

## Polymérisation de Dérivés Méthacrylates par RAFT et par Émulsion

### Projet Scientifique en Équipe (PSE) - Projet Dynamex

École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI)

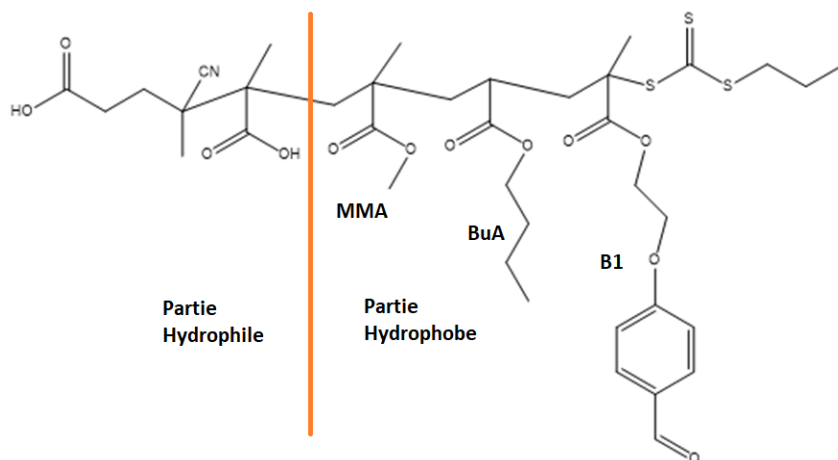
Juan Nicolás Solano Alarcón

nicolas.solano-alarcon@espci.fr

Tuteur: Maxime Beaugendre, Supervisor: Corinne Soulié

### 1. INTRODUCTION

Le travail présenté ci-dessous était une solution au problème de la thèse du doctorant Maxime Beaugendre dans le développement des vitrimères de PISA, qui sont des polymères à fort potentiel pratique et qui partagent des caractéristiques physico-chimiques des thermoplastiques et des thermodurcissables. Par conséquent, la difficulté était sur l'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA en anglais) qui est basé sur l'extension d'une chaîne d'un bloc précurseur soluble initial qui agit comme un stabilisateur stérique et possède en même temps un second bloc polymérique insoluble qui forme le noyau de nanoparticules in situ. Cette réaction de polymérisation déclenche l'auto-assemblage du copolymère dibloc dès qu'un degré de polymérisation (DP) suffisamment élevé du bloc formant noyau est atteint. Pour ce cas particulier, le polymère amphiphile d'intérêt est le suivant :



**Figure 1.** Copolymère à blocs fabriqué par PISA et important dans la fabrication de vitrimères

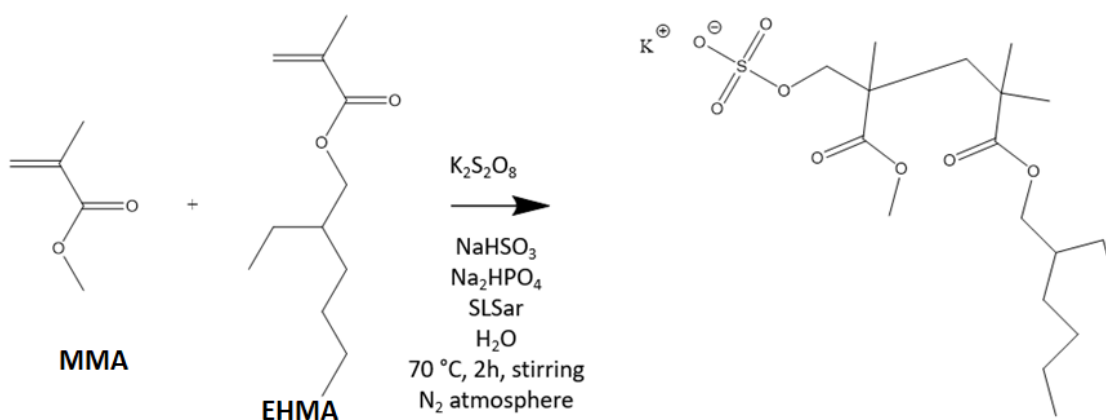
Ce copolymère présente un grand intérêt en raison du potentiel du benzaldéhyde (B1) à réagir avec les diamines par transcuration pour former des liaisons dynamiques qui se réticulent de manière adaptative en fonction de leur température. Cependant, dans le présent travail, nous nous concentrons sur la partie hydrophobe du copolymère, car il n'est pas soluble dans de bons solvants tels que le THF ou le DMF à des concentrations supérieures à 2% wt de B1. Ceci est probablement dû à la réaction de formation de la chaîne polymérique de ce dernier avec l'acrylate de butyle (BuA) qui génère en même temps une réticulation du copolymère.

