  (entrée 9). Ce résultat montre que les chaînes allyles sont d'autant plus accessibles que le degré de polymérisation est faible.

Enfin, la réaction d'hydrosilylation sur les fonctions allyles d'un homopolymère poly(G1<sub>bis</sub>) (entrée 1) ou d'un copolymère poly(G1<sub>bis</sub>-*bloc*-styrène) (entrée 6) conduit au même taux de fonctionnalisation (~ 85 %). La présence du bloc polystyrène ne constitue donc pas un obstacle à la réaction de greffage.

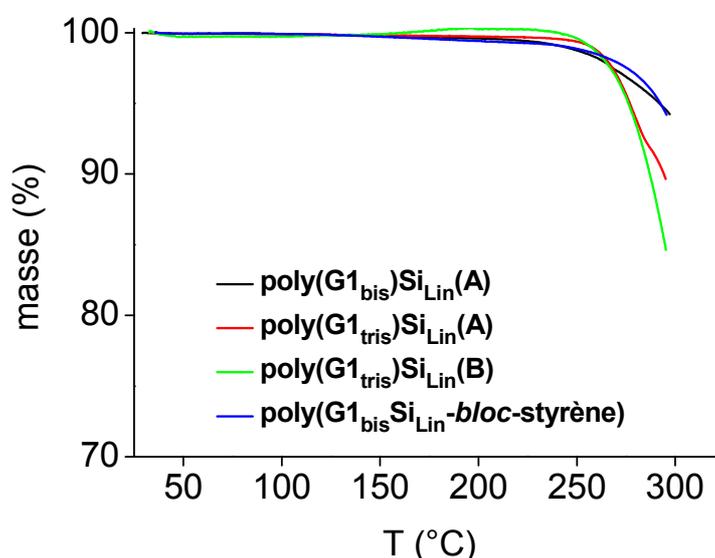
#### **e. Commentaire sur les masses molaires**

Comme dans le cas des polymères dendronisés non fonctionnalisés, nous constatons une différence importante entre les masses molaires déterminées par SEC (calibration PS) et les masses molaires déterminées par diffusion de lumière (MALLS). Cette différence peut atteindre un facteur de 2 à 3,5 en fonction des polymères analysés. Ce facteur est même plus important ici comparativement aux polymères non fonctionnalisés (un facteur de 2 était

observé, voir chapitre 3). En augmentant le volume de la couverture dendritique, le volume hydrodynamique s'éloigne donc encore plus de celui du PS standard.

### 3. Etude du comportement thermique par ATG

Les polymères silylés ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique dans le but d'évaluer leur stabilité thermique (Figure 95). Ces analyses nous montrent que tous les polymères silylés sont stables thermiquement jusqu'aux environs de 250-260°C (perte de masse inférieure à 1 %).



**Figure 95** Thermogrammes ATG des polymères silylés (cas des polymères fonctionnalisés par des chaînes siloxanes linéaires)

### 4. Etude par microscopie à lumière polarisée

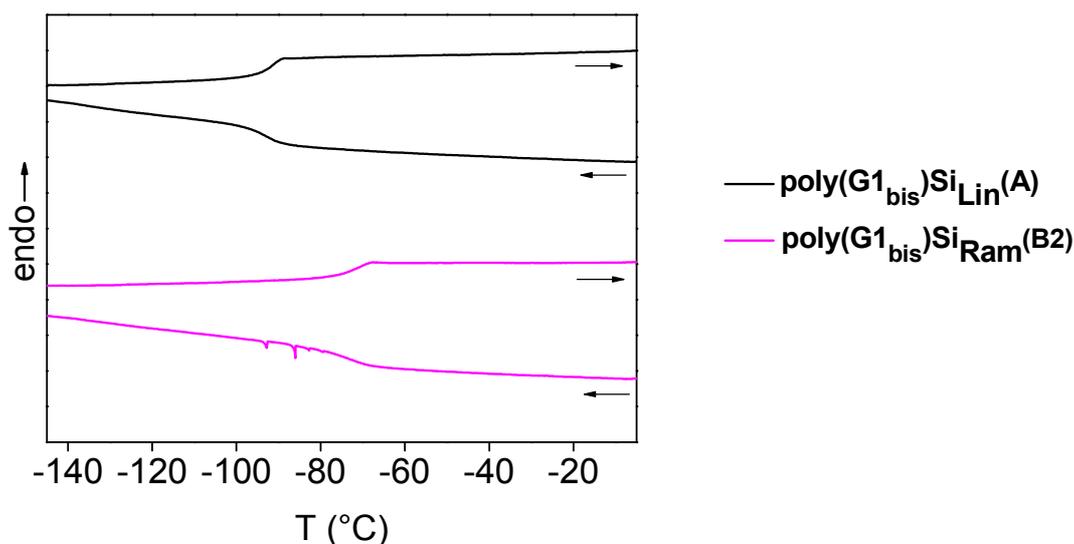
Par observation au microscope optique polarisant, les phases obtenues pour les homopolymères silylés présentent une biréfringence qui est souvent faible mais qui s'intensifie par des recuits. Cette biréfringence se traduit par une texture blanchâtre, sans défaut caractéristique. Les composés sont fluides mais particulièrement visqueux même à des températures élevées (supérieures à 200°C). Tous les homopolymères commencent à devenir isotropes à partir de 270-300°C.

Ces observations semblent indiquer que les homopolymères fonctionnalisés par des chaînes siloxanes sont mésomorphes. Par contre, elles ne révèlent aucune différence majeure entre les polymères bi- et tri-dendronisés ou entre les motifs siloxane linéaires et ramifiés. Curieusement, le copolymère silylé ne présente pas de biréfringence.

## 5. Etude du comportement thermique par DSC

La DSC a été utilisée pour étudier le comportement thermique de nos polymères silylés. Ces derniers ont été soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement à des vitesses différentes dans une gamme de températures allant de  $-100$  à  $+210^{\circ}\text{C}$ . Nous n'avons pas étudié les échantillons jusqu'à leur température d'isotropisation ( $270$ - $300^{\circ}\text{C}$ ) car la dégradation des polymères, qui intervient vers  $260^{\circ}\text{C}$ , risque d'endommager l'appareillage.

Sur la large plage de température explorée, les homopolymères ne présentent qu'un seul signal, à très basse température, qui correspond à une transition vitreuse. Aucun pic n'apparaît sous l'effet de recuits à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. Ces résultats permettent de conclure que les homopolymères fonctionnalisés par des chaînes siloxanes présentent un caractère purement amorphe. Les thermogrammes DSC des polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)** sont donnés en exemple sur la Figure 96.



**Figure 96** Thermogrammes DSC obtenus à 2°C/min (→ chauffage et ← refroidissement)<sup>192</sup>

Les valeurs des Tg des polymères sont rassemblées dans le Tableau 21. Comme nous pouvons le constater, ces valeurs de Tg sont étonnamment basses. Elles sont mêmes très inférieures (parfois jusqu'à 60°C) aux valeurs de Tg des polymères avant la fonctionnalisation.

Polymère silylé	Tg (°C) du polymère silylé	Tg (°C) du polymère précurseur
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	-90	-30
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)</b>	-70	
<b>poly(G1<sub>bis</sub>Si<sub>Lin</sub>-<i>bloc</i>-styrène)</b>	-79 et +76	+60
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	-94	-60
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)</b>	-74	
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)</b>	-92	-50
<b>poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B)</b>	-73	

**Tableau 21** Valeurs de Tg des polymères avant et après greffage des chaînes siloxanes

Cet effet provient clairement de la présence des chaînes siloxanes sur les polymères. Les chaînes polysiloxanes sont bien connues pour leur grande flexibilité. Les courts chaînons

<sup>192</sup> les signaux à -90°C pour le poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>R</sub> sont des artéfacts

siloxanes que nous avons greffés apportent donc une certaine souplesse aux polymères. Un tel effet plastifiant a été observé sur le polystyrène substitué en position *para* par un groupe pentaméthylidisiloxyméthyle.<sup>193</sup> Finalement, tout se passe comme si un composé à fort pouvoir plastifiant avait été introduit dans nos polymères dendronisés. Il reste cependant étonnant de constater que le greffage des chaînes siloxanes, qui augmente considérablement le volume de la partie dendritique des polymères, a pour effet principal de renforcer l'effet plastifiant plutôt que de rigidifier les macromolécules.

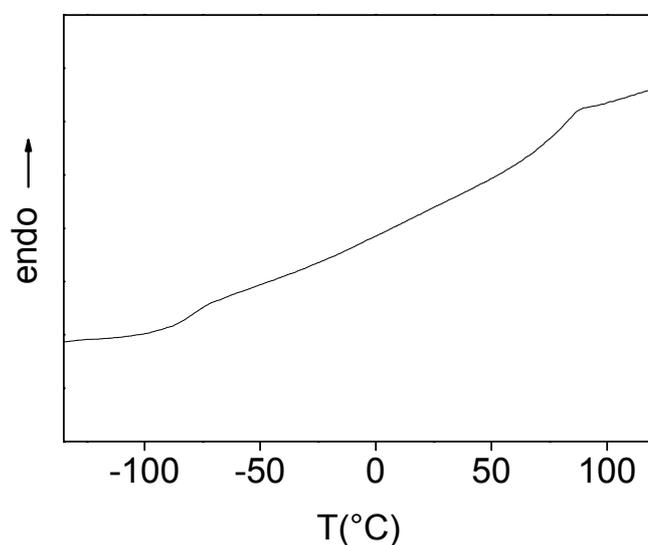
L'examen des valeurs du Tableau 21 nous montre que les polymères bi- et tri-dendronisés fonctionnalisés par des chaînes siloxanes linéaires (**poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)**, **poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)**) présentent curieusement des valeurs de Tg équivalentes, bien que le nombre moyen de chaînes siloxanes par unité monomère diffère nettement (de 5 chaînes pour un polymère bi-dendronisé fonctionnalisé à 7,5 chaînes pour un polymère tri-dendronisé fonctionnalisé). La même constatation peut être effectuée sur les polymères bi- et tri-dendronisés fonctionnalisés par des chaînes siloxanes ramifiées.

La seule différence que nous constatons parmi les valeurs de Tg des homopolymères est liée au type de chaînes siloxanes greffées : les polymères fonctionnalisés par les chaînes siloxanes linéaires ont des Tg voisines de -92°C (**poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)**, **poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Lin</sub>(B)**), tandis que les Tg des polymères fonctionnalisés par les chaînes ramifiées sont voisines de -72°C (**poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)**, **poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(A)** et **poly(G1<sub>tris</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B)**). Le taux de greffage étant quasiment identique pour ces deux types de chaîne, la seule explication possible est liée à l'effet de rigidification mentionné plus haut. Les siloxanes ramifiés présentent une section moléculaire plus importante que celle de leurs homologues linéaires, ils doivent donc renforcer les effets d'encombrement stérique au niveau des dendrons et par là-même, rigidifier les macromolécules par étirement du squelette polymère.