Ce contretemps vient du fait que pour les procédés PISA qu'il met en œuvre, il est beaucoup plus complexe de manipuler ce type de chaînes polymériques peu solubles, car la difficulté de leur recyclage et la réalisation de différents tests d'analyse comme le gonflement sont plus importantes. Le travail a donc consisté à remplacer l'acrylate de butyle par un monomère moins réactif et aux caractéristiques similaires (T<sub>g</sub>, nombre de carbones, prix, accessibilité) qui éviterait ces réactions secondaires avec le benzaldéhyde. Après analyse, il a été convenu que la meilleure option était un méthacrylate et donc les polymérisations ont été faites avec de 2-éthylhexyle méthacrylate de (EHMA):



- ❖ Le tube de réaction est bien scellé et agité, laissant un bras avec un bouchon en caoutchouc qui peut être percé.
- ❖ Puis on injecte un débit constant d'azote à travers ce bras, on attend quelques minutes puis on laisse extraire l'oxygène restant par un conduit de ce bras.
- ❖ Ensuite, l'AIBN, qui est l'initiateur, est injecté et le temps commence à compter. Il sera possible de voir la formation d'une coloration rose au cours de la réaction.
- ❖ Après 24h, le chauffage est arrêté et le composé est laissé refroidir, permettant la précipitation.
- ❖ Il est ensuite filtré et séché dans une boîte de Pétri, formant un solide rose qui est notre copolymère. Il est probable qu'il soit fortement attaché à la boîte, pour laquelle une spatule sert à retirer les morceaux et à les garder dans un pilulier tapissé d'une feuille d'aluminium et placé dans un environnement sans lumière.

● **Émulsion sans B1, aussi appelé réaction 71:**



Pour le développement de la réaction, les étapes suivantes ont été mises en œuvre :

- ❖ Au bain-marie avec de l'huile, commencer à chauffer jusqu'à 70 °C.
- ❖ Pendant ce chauffage, les quantités suivantes de composés sont préparées dans quatre béchers différents :  
 $MMA + EHMA + Tensioactif + Eau = 9.39g + 68.89g + 10.72g + 65.06g$   
*Hydrogénophosphate de sodium ( $Na_2HPO_4$ ) = 0.38g et remplir avec de l'eau jusqu'à 115.17g*  
*Bisulfite de sodium ( $NaHSO_3$ ) = 0.756g et remplir avec de l'eau jusqu'à 2.62g*  
*Persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) = 0.21g et remplir avec de l'eau jusqu'à 7.67g*
- ❖ Une fois la température atteinte, le  $Na_2HPO_4$  est introduit dans un petit réacteur à deux têtes et placé dans le bain. Ce composé servira à contrôler le pH.
- ❖ Ensuite, les monomères sont introduits, avec le tensioactif et l'eau ainsi que le  $NaHSO_3$ , qui servira de catalyseur.
- ❖ Le réacteur est bien scellé et agité, laissant un bras avec un bouchon en caoutchouc qui peut être percé.
- ❖ Puis on injecte un débit constant d'azote à travers ce bras, on attend quelques minutes puis on laisse extraire l'oxygène restant par un conduit de ce bras.
- ❖ Ensuite,  $K_2S_2O_8$ , qui est l'initiateur thermosensible, est injecté et le temps commence à compter. Il est important de noter que cette injection doit être lente et dosée, dans ce cas un régulateur de débit a été utilisé pour introduire la solution.

- ❖ Après 2h, le chauffage est arrêté et le composé est laissé refroidir.

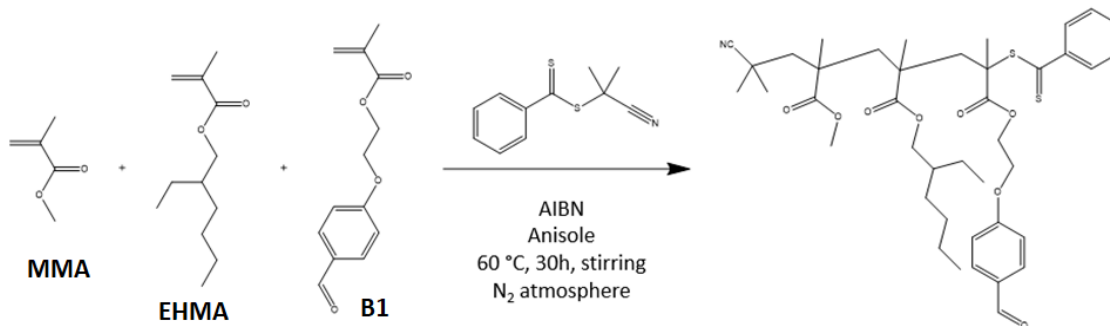


**Figure 3.** La fin de la polymérisation en émulsion montre un composé blanc laiteux avec quelques solides.

- ❖ Enfin, elle est filtrée pour récupérer les solides coagulés puisqu'ils serviront à caractériser la réaction, tandis que l'émulsion blanche est stockée dans un récipient tapissé d'une feuille d'aluminium et placée dans un environnement sans lumière.