---

<sup>193</sup> Fukukawa, K., Zhu, L., Gopalan, P., Ueda, M., Yang, S. *Macromolecules* **2005**, 38, 263-270.

Enfin, le copolymère à blocs fonctionnalisé par des chaînons siloxanes linéaires **poly(G1<sub>bis</sub>Si<sub>Lin</sub>-bloc-styrène)** présente un comportement intéressant. Lui aussi est purement amorphe, mais deux T<sub>g</sub> sont détectées, autour de  $-79^{\circ}\text{C}$  et de  $+76^{\circ}\text{C}$  (Figure 97). Ces valeurs correspondent vraisemblablement aux deux blocs du polymère : la valeur négative est attribuée sans réserve au bloc dendronisé fonctionnalisé, et la valeur proche de  $+80^{\circ}\text{C}$  peut être attribuée au bloc PS. Le fait d'observer ces deux transitions semble bien indiquer qu'une microségrégation de phase se manifeste dans le polymère. Ce phénomène, qui était absent dans le copolymère à blocs non fonctionnalisé, résulte de l'introduction des groupes siloxanes. Ces groupes ont certainement tendance à s'organiser et à ne pas se mélanger aux parties aromatiques du bloc PS.



**Figure 97** Thermogramme DSC du copolymère **poly(G1<sub>bis</sub>Si<sub>Lin</sub>-bloc-styrène)** obtenu à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  au 2<sup>ème</sup> chauffage qui met en évidence la présence des deux T<sub>g</sub> à  $-79$  et  $+76^{\circ}\text{C}$

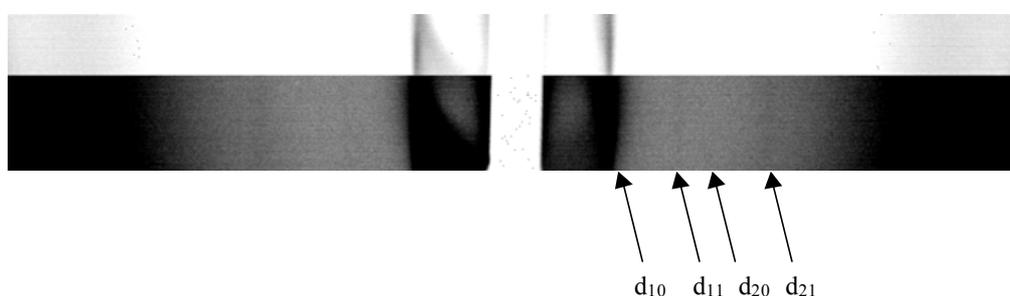
## 6. Etude structurale par diffraction des rayons X

Nous avons étudié les polymères bi-dendronisés fonctionnalisés **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)** ; ces deux polymères sont les plus intéressants en raison de leurs degrés de polymérisation élevés ( $\overline{DP}_n = 26$ ).

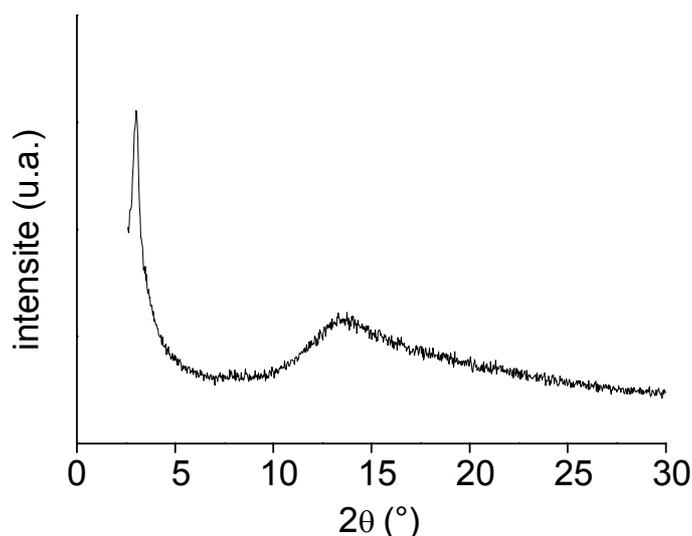
Comme pour les polymères fluorés, il nous a fallu analyser l'échantillon sous forme d'un film de très faible épaisseur (inférieure à 0,2 mm). Ces précautions sont nécessaires en raison du fort pourcentage massique  $x_m$  en silicium du polymère ( $x_m(\text{Si}) \approx 29 \text{ g-}\%$ ) et surtout du fort coefficient d'absorption massique  $\mu_m$  du silicium ( $\mu_m(\text{Si}) = 61,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour la raie  $K_{\alpha 1}$  du Cuivre.<sup>183</sup>

Les clichés obtenus pour le polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** sont présentés en Figure 98 et Figure 99. Les clichés de diffraction pour le polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)** ne sont pas présentés car ils sont en tout point similaires.

Ces clichés mettent en évidence la présence d'une mésophase de type **colonnaire hexagonal**. Cette phase est déduite par la présence de quatre réflexions aux petits angles de Bragg dans un rapport  $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}$ , conduisant à l'indexation  $(hk) = (10), (11), (20)$  et  $(21)$ . L'état liquide est confirmé par la présence d'un halo diffus centré sur  $6,5 \text{ \AA}$  et correspondant à la distance moyenne entre les chaînons siloxanes.



**Figure 98** Cliché de diffraction des rayons X du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** (faible et fort contrastes) obtenu sur écran photostimulable à  $100^\circ\text{C}$



**Figure 99** Cliché de diffraction des rayons X du **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** obtenu sur compteur courbe à 25°C

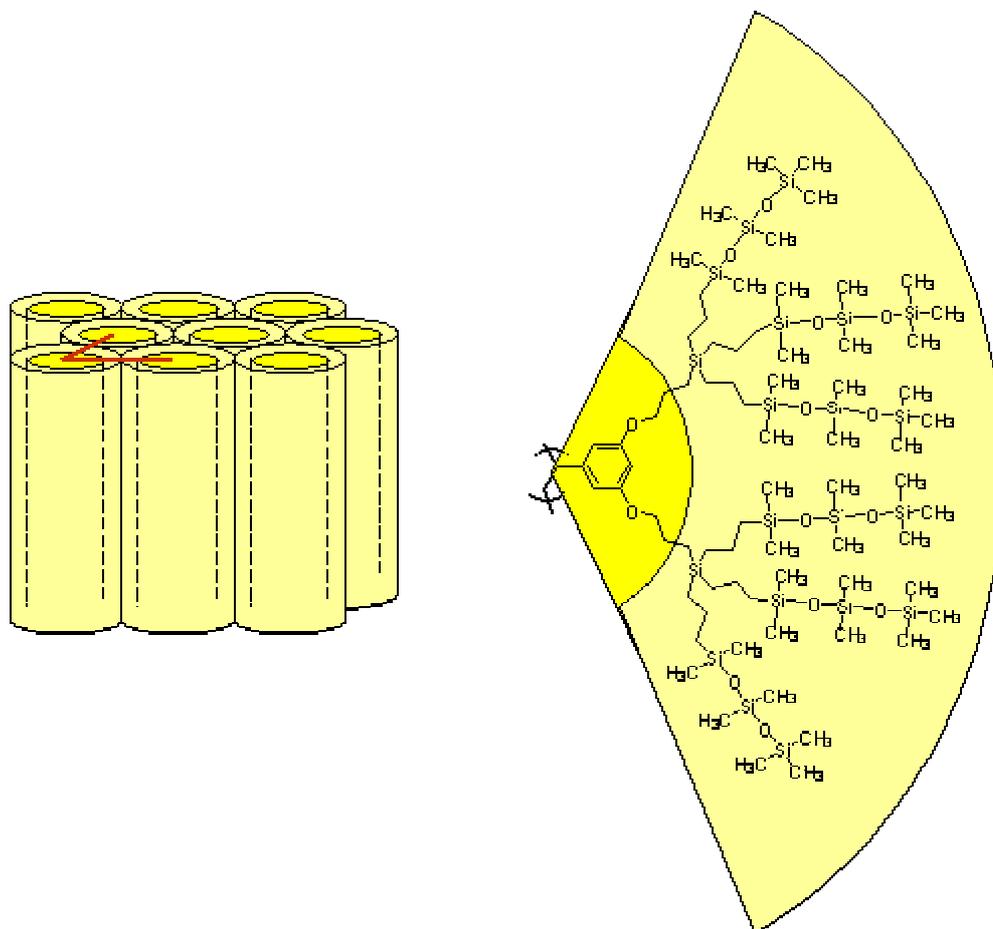
La présence de la mésophase colonnaire hexagonale est visible par diffraction des rayons X dès la température ambiante et au minimum jusqu'à 100°C. Nous n'avons pas confirmé sa présence à des températures plus élevées ; cependant, les observations au microscope optique à lumière polarisée ainsi que les mesures DSC nous incitent à penser que cette mésophase perdure jusqu'à la température de décomposition du produit (~ 260°C).

Le Tableau 22 regroupe les informations issues de l'analyse de diffraction des rayons X des composés **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)**.

Polymère silylé	$d_{mes.}$ (Å)	Intensité	hk	Température de la mesure
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)</b>	29,9	très forte	10	$T = 100^{\circ}\text{C}$
	17,3	faible	11	
	15,1	faible	20	
	11,3	très faible	21	
	6,5	large	halo diffus	
<b>poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)</b>	28,4	très forte	10	$T = 100^{\circ}\text{C}$
	16,4	faible	11	
	14,1	faible	20	
	10,8	très faible	21	
	6,5	large	halo diffus	

**Tableau 22** Résultats de diffraction des rayons X pour les polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)**

A la vue des valeurs des distances entre plans de colonnes ( $d_{10} \approx 28-30 \text{ \AA}$ ), chacune de ces colonnes doit être constituée d'un empilement (bout à bout) de polymères. Ces polymères doivent très probablement être enrobés des chaînes siloxanes pour apporter les effets de microséparation de phase nécessaires à l'établissement de cette mésophase (Figure 100).



**Figure 100** Modèle d'organisation du polymère dans la phase colonnaire hexagonale

Partant de cette hypothèse, nous allons maintenant essayer de décrire en détail la façon dont s'auto-organisent les polymères à l'intérieur des colonnes.

## 7. Organisation des polymères dans la mésophase

Cette étude porte sur les polymères **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** et **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)** qui ont fait l'objet d'une analyse complète par diffraction des rayons X. Nous ne développerons ici que les calculs relatifs au polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)**. Les calculs complets sont reportés en Annexe 3.

Pour déterminer l'organisation supramoléculaire à l'intérieur de la phase colonnaire hexagonale, nous allons tout d'abord modéliser les polymères comme des cylindres parfaits (de longueur H et de surface S) qui s'empilent bout à bout pour former des colonnes de longueur infinie.

Nous allons tout d'abord calculer la distance moyenne entre deux unités monomères, ce qui nous permettra d'estimer le degré d'étirement du squelette polymère dans les colonnes.

### a. Calcul du degré d'étirement du squelette polymère dans les colonnes

Pour faire ce calcul, nous avons besoin de connaître le volume du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** occupant la maille hexagonale. Pour cela, nous avons additionné les volumes molaires de toutes les parties constitutives de la macromolécule :

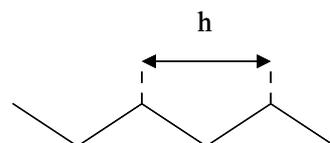
- le volume moléculaire du polymère avant fonctionnalisation a été déterminé par une expérience de dilatométrie ;
- les volumes moléculaires des fragments méthylènes -CH<sub>2</sub>- et siloxanes -Si(Me<sub>2</sub>)O- sont calculés à partir de tables ; celles-ci ont été réalisées au laboratoire par des expériences de dilatométrie sur des chaînes aliphatiques simples ou des chaînes siloxanes (PDMS).

En se basant sur un taux de greffage de 84 % (qui correspond à 5 chaînes siloxanes greffées) et un degré de polymérisation de 26, nous avons estimé le volume molaire  $V_{\text{mol}}$  à  $V_{\text{mol}} = 74.10^3 \text{ \AA}^3$ .

Les mesures effectuées par diffraction des rayons X permettent de calculer la surface de la maille hexagonale, c.-à-d. l'aire occupée par une colonne (section moléculaire) ; nous obtenons  $S = 998 \text{ \AA}^2$ .

On accède ainsi à la hauteur  $H$  d'une colonne par  $H = \frac{V_{\text{mol}}}{S}$  ; on obtient  $H = 74 \text{ \AA}$ .

On peut ensuite évaluer l'étirement du squelette polymère en calculant la distance  $h$  : il s'agit de la distance moyenne entre deux unités de répétition du polymère. Pour une conformation totalement étirée du squelette polymère, la distance  $h$  est égale à  $h_{\text{max}} = 2,54 \text{ \AA}$ .

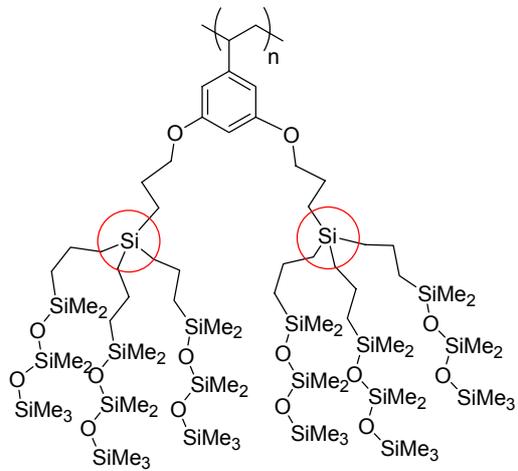


Il est nécessaire de s'affranchir du problème des bouts de chaînes. En effet, en raison de l'agitation thermique, la distance entre les bouts de chaîne de molécules vicinales est variable. Cette distance moyenne contribue au volume moléculaire, il est donc important de le prendre en considération dans le calcul de l'étirement du squelette polymère. Moyennant l'hypothèse que cette contribution ne dépend que de la température, on peut l'évaluer à partir de la variation du volume moléculaire dans des séries homologues d'alcane. Des mesures dilatométriques sur des alcanes ont permis d'évaluer la demi-distance entre les groupements  $\text{CH}_3$  terminaux ( $d_0 = 1,015 \text{ \AA}$  à  $20^\circ\text{C}$ ).

La distance  $h$  est alors calculée par la formule :  $h = \frac{H - 2 \times d_0}{\overline{\text{DP}}_n}$

Avec une incertitude de 1 sur le  $\overline{\text{DP}}_n$  et de 4 % sur le taux de fonctionnalisation, on trouve alors  $h = 2,68 \pm 0,08 \text{ \AA}$ . La valeur de  $h$  calculée est donc significativement bien supérieure à la valeur de  $2,54 \text{ \AA}$  admise pour  $h_{\text{max}}$ . Il faut donc remettre en cause certaines hypothèses du modèle.

## b. Evaluation de l'encombrement stérique au niveau des atomes de silicium



La validité du modèle de colonnes cylindriques infinies occupées par les chaînes de polymères totalement étirées ( $h = 2,54 \text{ \AA}$ ) peut être testée d'une autre manière. Nous allons calculer la surface disponible au niveau des premiers atomes de silicium afin d'en déduire la surface  $\sigma$  disponible pour chaque branche siloxane. Des mesures de dilatométrie sur le polydiméthylsiloxane (PDMS) et d'autres oligosiloxanes indiquent que la section d'une branche siloxane linéaire étirée est de  $41 \text{ \AA}^2$ .

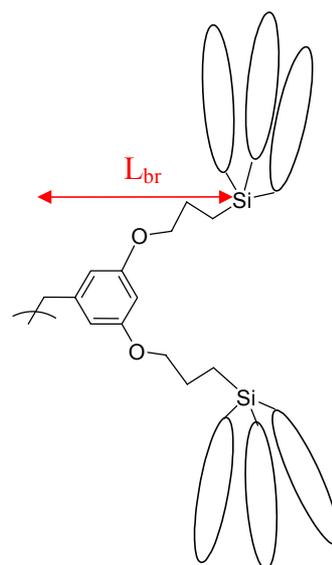
Nous avons trouvé une section moléculaire de  $\sigma = 34,8 \pm 0,9 \text{ \AA}^2$ , c.-à.-d. une valeur bien inférieure à la valeur déjà mentionnée de  $41 \text{ \AA}^2$  (les calculs détaillés sont présentés en Annexe 3).

Les résultats obtenus sur l'étirement  $h$  de la chaîne polymère et sur la section moléculaire  $\sigma$  montrent que le modèle des colonnes cylindriques infinies n'est pas valide. Les colonnes sont certainement déformées, seul moyen pour comprendre ce phénomène d'étirement excessif apparent du squelette polymère et du manque de surface accessible pour le greffage des chaînes siloxanes.

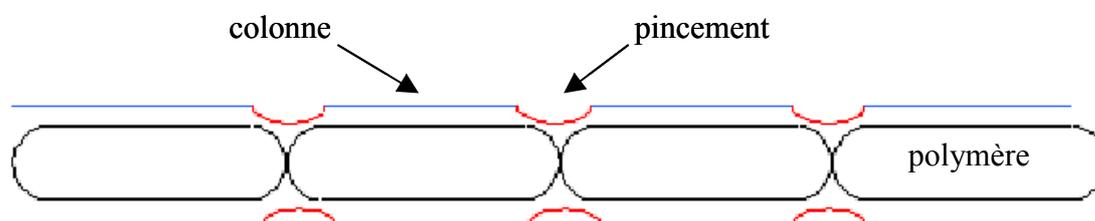
## c. Modèle du « chapelets d'œufs de fourmis »

Afin de donner une autre estimation de la valeur  $h$  de l'étirement du squelette polymère, nous avons proposé un autre modèle : le « chapelets d'œufs de fourmis ».

Dans cette conformation, les chaînes polymères s'organisent en une zone centrale cylindrique portant à chacune de ses extrémités une calotte hémisphérique terminale. Les contacts entre les calottes terminales sont supposés ponctuels pour la conduite du raisonnement mathématique. Une calotte hémisphérique (de rayon  $L_{br}$ ) est formée par une partie du dendron terminal allant de la chaîne polymère jusqu'au premier atome Si de la chaîne siloxane. Dans ce modèle, les dendrons situés aux extrémités du polymères relaxent et se déforment pour soulager les effets stériques.



Les chaînes siloxanes se placent toujours de manière à envelopper le squelette polymère : elles enveloppent les « œufs de fourmis ». La surface des colonnes est ainsi augmentée grâce à la présence de pincements au niveau des calottes hémisphériques. Ce modèle en « chapelet d'œufs de fourmis » correspond à un système limite où l'on garde un contact ponctuel entre les deux calottes ainsi qu'une continuité dans la couche siloxane qui enveloppe le polymère.



**Figure 101** Modèle du chapelets d'œufs de fourmis

La hauteur des colonnes doit donc être diminuée de deux fois la valeur du rayon  $L_{br}$  des calottes hémisphériques. Une distance  $h = 1,52 \text{ \AA}$  est ainsi trouvée. Cette valeur est cette fois possible, car elle est inférieure à la valeur maximum admissible ( $h_{max} = 2,54 \text{ \AA}$ ).

La valeur trouvée dans le modèle idéal des colonnes infinies, qui était légèrement supérieure à la valeur théorique, semblait indiquer un étirement total de la chaîne polymère. Par contre, le modèle du « chapelets d'œufs de fourmis » donne une valeur correspondant à une chaîne très peu étirée.

Finalement, on peut dire que le modèle « en chapelets d'œufs de fourmis » correspond à une limite inférieure de l'étirement du squelette polymère. On en déduit l'encadrement suivant pour l'étirement du squelette polymère :  $1,52 \text{ \AA} < h < 2,54 \text{ \AA}$ . Le degré d'étirement observé est tel qu'aux deux extrémités du polymère, les parties dendronisées doivent relaxer pour soulager les contraintes stériques, ce qui implique l'apparition de zones de déformation (« pincements ») dans les colonnes.

En ce qui concerne le polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Ram</sub>(B2)**, les valeurs trouvées correspondent, aux incertitudes près, aux valeurs limite d'étirement dans l'hypothèse du 1<sup>er</sup> modèle (colonnes cylindriques infinies). Ainsi, une valeur  $h = 2,56 \pm 0,08 \text{ \AA}$  et une section moléculaire  $\sigma = 40,5 \pm 1,2 \text{ \AA}^2$  pour les chaînons siloxanes sont trouvées. Ceci ne permet pas toutefois d'exclure que le squelette polymère soit en fait moins étiré et que des pincements se produisent au niveau des bouts de chaîne comme dans le cas précédent.