En raison du succès des polymérisations, sans échec particulier, la même méthodologie a été réalisée mais avec le monomère d'intérêt, le benzaldéhyde (B1). Par conséquent, les deux polymérisations suivantes ont été réalisées :

- **RAFT avec B1, aussi appelé réaction 73:**



La seule différence par rapport au protocole RAFT précédemment décrit est le temps de réaction, qui était de 30h avant précipitation, et les quantités utilisées, qui se trouvent ci-dessous. Il est à noter que le monomère benzaldéhyde est ajouté avec le MMA et l'EHMA.

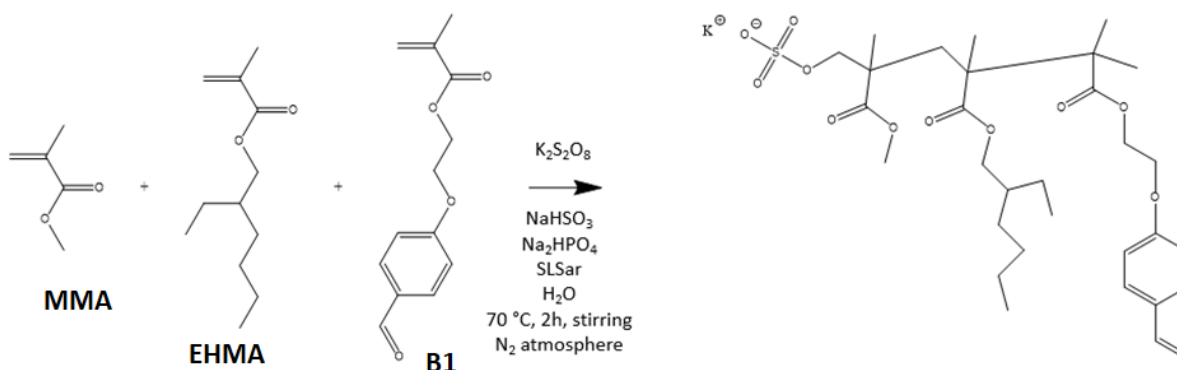
- ❖ Pendant le chauffage, les quantités suivantes de composés sont préparées dans trois béchers différents :

$$\text{MMA} + \text{EHMA} + \text{B1} = 1.0836\text{g} + 7.9542\text{g} + 1.0149\text{g}$$

$$\text{CTA (RAFT Agent)} = 0.0354\text{g dans } 0.76\text{ml de l'eau}$$

$$\text{Azobisisobutyronitrile (AIBN)} = 0.00263\text{g dans } 0.75\text{ml de l'eau}$$

• **Émulsion avec B1, aussi appelé réaction 72:**



De la même manière, pour cette émulsion, la seule différence par rapport au protocole précédemment décrit est les quantités utilisées, que l'on retrouve ci-dessous. Il est à noter que le monomère benzaldéhyde est ajouté avec le MMA et l'EHMA.

- ❖ Pendant le chauffage, les quantités suivantes de composés sont préparées dans quatre béchers différents :  
 $MMA + EHMA + B1 + Tensioactif + Eau = 8.46g + 61.99g + 7.82g + 10.72g + 65.06g$   
*Hydrogénophosphate de sodium ( $Na_2HPO_4$ ) = 0.38g et remplir avec de l'eau jusqu'à 115.17g*  
*Bisulfite de sodium ( $NaHSO_3$ ) = 0.0756g et remplir avec de l'eau jusqu'à 2.62g*  
*Persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) = 0.21g et remplir avec de l'eau jusqu'à 7.67g*

Pendant et après chacune de ces quatre polymérisations, une série d'analyses a été réalisée pour caractériser la réaction et sa chaîne polymérique résultante. Ci-dessous le protocole suivi pour chacun de ceux-ci et selon la méthode de polymérisation traitée :

• **Analyses réalisées pour les polymérisations par RAFT (réactions 66 et 73) :**

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Cette analyse a été réalisée pour suivre la cinétique de la réaction en calculant sa conversion et sa composition dans les spectres.

- ❖ Le protocole mis en œuvre consistait à extraire, par injection d'une seringue dans le bras du tube réacteur, de petits échantillons de la réaction à des intervalles de temps déterminés.
- ❖ Une fois que 5 ml d'échantillon ont été extraits, le récipient d'échantillon a été rincé avec 3 ml et 1 ml a été introduit.
- ❖ Ensuite, 10 ml de chloroforme ont été ajoutés, qui est utilisé comme référence dans l'analyse RMN car il a une constante d'écran élevée.
- ❖ Enfin, il est inséré dans la machine et l'analyse RMN  $H^1$  est choisie.