## D. Conclusion

Il est possible de modifier chimiquement les groupes allyles de nos polymères dendronisés par des motifs siloxanes, en utilisant la réaction d'hydrosilylation. Cette réaction s'avère très efficace puisque des taux de greffage de l'ordre de 70 à 90 % sont atteints, ce qui correspond au greffage de 5 à 7,5 chaînes siloxanes en moyenne par unité de répétition du polymère. Ce taux est fonction de la nature du polymère de départ (bi- ou tri-dendronisé : 6 ou 9 chaînes allyles disponibles par unité monomère), de la taille du motif siloxane et de la longueur du polymère ( $\overline{DP}_n$ ). Ces taux de greffage sont étonnamment élevés, compte tenu du volume conséquent des motifs siloxane et de la participation d'un complexe platinique lui-même volumineux pour catalyser la réaction. De surcroît, les analyses par SEC-MALLS et par RMN montrent que les polymères fonctionnalisés ne révèlent aucune trace décelable de réaction secondaire. Ces macromolécules constituent à notre connaissance les premiers exemples de polymères linéaires hyperfonctionnalisés par autant de chaînes siloxanes.

Sous l'effet de cette hyperfonctionnalisation, les polymères conservent un caractère purement amorphe. Les températures de transition vitreuse diminuent cependant notablement pour atteindre des valeurs de Tg inférieures à  $-70^\circ\text{C}$ . Cette forte diminution de Tg montre que

l'effet plastifiant des chaînes siloxanes est prépondérant sur les phénomènes de rigidification du squelette polymère induits par l'augmentation du volume de la partie dendritique.

La modification chimique par les chaînes siloxanes conduit les polymères à s'auto-organiser pour former une phase cristal liquide de type colonnaire hexagonal. Cette mésophase est stable depuis les températures sub-ambiantes et jusqu'à la température de décomposition des macromolécules. Dans la phase cristal liquide, les colonnes sont obtenues par la présence des chaînes siloxanes qui se microségrègent à la périphérie de la macromolécule de manière à enrober totalement le squelette polymère allongé. A partir de mesures de diffraction des rayons X, de dilatométrie et de calculs de volumes moléculaires, il a été possible de montrer que les squelettes polymères adoptent, à l'intérieur des colonnes, une conformation fortement étirée. Le degré d'étirement observé est tel qu'aux deux extrémités du polymère, les parties dendronisées doivent relaxer pour soulager les contraintes stériques, ce qui implique l'apparition de zones de déformation (« pincements ») dans les colonnes.

Pris individuellement, les polymères dendronisés à surface « siloxane » adoptent vraisemblablement une morphologie cylindrique qui doit pouvoir être visualisée par des techniques de microscopie à champ proche telle que l'AFM. Le manque de temps imparti ne nous a malheureusement pas permis d'effectuer cette étude morphologique.

### **III. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons montré que nous pouvons fonctionnaliser efficacement nos polymères dendronisés. Nous avons greffé des chaînes fluorées par addition radicalaire de thiols et des chaînes oligosiloxanes par hydrosilylation. Les taux de substitution des fonctions allyles dépassent 70 % et sont même parfois quantitatifs. La réaction d'addition radicalaire permet des taux de greffage légèrement plus importants que la réaction d'hydrosilylation. Ainsi, sur un polymère bi-dendronisé poly(G1<sub>bis</sub>), nous avons pu introduire 6 chaînes fluorées par unité monomère, tandis qu'un maximum de 5 chaînes siloxanes ont pu être greffées. Cette moins bonne efficacité de la réaction d'hydrosilylation peut s'expliquer par l'emploi d'un catalyseur platiniq ue encombré stériquement, mais aussi par la section moléculaire plus importante des chaînes greffées ( $\sigma = 41 \text{ \AA}^2$  pour une chaîne siloxane,  $\sigma = 31 \text{ \AA}^2$  pour une

chaîne fluorée). Par ailleurs, les deux réactions se déroulent sans réaction secondaire significative dans des conditions expérimentales appropriées.

Sous l'effet de la fonctionnalisation, les propriétés physico-chimiques des polymères sont grandement affectées. Les polymères fluorés sont par exemple totalement insolubles dans les solvants organiques usuels ; seuls les solvants fluorés permettent de les solubiliser. Les polymères silylés demeurent très solubles dans les solvants organiques usuels et peuvent même être dissous dans certaines silicones.

Malgré la fonctionnalisation, les polymères conservent un caractère purement amorphe ; seules des transitions vitreuses sont observées. Les températures de transition vitreuse des polymères fluorés ( $T_g \approx -30^\circ\text{C}$ ) sont voisines de celles de leurs précurseurs. Par contre, le greffage de chaînes siloxane induit une diminution drastique des températures de transition vitreuse ( $T_g < -70^\circ\text{C}$ ). Cette forte diminution de  $T_g$  montre que l'effet plastifiant des chaînes siloxanes est prépondérant sur les phénomènes de rigidification du squelette polymère induits par l'augmentation du volume de la partie dendritique.

Enfin, le fort pouvoir microségrégant des chaînes fluorées et siloxanes entraîne des phénomènes d'auto-organisation qui sont nettement plus marqués pour les polymères porteurs de chaînes siloxanes. Une phase cristal liquide de type colonnaire hexagonale a en effet été mise en évidence par diffraction des rayons X pour les polymères bi-dendronisés silylés. Dans cette mésophase, les chaînes siloxanes qui enrobent totalement le squelette polymère occupent un volume tellement important qu'elles produisent un étirement du squelette polymère au point d'induire des zones de déformation dans les colonnes. Notons que cette mésophase est stable depuis les températures sub-ambiantes et jusqu'à la température de décomposition des macromolécules. En ce qui concerne les polymères à chaînes fluorées, seul un pré-ordre cristal liquide, vraisemblablement de type smectique, est détecté. L'absence d'organisation à longue portée est *a priori* étonnante connaissant le fort pouvoir microségrégant des chaînes fluorées. Il semble que dans ce cas, le volume des chaînes fluorées soit trop fort, ou au contraire insuffisant, pour conduire à la formation de véritables phases liquides cristallines.



## Conclusion générale



Le but de notre travail était double. Dans un premier temps, il s'agissait de voir si la préparation de polymères dendronisés fonctionnels par polymérisation anionique était possible. Des styrènes bi- et tri-dendronisés  $G1_{bis}$  et  $G1_{tris}$  porteurs de dendrons de type carbosilane et terminés respectivement de 6 et 9 groupes allyles ont été utilisés comme monomères de départ. Il nous importait notamment de vérifier si, malgré la nature fonctionnelle et l'encombrement stérique des monomères, il était possible d'atteindre des degrés de polymérisation élevés. Dans un second temps, nous voulions étudier l'effet d'une « hyperfonctionnalisation » de surface des polymères ainsi préparés, par modification chimique des groupes allyles terminaux, dans l'intention de concevoir des nanoparticules cylindriques à surface fonctionnelle.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons montré que la technique de **polymérisation anionique** peut être utilisée avec succès pour préparer des polymères dendronisés. Les **effets stériques** constituent cependant un facteur limitant dans la quête de degrés de polymérisation élevés. Nous avons montré que dans le régime oligomère, passé un certain degré de polymérisation ( $\overline{DP}_n$ ), la cinétique de croissance devient extrêmement lente, au point qu'un effet de saturation du  $\overline{DP}_n$  semble se manifester. Pour les mêmes conditions expérimentales, ce phénomène apparent de saturation intervient beaucoup plus tôt pour le monomère le plus encombré  $G1_{tris}$ . Parmi tous les paramètres réactionnels étudiés, nous avons montré que seules la **température**, la **nature du solvant** et la **nature de l'amorceur** permettaient de repousser sensiblement les limites du degré de polymérisation. Bien que les conditions habituellement employées pour la polymérisation anionique de dérivés styréniques (THF,  $-78^\circ\text{C}$ , *sec*-BuLi) montrent leur efficacité, les meilleurs résultats en terme de degré de polymérisation ont été obtenus en opérant à une température plus élevée ( $-60^\circ\text{C}$ ), en choisissant comme solvant le 1,2-diméthoxyéthane (DME) et en utilisant l'amorceur difonctionnel (K-Naph). Nous avons préparé des polymères bi-dendronisés poly( $G1_{bis}$ ) ayant des degrés de polymérisation de l'ordre de 30, et des indices de polymolécularité inférieurs à 1,2. Avec le monomère tri-dendronisé  $G1_{tris}$ , des oligomères de degrés de polymérisation de l'ordre de 10 et avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,1 ont été obtenus. Les polymères de plus haut degrés de polymérisation, obtenus par des températures de polymérisation élevées ( $T > -60^\circ\text{C}$ ), présentent un indice de polymolécularité légèrement plus important ( $I_p \approx 1,2-1,5$ ) qui témoigne de l'apparition de réactions de transfert lorsque la température devient trop élevée. Par ailleurs, le **caractère vivant** de la polymérisation anionique du monomère dendronisé  $G1_{bis}$  a pu être validé par la préparation d'un copolymère poly( $G1_{bis}$ -*bloc*-styrène). A notre connaissance, nos polymères constituent les premiers

exemples de polymères dendronisés préparés par une technique de polymérisation anionique vivante.

En ce qui concerne le comportement thermique, les polymères ont un caractère purement amorphe, avec des températures de transition vitreuse très basses ( $T_g \approx -30^\circ\text{C}$  pour les polymères poly( $G1_{\text{bis}}$ ),  $T_g \approx -50^\circ\text{C}$  pour les polymères poly( $G1_{\text{tris}}$ )). Il semble que la très grande flexibilité des dendrons allylsilanes soit responsable de ce phénomène de plastification. Ce résultat montre que les effets stériques apportés par les dendrons restent insuffisants pour rigidifier les macromolécules.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons montré que la **fonctionnalisation** des branches allyles terminales des polymères dendronisés est possible. Nous avons testé deux réactions différentes : l'addition radicalaire de thiols pour greffer des chaînes perfluorées et la réaction d'hydrosilylation pour introduire des groupes oligosiloxanes. Ces deux types de groupement chimiques ont été choisis en raison de leur section moléculaire conséquente et de leur fort pouvoir microségrégant, dans l'optique de rigidifier et de nano-structurer les macromolécules. Avec des conditions expérimentales appropriées, ces deux réactions peuvent conduire à un greffage sans réaction secondaire significative et à des taux de substitution très importants : il est par exemple possible d'ajouter jusqu'à 6 chaînes perfluorooctyles par unité monomère (sur un polymère poly( $G1_{\text{bis}}$ )) et jusqu'à 7 chaînes oligosiloxanes par unité monomère (sur un polymère poly( $G1_{\text{tris}}$ )). A notre connaissance, ce sont les premiers exemples de polymères fonctionnels où une telle densité de chaînes latérales fluorées ou siloxanes sont présentes par unité monomère.

Sous l'effet du greffage, les propriétés physico-chimiques des polymères sont grandement affectées.

- En terme de solubilité : les polymères dendronisés fluorés deviennent totalement insolubles dans les solvants organiques usuels, seuls des solvants fluorés permettent de les solubiliser. Par contre, les polymères dendronisés silylés voient leur solubilité dans les solvants organiques renforcée, au point de devenir solubles dans certains oligosiloxanes.

- En terme de comportement thermique : comme leurs précurseurs, les polymères fonctionnalisés ont un caractère purement amorphe, avec des températures de transition vitreuse très basses. Les températures de transition vitreuse des polymères fluorés se situent aux environs de  $-30^{\circ}\text{C}$ , tandis que celles des polymères silylés peuvent atteindre  $-90^{\circ}\text{C}$ . Bien que le volume apporté par les chaînes latérales siloxanes doive nécessairement renforcer la rigidification du polymère, c'est l'effet plastifiant de ces chaînes qui a manifestement le plus de poids.
- En terme d'organisation supramoléculaire : une organisation liquide cristalline est observée pour les polymères silylés, pour lesquels une mésophase de type colonnaire hexagonale a été mise en évidence. Dans cette mésophase, les colonnes sont formées de chaînes de polymères allongés que les groupements siloxanes enrobent par effet de microségrégation. Nous avons proposé un modèle qui montre clairement que les effets de volume apportés par les groupements siloxanes sont tellement importants qu'ils doivent provoquer un très fort étirement du squelette polymère et conduire à des zones de déformation dans les colonnes. Contrairement à leurs homologues silylés, les polymères fluorés ne présentent pas de véritable organisation liquide cristalline, mais seulement un pré-ordre, vraisemblablement de « type smectique », qui s'établit à courte portée. Connaissant le fort pouvoir microségrégant des chaînes fluorées, l'absence d'un vrai caractère cristal liquide est étonnant. Pour un nombre équivalent de chaînes greffées par unité monomère, la section moléculaire plus faible des chaînes fluorées (par rapport aux chaînes siloxanes) ne permet pas une congestion suffisante du squelette polymère. Il n'y a donc vraisemblablement pas assez de chaînes fluorées pour conduire à la formation d'une mésophase colonnaire hexagonale, ou il y en a au contraire peut-être trop pour stabiliser une phase smectique.

Compte tenu du temps imparti, il ne nous a pas été possible d'étudier l'évolution de la morphologie des polymères dendronisés sous l'effet de la fonctionnalisation. La microscopie en champ proche (AFM) est une technique de choix qui pourrait nous permettre de répondre à la question, à savoir si les polymères adoptent ou non, une forme nano-cylindrique.

Ces nouveaux matériaux que sont les polymères dendronisés à surface fonctionnelle ouvrent de très nombreuses perspectives, en particulier parce que la fonctionnalisation des groupes allyles de ces polymères est facile, efficace et qu'une très grande variété de groupements chimiques peut être envisagée pour le greffage.

Citons d'abord le cas des copolymères à blocs dendronisés fonctionnalisés. La modification chimique du bloc dendronisé par des unités microségrégantes (du même type que celles utilisées dans ce travail par exemple) devraient pouvoir conduire à des phénomènes d'organisation à deux échelles : au niveau des deux blocs d'une part, et au niveau de l'organisation liquide cristalline des blocs dendronisés d'autre part. Il s'avère donc particulièrement intéressant de préciser comment de tels copolymères peuvent s'auto-organiser en fonction de la nature et de la quantité de chaînes greffées, ainsi qu'en fonction de la proportion des deux blocs.

Une autre perspective intéressante pour ce type de matériaux a trait au domaine de la reconnaissance ionique. L'hyperfonctionnalisation de copolymères dendronisés par des groupes à fort pouvoir complexant, tels que des groupes oxyéthylénés, permet d'envisager la préparation de matériaux présentant des propriétés de reconnaissance et de complexation de grande sélectivité. La sélectivité est attendue du fait de la forte densité de groupes complexants greffés ; le pouvoir complexant pourrait quant à lui être modulé par la longueur et la densité des groupes greffés.

Les polymères dendronisés à surface fonctionnelle pourraient également entrer dans l'élaboration d'actionneurs chimiques (ou « muscles artificiels »). Avec des chaînes oxyéthylénées ou des motifs photo-isomérisables greffés à la surface de tels polymères, des transitions « cylindres mous - cylindres rigides » devraient pouvoir être induites sous l'action respectivement du taux de salinité ou de l'illumination.

# Annexes



## ANNEXE 1 : modes opératoires des synthèses

**3-bromopropyltriallylsilane**<sup>154</sup> : La synthèse de ce composé est effectuée intégralement sous atmosphère d'argon. Une solution de bromure d'allyle (40 mL ; 0,46 mol) dans l'éther (150 mL) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de tournures de Mg (24,3 g ; 1,23 mol) dans l'éther (200 mL), à un débit suffisant pour maintenir la solution à reflux très modéré (durée de l'addition : 5 h). Cette solution est transférée et filtrée sous argon par une canule de transfert dans un autre réacteur. Elle est refroidie à  $-40^{\circ}\text{C}$  environ, et le 3-bromopropyl-trichlorosilane (8,6 mL ; 53,6 mmol) y est alors ajouté goutte à goutte (ce composé est préalablement distillé sous argon en présence de quinoléine). A la fin de l'addition, la solution est chauffée à reflux pendant 3 heures. Un précipité verdâtre est observé. Après refroidissement à  $0^{\circ}\text{C}$ , le mélange réactionnel est versé lentement dans un mélange eau-glace- $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La phase organique est extraite à l'éther (3 fois), lavée à l'eau (3 fois), séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et concentrée. Un liquide légèrement jaune-pâle est obtenu ; après purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane), un liquide incolore (11,8 g soit  $R = 80\%$ ) est obtenu. Ce produit peut également être purifié par distillation sous vide ( $T_{\text{eb}} = 70^{\circ}\text{C}$ , 8 mbar).

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5,80 (6H, m,  $\text{CH}=\text{}$ ) ; 4,90 (12H, m,  $=\text{CH}_2$ ) ; 3,37 (2H, t,  $J = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ) ; 1,88 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ) ; 1,61 (6H, m,  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{}$ ) ; 0,72 (2H, m,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  133,8 ( $\text{CH}=\text{}$ ) ; 113,9 ( $=\text{CH}_2$ ) ; 36,7 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ) ; 27,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 19,4 et 10,7 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ).

**3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzoate de méthyle (1b)** : un mélange de DMF (80 mL), de 3,5-dihydroxybenzoate de méthyle (6,8 g ; 40 mmol), de 3-bromopropyltriallylsilane (25,5 g ; 93 mmol) et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (24,8 g ; 179 mmol) est chauffé à 50°C pendant 22 h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur Celite et le filtrat est évaporé à sec. Le résidu est repris au dichlorométhane et la solution est lavée à l'eau (3 fois), séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporée à sec pour conduire à une huile brune. Après chromatographie sur colonne de silice (éluant cyclohexane-dichlorométhane 1-3), on obtient une huile incolore (21,0 g soit R = 95 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,16 (2H, d, *J* = 2,2 Hz, ArH) ; 6,63 (1H, t, *J* = 2,2 Hz, ArH) ; 5,80 (6H, m, CH=) ; 4,90 (12H, m, =CH<sub>2</sub>) ; 3,93 (4H, t, CH<sub>2</sub>O) ; 3,91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>) ; 1,85 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,64 (12H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,72 (4H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 166,9 (C=O) ; 159,9 (C<sub>3Ar</sub>) ; 134,1 (CH=) ; 131,8 (C<sub>1Ar</sub>) ; 113,8 (=CH<sub>2</sub>), 107,6 (C<sub>2Ar</sub>), 106,6 (C<sub>4Ar</sub>), 70,6 (CH<sub>2</sub>O), 52,1 (OCH<sub>3</sub>), 23,2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 19,4 et 7,4 (CH<sub>2</sub>Si).

#### Analyse élémentaire

Th.	C %	69,51	H %	8,75	Si %	10,16
Exp.		69,19		8,78		10,02

**3,4,5-tris(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzoate de méthyle (1t)** : le mode opératoire pour la synthèse de ce composé est identique à celui du composé (1b) ; les quantités de départ sont les suivantes : 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (2,1 g ; 11,3 mmol), 3-bromopropyltriallylsilane (11,9 g ; 43,6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,3 g ; 74,6 mmol), DMF (45 mL) ; la durée de la réaction est de 48 h. Après isolement et purification du produit, une huile incolore (6,8 g soit R = 79 %) est obtenue.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 7,25 (2H, s, ArH) ; 5,80 (9H, m, CH=) ; 4,90 (18H, m, =CH<sub>2</sub>) ; 4,00 et 3,98 (6H, 2t, CH<sub>2</sub>O) ; 3,90 (3H, s, OCH<sub>3</sub>) ; 1,85 (6H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,64 et 1,62 (18H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,70 (6H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 166,8 (C=O) ; 152,5 (C<sub>3Ar</sub>) ; 142,0 (C<sub>4Ar</sub>) ; 134,1 (CH=) ; 124,7 (C<sub>1Ar</sub>) ; 113,8 (=CH<sub>2</sub>) ; 108,0 (C<sub>2Ar</sub>) ; 75,8 et 71,6 (CH<sub>2</sub>O) ; 52,1 (OCH<sub>3</sub>) ; 24,2 et 23,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,4 et 7,4 (CH<sub>2</sub>Si).

#### Analyse élémentaire

Th.	C %	69,42	H %	9,00	Si %	11,07
Exp.		69,17		9,07		11,19

**Alcool 3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzylique (2b)** : le composé **1b** (20,8 g ; 37,6 mmol) est solubilisé dans 100 mL de THF ; une solution (37,6 mL ; 37,6 mmol) de LiAlH<sub>4</sub> dans le THF (1M) est alors lentement additionnée à 0°C. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté à température ambiante et agité pendant une nuit. Une solution saturée en NH<sub>4</sub>Cl (5 mL) est alors ajoutée pour terminer la réaction. Le mélange réactionnel est filtré sur Celite, le filtrat est séché sur MgSO<sub>4</sub> et évaporé à sec. Une chromatographie flash sur silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) permet d'éliminer les traces du dérivé ester qui n'a pas réagi. Une huile incolore (18,5 g soit R = 94 %) est obtenue.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,51 (2H, d, *J* = 2,2 Hz, ArH) ; 6,37 (1H, t, *J* = 2,2 Hz, ArH) ; 5,80 (6H, m, CH=) ; 4,9 (12H, m, =CH<sub>2</sub>) ; 4,63 (2H, d, *J* = 4,0 Hz, CH<sub>2</sub>OH) ; 3,90 (4H, t, CH<sub>2</sub>O) ; 1,82 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,63 (12H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,70 (4H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 160,3 (C<sub>3</sub><sub>Ar</sub>) ; 143,2 (C<sub>1</sub><sub>Ar</sub>) ; 134,1 (CH=) ; 113,8 (=CH<sub>2</sub>) ; 105,0 (C<sub>2</sub><sub>Ar</sub>) ; 100,5 (C<sub>4</sub><sub>Ar</sub>) ; 70,4 (CH<sub>2</sub>O) ; 65,4 (CH<sub>2</sub>OH) ; 23,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,5 et 7,5 (CH<sub>2</sub>Si).

#### Analyse élémentaire

Th.	C %	70,74	H %	9,22	Si %	10,70
Exp.		70,42		9,20		10,76

**Alcool 3,4,5-tris(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzylique (2t)** : le mode opératoire pour la synthèse de ce composé est identique à celui du composé (**2b**) ; les quantités de départ sont les suivantes : **1t** (6,6 g ; 8,7 mmol), LiAlH<sub>4</sub> (8,7 mL ; 8,7 mmol), THF (60 mL). Après isolement et purification du produit, une huile incolore (4,9 g soit R = 77 %) est obtenue.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,56 (2H, s, ArH) ; 5,80 (9H, m, CH=) ; 4,90 (18H, m, =CH<sub>2</sub>) ; 4,60 (2H, s, CH<sub>2</sub>OH) ; 3,94 et 3,92 (6H, 2t, CH<sub>2</sub>O) ; 1,85 (6H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,64 et 1,60 (18H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,70 (6H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 153,0 (C<sub>3</sub><sub>Ar</sub>) ; 137,2 (C<sub>1</sub><sub>Ar</sub>) ; 136,1 (C<sub>4</sub><sub>Ar</sub>) ; 134,1 (CH=), 113,7 (=CH<sub>2</sub>) ; 105,3 (C<sub>2</sub><sub>Ar</sub>) ; 75,8 et 71,6 (CH<sub>2</sub>O) ; 65,5 (CH<sub>2</sub>OH) ; 24,1 et 23,4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,4 et 7,4 (CH<sub>2</sub>Si).

#### Analyse élémentaire

Th.	C %	70,43	H %	9,35	Si %	11,49
Exp.		70,46		9,47		11,54

**3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzaldéhyde (3b)** : un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL), de **(2b)** (19 g ; 36,2 mmol) et de MnO<sub>2</sub> (71 g ; 816 mmol) est agité à température ambiante pendant 24 h. Une quantité massique équivalente (71 g) de MgSO<sub>4</sub> est alors ajoutée ; le mélange est alors filtré sur Celite, séché sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporé à sec. Une chromatographie flash sur silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-cyclohexane 1-1) permet d'éliminer les traces du dérivé alcool qui n'a pas réagi. Une huile incolore (16,7 g soit R = 88 %) est obtenue.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 9,90 (1H, s, CHO) ; 6,99 (2H, d, *J* = 2,2 Hz, ArH) ; 6,69 (1H, t, *J* = 2,2 Hz, ArH) ; 5,80 (6H, m, CH=) ; 4,90 (12H, m, =CH<sub>2</sub>) ; 3,95 (4H, t, CH<sub>2</sub>O) ; 1,83 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,64 (12H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,72 (4H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 191,9 (CHO) ; 160,5 (C<sub>3Ar</sub>) ; 138,3 (C<sub>1Ar</sub>) ; 134,0 (CH=) ; 113,8 (=CH<sub>2</sub>) ; 107,9 (C<sub>4Ar</sub>) ; 107,5 (C<sub>2Ar</sub>) ; 70,7 (CH<sub>2</sub>O) ; 23,2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 9,4 et 7,4 (CH<sub>2</sub>Si).

#### Analyse élémentaire

Th.	C %	71,21	H %	9,19	Si %	10,74
Exp.		70,53		8,88		10,78

**3,4,5-tris(3-triallylsilanyl-propyloxy)benzaldéhyde (3t)** : le mode opératoire pour la synthèse de ce composé est identique à celui du composé **(3b)** ; les quantités de départ sont les suivantes : **2t** (4,8 g ; 6,5 mmol), MnO<sub>2</sub> (26 g ; 300 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). Après isolement et purification du produit, une huile incolore (4,2 g soit R = 88 %) est obtenue.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 9,84 (1H, s, CHO) ; 7,08 (2H, s, ArH) ; 5,75 (9H, m, CH=) ; 4,90 (18H, m, =CH<sub>2</sub>) ; 4,04 et 4,00 (6H, 2t, CH<sub>2</sub>O) ; 1,85 (6H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,63 (18H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,70 (6H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 191,1 (CHO) ; 153,2 (C<sub>3Ar</sub>) ; 143,5 (C<sub>4Ar</sub>) ; 134,0 (CH=) ; 131,4 (C<sub>1Ar</sub>) ; 113,8 (=CH<sub>2</sub>) ; 107,9 (C<sub>2Ar</sub>) ; 75,9 et 71,6 (CH<sub>2</sub>O) ; 24,3 et 23,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,4 et 7,4 (CH<sub>2</sub>Si).

#### Analyse élémentaire

Th.	C %	70,63	H %	9,10	Si %	11,52
Exp.		70,64		9,19		11,59

**3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)styrène (G1<sub>bis</sub>)** : une solution de *t*-BuOK (1,9 g ; 16,9 mmol) et de bromure de méthyltriphénylphosphonium (6,0 g ; 16,9 mmol) dans le THF (150 mL) est réalisée. Le composé **3b** (8 g ; 15,3 mmol), en solution dans 20 mL de THF, est alors lentement additionné à cette solution à 0°C. Le mélange est ensuite agité à température ambiante toute la nuit. 2 mL d'eau sont alors ajoutés pour neutraliser le *t*-BuOK résiduel. Le solvant est alors évaporé à sec, repris par du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, séché sur MgSO<sub>4</sub> puis évaporé à sec. Deux chromatographies flash successives sont alors effectuées, l'une avec un éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-cyclohexane 3-7, la seconde avec un éluant éther-éther de pétrole-NEt<sub>3</sub> 1-30-1,5. Une huile incolore est obtenue (6,6 g soit R = 83 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,63 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,5 Hz et <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11,0 Hz, ArCH=) ; 6,55 (2H, d, J = 2,2 Hz, ArH) ; 6,36 (1H, t, J = 2,2 Hz, ArH) ; 5,85 (6H, m, CH<sub>2</sub>CH=) ; 5,70 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,5 Hz et <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 0,6 Hz, ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 5,24 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11,0 Hz et <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 0,6 Hz, ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 4,95 (12H, m, CH=CH<sub>2</sub>) ; 3,90 (4H, t, CH<sub>2</sub>O) ; 1,83 (4H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,64 (12H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,72 (4H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 160,2 (C3<sub>Ar</sub>) ; 139,4 (C1<sub>Ar</sub>) ; 136,8 (ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 134,1 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 114,1 (ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 113,8 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 104,8 (C2<sub>Ar</sub>) ; 100,9 (C4<sub>Ar</sub>) ; 70,4 (CH<sub>2</sub>O) ; 23,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,5 et 7,5 (CH<sub>2</sub>Si).

**Analyse élémentaire** : pour C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (520,32)

Th.	C %	73,78	H %	9,28	Si %	10,78
Exp.		74,06		9,72		10,73

**MS-FAB :**

m/z (%): 521,6 (20) [M + H]<sup>+</sup> ; 479,6 (100) [M - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> ; 311,3 (100) [M - O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>

**MS-FAB (Na<sup>+</sup>) :**

m/z (%): 543,6 (15) [M + Na]<sup>+</sup>

**3,4,5-tris(3-triallylsilanyl-propyloxy)styrène (G1<sub>tris</sub>)** : le mode opératoire pour la synthèse de ce composé est identique à celui du composé (**4b**) ; les quantités de départ sont les suivantes : **3t** (4,1 g ; 5,6 mmol), *t*-BuOK (0,7 g ; 6,3 mmol), bromure de méthyltriphenylphosphonium (2,27 g ; 6,35 mmol), THF (80 mL). Après isolement et purification du produit, une huile incolore (3,3 g soit R = 80 %) est obtenue.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,61 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,5 Hz et <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11,0 Hz, ArCH=) ; 6,60 (2H, s, ArH) ; 5,80 (9H, m, CH<sub>2</sub>CH=) ; 5,65 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17,5 Hz et <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 0,6 Hz, ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 5,20 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub> = 11,0 Hz et <sup>2</sup>J<sub>gem</sub> = 0,6 Hz, ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 4,90 (18H, m, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 3,95 et 3,93 (6H, 2t, CH<sub>2</sub>O) ; 1,83 (6H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,63 (18H, m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 0,72 (4H, m, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 152,9 (C3<sub>Ar</sub>) ; 138,1 (C1<sub>Ar</sub>) ; 136,8 (ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 134,2 et 134,1 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 132,9 (C4<sub>Ar</sub>) ; 113,7 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 112,8 (ArCH=CH<sub>2</sub>) ; 105,0 (C2<sub>Ar</sub>) ; 75,9 et 71,6 (CH<sub>2</sub>O) ; 24,2 et 23,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,5 et 7,5 (CH<sub>2</sub>Si).

**Analyse élémentaire** : pour C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (728,45)

Th.	C %	72,47	H %	9,40	Si %	11,55
Exp.		72,17		9,47		11,54

**MS-FAB** :

m/z (%): 728,2 (20) [M]<sup>+</sup> ; 686,2 (25) [M - H - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> ; 368,2 (100)

**MS-FAB (Na<sup>+</sup>)** :

m/z (%): 750,2 (15) [M + Na - H]<sup>+</sup>

**poly(3,5-bis(3-triallylsilanyl-propyloxy)styrène) (poly(G1<sub>bis</sub>))** : le mode opératoire de la polymérisation est décrit dans le chapitre 3.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,2-5,9 (3H, br s, ArH) ; 5,9-5,6 (6H, br m, CH<sub>2</sub>CH=) ; 5,0-4,8 (12H, br m, CH=CH<sub>2</sub>) ; 3,8-3,4 (4H, br s, CH<sub>2</sub>O) ; 1,85-1,6 (4H, br s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,7-1,5 (12H, br m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 2,2-1,2 (3H, br s, squelette CH<sub>2</sub> et CH) ; 0,75-0,55 (4H, br s, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 159,8 (C<sub>3</sub><sub>Ar</sub>) ; 148,6 (C<sub>1</sub><sub>Ar</sub>) ; 134,3 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 113,9 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 106,1 (C<sub>2</sub><sub>Ar</sub>) ; 99,0 (C<sub>4</sub><sub>Ar</sub>) ; 70,1 (CH<sub>2</sub>O) ; 41,2 (squelette CH<sub>2</sub> et CH) ; 23,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,5 et 7,6 (CH<sub>2</sub>Si).

**Analyse élémentaire** : pour (C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (520,32)<sub>n</sub>

Th.	C %	73,78	H %	9,28	Si %	10,78
Exp.		73,50		9,34		11,13

**poly(3,4,5-tris(3-triallylsilanyl-propyloxy)styrène) (poly(G1<sub>tris</sub>))** : le mode opératoire de la polymérisation est décrit dans le chapitre 3.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,3-5,9 (2H, br s, ArH) ; 5,9-5,7 (9H, br m, CH<sub>2</sub>CH=) ; 5,0-4,8 (18H, br m, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 4,0-3,6 (6H, br s, CH<sub>2</sub>O) ; 1,9-1,7 (6H, br s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 1,7-1,5 (18H, br m, SiCH<sub>2</sub>CH=) ; 2,5-1,2 (3H, br s, squelette CH<sub>2</sub> et CH) ; 0,8-0,6 (4H, br s, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>): δ 152,7 (C<sub>3</sub><sub>Ar</sub>) ; 141,0 (C<sub>1</sub><sub>Ar</sub>) ; 134,1 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 136,1 (C<sub>4</sub><sub>Ar</sub>) ; 113,7 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) ; 106,0 (C<sub>2</sub><sub>Ar</sub>) ; 75,6 et 71,5 (CH<sub>2</sub>O) ; 24,3 et 23,7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ; 19,4 et 7,6 (CH<sub>2</sub>Si).

**Analyse élémentaire** : en cours



## ANNEXE 2 : Appareils et services

### A. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 (300 MHz). La référence interne correspond au pic du solvant non deutéré ( $\text{CHCl}_3$  : 7,27 ppm en RMN  $^1\text{H}$  et 77,0 ppm en RMN  $^{13}\text{C}$ ).

### B. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

### C. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été effectués par le Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg.

### D. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La détermination des masses molaires a été effectuée dans le THF, avec un chromatographe Waters muni de cinq colonnes PLGel 10  $\mu\text{m}$  Mixed B. Trois moyens de détection ont été utilisés : un réfractomètre différentiel (SHIMADZU RID-10A), un spectromètre UV (SHIMADZU SPD-10A) (deux longueurs d'onde utilisées :  $\lambda = 254$  nm et  $\lambda = 280$  nm) et un détecteur à diffusion de lumière multi-angles MALLS (Wyatt DAWN DSP) (longueur d'onde du laser :  $\lambda = 632,8$  nm). Les deux premiers détecteurs (Réfractomètre Différentiel et spectromètre UV) sont étalonnés avec des échantillons de polystyrène.

### E. Thermogravimétrie

Les mesures ont été effectuées sur un appareil TA Instruments SDTQ600. La perte de masse est évaluée par chauffage sous air, à une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

## F. Microscopie à lumière polarisée

Nos observations sont effectuées à l'aide d'un microscope polarisant (modèle Ortoplan de Leitz-Wetzlar) équipé d'une platine chauffante reliée à une unité de commande FP80 de Mettler. Les échantillons (quelques mg), placés entre une lame et une lamelle de verre, sont étudiés dans une gamme de température allant de l'ambiante à 300°C, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement comprises entre 2 et 10°C/min.

## G. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les thermogrammes ont été enregistrés sur un appareil TA Instruments Q1000, muni d'un système de refroidissement LNCS (Liquid Nitrogen Cool System) permettant de faire des mesures à basse température jusqu'à -150°C. Les composés à étudier (environ 5 mg) sont placés dans des creusets en aluminium d'une capacité de 10 µL. Les mesures ont été effectuées sous balayage d'azote, à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10, 5 et 2°C/min.

## H. Diffraction des rayons X

Dans tous les cas, la mesure se fait en transmission sur un échantillon placé dans une cuve de 0,2 mm d'épaisseur. Les clichés sont réalisés à l'aide de trois chambres de diffraction des rayons X :

- une chambre de géométrie de type Guinier en transmission, montée sur un générateur INEL à tube scellé, une lame de quartz recourbée permettant l'obtention d'un faisceau  $\text{CuK}\alpha_1$  monochromatique. Le diagramme de diffraction est enregistré sous vide sur un écran photostimulable, avec une distance film-échantillon de 125 mm. Le domaine des angles de Bragg exploré s'étend de 3 Å à 80 Å. Le chauffage se fait par un four à capillaire et le contrôle en température est assuré par un régulateur EUROTHERM (précision de l'ordre du centième de degré).
- une chambre équipée d'un compteur courbe CPS 120 INEL monté sur un générateur à tube scellé. La géométrie de la chambre est à focalisation directe en transmission, avec une lame de quartz recourbée permettant l'obtention d'un faisceau  $\text{CuK}\alpha_1$

monochromatique ; l'échantillon est placé au centre et non au bord du cercle de focalisation (la distance compteur – échantillon est voisine de 250 mm). La gamme angulaire de Bragg s'étend de  $2\theta = 1^\circ$  à  $2\theta = 60^\circ$  de part et d'autre du faisceau direct. Un four permet de réguler la température avec une précision de l'ordre du degré.

- une chambre permettant d'analyser l'échantillon dans le domaine des petits angles de Bragg ( $20 \text{ \AA}$  à  $300 \text{ \AA}$ ), montée sur le même type de générateur (XRG2500 de Inel). L'enregistrement des clichés est réalisé avec un compteur linéaire (modèle LPS50 de INEL) ou sur écran photostimulable. Un four permet de réguler la température avec une précision de l'ordre du degré.

Un scanner et un logiciel de traitement d'images permettent de mesurer les distances correspondant aux bandes de diffraction.

## I. Divers

### 1. Chromatographie sur colonne

Gel de silice Si 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ), Merck.

### 2. Chromatographie par perméation de gel

Bio-Beads S-X1, Bio-Rad, domaine de séparation en masse de 600 à 14000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; solvant : THF.

### 3. Chromatographie sur couche mince

Feuilles d'aluminium ; gel de Silice 60 F<sub>254</sub>, Merck.





On obtient :  $V_{\text{motif poly}(G1_{\text{bis}})} = 863 \text{ \AA}^3$

## 2. Calcul de la hauteur H des colonnes et évaluation de l'étirement de la chaîne du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)**

Le degré de polymérisation du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** est  $\overline{DP}_n = 26$  et le nombre moyen de chaînes siloxanes greffées par unité monomère est  $m = 5,0$ .

Pour connaître le volume d'un motif du **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** nous avons additionné les volumes des groupements greffés au volume du motif avant greffage. Tout d'abord le greffage d'une chaîne siloxane implique la réaction d'une fonction allyle du polymère poly(G1<sub>bis</sub>) et par conséquent le remplacement d'une insaturation par une liaison simple portant à son extrémité un groupement CH<sub>3</sub>. Calculons cette variation de volume  $\Delta V_{\text{insat}}$  :

$$\Delta V_{\text{insat}} = V_{C_6H_{14}} - V_{C_6H_{12}}$$

$$\text{avec}^{194} V_{C_6H_{14}} = \frac{M_{C_6H_{14}}}{d_{C_6H_{14}} \times 0,6022} = 217,2 \text{ \AA}^3 \text{ et } V_{C_6H_{12}} = \frac{M_{C_6H_{12}}}{d_{C_6H_{12}} \times 0,6022} = 207,7 \text{ \AA}^3$$

$$\text{d'où : } \Delta V_{\text{insat}} = 9,5 \text{ \AA}^3$$

A partir de mesures de dilatométrie antérieures, il est possible de calculer les volumes moléculaires partiels suivants :

$$V_{CH_2} = 26,97 \text{ \AA}^3$$

$$V_{SiOC_2H_6} = 125 \text{ \AA}^3$$

$$V_{SiC_2H_6} = 90,1 \text{ \AA}^3$$

$$V_{SiOC_3H_9} = 194,6 \text{ \AA}^3$$

On peut alors calculer le volume d'un motif du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** en additionnant le volume d'un motif de poly(G1<sub>bis</sub>), la variation de volume  $\Delta V_{\text{insat}}$  due à la réaction de l'insaturation et les volumes correspondants aux groupements SiC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiOC<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et SiOC<sub>3</sub>H<sub>9</sub>. Notons que lors du calcul de  $\Delta V_{\text{insat}}$  un groupement CH<sub>3</sub> a été introduit, alors qu'il s'agit en réalité d'un groupement CH<sub>2</sub>. Pour corriger cette différence, il suffit alors de

substituer le groupement  $\text{SiOC}_3\text{H}_9$  par un second groupement  $\text{SiOC}_2\text{H}_6$ . On aboutit à l'expression suivante :

$$V_{\text{motif poly}(G1_{\text{bis}})Si_{\text{Lin}}(A1)} = V_{\text{motif poly}(G1_{\text{bis}})} + m \times V_{CH_2} + 2V_{SiOC_2H_6} + V_{Si_2H_6}$$

On obtient alors :  $V_{\text{motif poly}(G1_{\text{bis}})Si_{\text{Lin}}(A1)} = 2746 \text{ \AA}^3$

Il est ensuite possible de remonter au volume du polymère **poly(G1<sub>bis</sub>)Si<sub>Lin</sub>(A)** à partir de l'expression suivante :

$$V_{\text{poly}(G1_{\text{bis}})Si_{\text{Lin}}(A)} = V_{\text{motif poly}(G1_{\text{bis}})Si_{\text{Lin}}(A)} \times \overline{DP}_n + 2\Delta V_{\text{insat}}$$

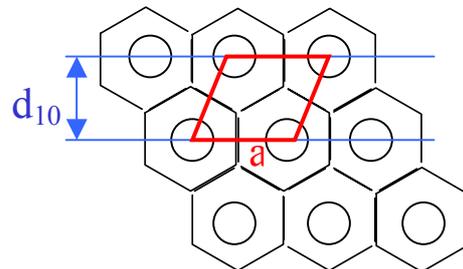
On obtient alors :  $V_{\text{poly}(G1_{\text{bis}})Si_{\text{Lin}}(A)} = 74.10^3 \text{ \AA}^3$

L'étude structurale par diffraction des rayons X, en particulier la première réflexion de Bragg  $\langle d_{10} \rangle$ , permet de connaître la distance inter-colonnaire  $a$  :

$$a = \frac{2 \times \langle d_{10} \rangle}{\sqrt{3}}$$

On en déduit la surface  $S$  d'une maille hexagonale :

$$S = a \langle d_{10} \rangle$$

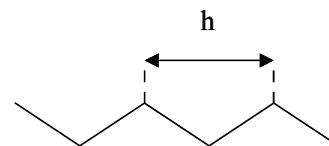


Nous avons trouvé  $S = 998 \text{ \AA}^2$

On accède ainsi à la hauteur  $H$  d'une colonne par la formule  $H = \frac{V_{\text{poly}(G1_{\text{bis}})Si_{\text{Lin}}(A)}}{S}$

On obtient :  $H = 74,3 \text{ \AA}$

On peut ensuite évaluer l'étirement du squelette polymère en calculant la distance  $h$ . Pour cela il est tout d'abord nécessaire de s'affranchir du problème des bouts de chaînes. En effet, en



raison de l'agitation thermique, il existe toujours un espace entre deux molécules. Il est important de prendre la distance qui sépare deux molécules en considération car elle risque d'influencer le calcul de l'étirement du squelette polymère. A partir de mesures dilatométriques antérieures, la demi distance entre les groupements  $\text{CH}_3$  terminaux a été évaluée à  $d_o = 1,015 \text{ \AA}$  à  $20^\circ\text{C}$ . La hauteur  $h$  est alors donnée par la formule suivante :

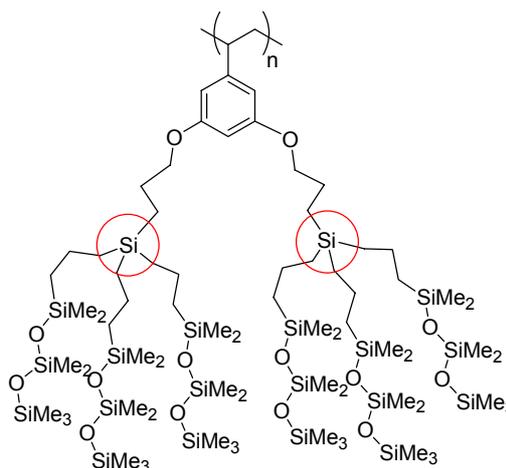
$$h = \frac{H - 2 \times d_o}{DP_n}$$

Avec une incertitude de 1 sur le  $\overline{DP_n}$  et de 0,2 sur le nombre moyen de chaînes siloxanes greffées par unité monomère, on trouve alors  $h = 2,68 \pm 0,08 \text{ \AA}$ .

La valeur  $h$  calculée est donc significativement bien supérieure à la valeur de  $2,54 \text{ \AA}$  admise pour  $h_{\text{max}}$ . Il faut donc remettre en cause certaines hypothèses du modèle.

### 3. Evaluation de l'encombrement stérique

L'encombrement stérique est calculé au niveau des atomes Si (entourés en rouge). On va donc calculer la surface disponible au niveau de ces atomes de Si :  $\Sigma_{\text{ccur}}$  et en déduire la surface accessible pour chaque branche siloxane :  $\sigma_{\text{silox}}$ . L'écart de volume entre un atome de silicium et un atome de carbone ( $\Delta V_{\text{SiC}}$ ) est calculé par la formule suivante :



$$\Delta V_{\text{SiC}} = \frac{V_{\text{CH}_3\text{SiC}_3\text{H}_9} - (V_{\text{CH}_3\text{CC}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_5} - V_{\text{CH}_2})}{4}$$

avec<sup>194</sup> :  $V_{\text{CH}_3\text{SiC}_3\text{H}_9} = 226,1 \text{ \AA}^3$  et  $V_{\text{CH}_3\text{CC}_2\text{H}_6\text{C}_2\text{H}_5} = 220,5 \text{ \AA}^3$

On obtient:  $\Delta V_{SiC} = 8,1 \text{ \AA}^3$

Il est maintenant possible de calculer le volume du cœur du motif jusqu'aux premiers atomes de silicium ( $V_{cœur\ motif}$ ) puis le volume du cœur du polymère jusqu'aux premiers atomes de silicium ( $V_{cœur}$ ).

$$V_{cœur-motif} = V_{motif} + m \times (V_{CH_2} + \Delta V_{SiC} - V_{SiOC_3H_9} - V_{SiOC_2H_6} - V_{SiC_2H_6})$$

On obtient :  $V_{cœur-motif} = 873 \text{ \AA}^3$

$$V_{cœur} = V_{cœur-motif} \times \overline{DP}_n + 2\Delta V_{insat} ; \text{ on obtient : } V_{cœur} = 23600 \text{ \AA}^3$$

Pour accéder à la surface disponible au niveau de ces atomes de silicium ( $\Sigma_{cœur}$ ), il ne reste plus qu'à calculer le diamètre de la colonne formée par les cœurs jusqu'aux atomes de silicium ( $D_{cœur}$ ).

$$D_{cœur} = \sqrt{\frac{4 \times V_{cœur}}{\pi \times H}} ; \text{ on obtient : } D_{cœur} = 21,1 \text{ \AA}$$

$\Sigma_{cœur}$  est calculé selon :  $\Sigma_{cœur} = \pi \times H \times D_{cœur}$

On obtient :  $\Sigma_{cœur} = 4700 \text{ \AA}^2$

On déduit alors la surface accessible pour chaque branche siloxane ( $\sigma_{silox}$ ) :

$$\sigma_{silox} = \frac{\Sigma_{cœur}}{m \times \overline{DP}_n} ; \text{ on obtient : } \sigma_{silox} = 34,8 \pm 0,9 \text{ \AA}^2$$

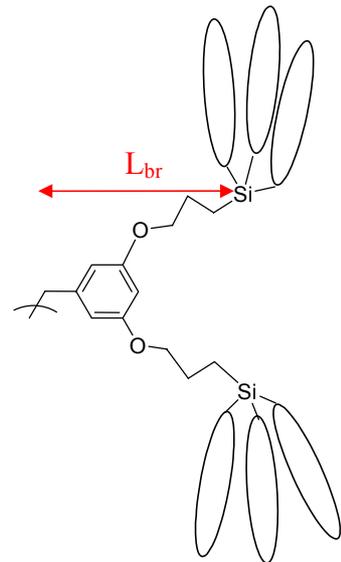
Des mesures de dilatométrie sur le polydiméthylsiloxane (PDMS) et d'autres oligosiloxanes indiquent que la section d'une branche siloxane linéaire étirée est de  $41 \text{ \AA}^2$ . Les résultats obtenus sur l'étirement  $h$  de la chaîne polymère et sur la section moléculaire  $\sigma_{silox}$  montrent que le modèle des colonnes cylindriques infinies n'est pas valide. Les colonnes sont certainement déformées, seul moyen pour comprendre ce phénomène d'étirement excessif apparent du squelette polymère et du manque de surface accessible pour le greffage des chaînes siloxanes.

## B. Modèle du « chapelet d'œufs de fourmis » : une zone centrale cylindrique et deux calottes hémisphériques terminales (avec un contact ponctuel au sommet des calottes)

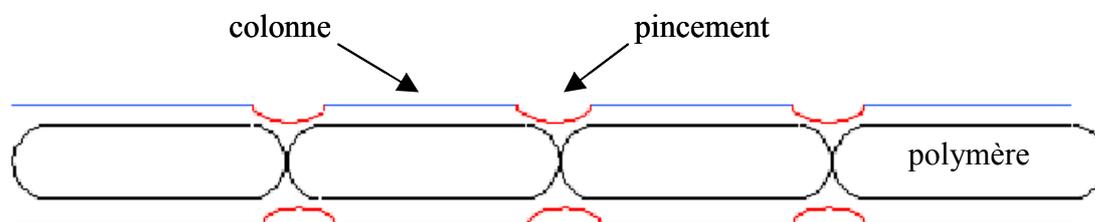
On a montré que, si les chaînes de polymère s'organisent selon un empilement des cœurs centraux cylindriques, la hauteur  $H$  de la colonne est de  $74,3 \text{ \AA}$ . L'étirement  $h$  de la chaîne polymère a été estimé à  $h = 2,68 \pm 0,08 \text{ \AA}$ .

Cette valeur étant trop élevée par rapport à l'étirement maximal théorique ( $h_{\text{max}} = 2,54 \text{ \AA}$ ), il est nécessaire de modifier notre modèle. Le calcul de la surface disponible pour les chaînes siloxanes a montré que la surface des colonnes n'était pas assez grande. Nous en avons donc déduit la présence de « pincements » sur les colonnes. Ceci nous mène à l'élaboration d'un nouveau modèle : nous avons choisi le modèle du « chapelet d'œufs de fourmis » car il permet de recalculer  $h$  en intervenant uniquement sur un paramètre : la hauteur  $H$  de la colonne.

Selon ce modèle les chaînes de polymères s'organisent en une zone centrale cylindrique portant à chacune de ses extrémités une calotte hémisphérique terminale. Le polymère s'organise en forme d'œuf de fourmi. On a supposé que les contacts entre les calottes terminales étaient ponctuels, il s'agit bien sûr d'une vision idéaliste. Une calotte hémisphérique (de rayon  $L_{\text{br}}$ ) est formée par une partie du dendron terminale allant de la chaîne polymère jusqu'au premier atome de silicium rencontré à partir du noyau aromatique.



Les chaînes siloxanes se plaçant toujours de manière à envelopper le squelette polymère : elles enveloppent les « œufs de fourmis ». La surface des colonnes est augmentée grâce à la présence de « pincements » au niveau des calottes hémisphériques.



En utilisant le modèle du « chapelet d'œufs de fourmis », il va maintenant être possible de calculer la hauteur minimale  $h_{\min}$  des colonnes. On considère dans notre modèle que la hauteur  $H$  du cylindre comporte deux distances  $L_{br}$  (une à chaque extrémité). Il suffit donc de soustraire deux fois la distance  $L_{br}$  de la hauteur  $H$  et de diviser par le  $\overline{DP}_n$  :

$$h_{\min} = \frac{H - 2 \times L_{br}}{\overline{DP}_n} ; \text{ on obtient : } h_{\min} = 1,52 \text{ \AA}$$

Finalement, on peut dire que le modèle « en chapelets d'œufs de fourmis » correspond à une limite inférieure de l'étirement du squelette polymère. On en déduit l'encadrement suivant pour l'étirement du squelette polymère :

$$1,52 \text{ \AA} < h < 2,54 \text{ \AA}$$

Le degré d'étirement observé est tel qu'aux deux extrémités du polymère, les parties dendronisées doivent relaxer pour soulager les contraintes stériques, ce qui implique l'apparition de zones de déformation (« pincements ») dans les colonnes.