Cette procédure a été réalisée pour les deux réactions avec et sans B1 et pour des temps différents. Les spectres ont ensuite été analysés selon l'intensité de leurs pics pour calculer la conversion des monomères à partir de l'équation suivante :

$$x = \frac{n_0 - n(t)}{n_0} = \frac{I_0 - I(t)}{I_0}$$

Gel permeation chromatography (**GPC**) : Cette analyse a été effectuée pour comparer la conversion par rapport à la croissance de la taille du polymère et son indice de dispersion. Une méthodologie similaire à la RMN a été appliquée.

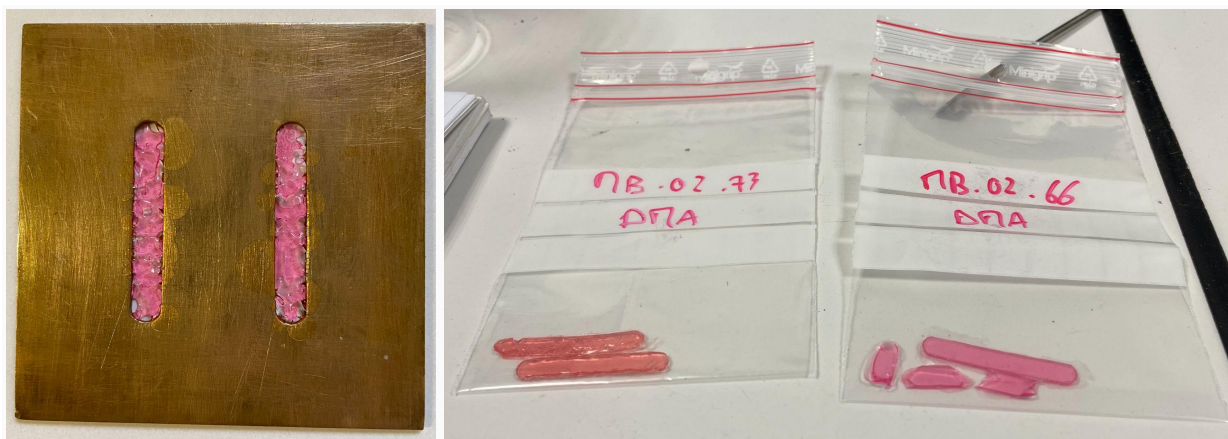
- ❖ Le protocole mis en œuvre consistait à extraire, par injection d'une seringue dans le bras du tube réacteur, de petits échantillons aux mêmes intervalles de temps que pour la RMN.
- ❖ Une fois que 5 ml d'échantillon ont été extraits, ils sont mis dans un pilulier avec 20 ml de THF et une goutte de toluène.
- ❖ Ensuite, pour l'analyse, il est important que les conteneurs d'analyse ne contiennent aucune impureté, ils sont donc soufflés avec de l'air sous pression, puis chaque solution est transférée à travers un petit filtre spécialisé.
- ❖ Enfin, ils sont insérés dans la machine.

Cette procédure a été réalisée pour les deux réactions avec et sans B1.

Differential Scanning Calorimetry (**DSC**) : Cette analyse a été effectuée pour trouver la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et consiste en une analyse du flux de chaleur en fonction de la température. De plus, elle est post-polymérisation et consiste simplement à prélever 10 à 13 mg de l'échantillon solide final et à l'encapsuler par pression. Introduisez ensuite l'échantillon dans la machine et comparez-le avec une capsule de référence vide.

Dynamic mechanical analysis (**DMA**) : Cette analyse a été faite pour avoir une autre perspective de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et aussi pour connaître le comportement du module d'Young par rapport à la température. Pour cela, un conditionnement de l'échantillon est effectué puisque l'analyse se fait sur une feuille mince du polymère.

- ❖ S'agissant d'une analyse post-polymérisation, nous avons notre échantillon sous forme solide, plus précisément sous forme cristalline. Par conséquent, pour le conditionner sous forme de feuille, ils ont été introduits dans un moule de presse à chaud.
- ❖ Il est soumis à 3 tonnes équivalentes et à une température proche de 80°C.
- ❖ Ensuite, les feuilles de polymère sont retirées au moyen de papier antidérapant.
- ❖ Enfin, la feuille est introduite dans la machine au moyen des deux pinces qui la soumettent à une tension tandis que la température de la petite chambre varie.



**Figure 4.** Petits morceaux de polymère par RAFT dans un moule de presse à chaud utilisé pour le laminage (à gauche). Lames pour analyse DMA des réactions de polymérisation 66 et 73 (à droite).

Il est important de noter que la température de pressage ne doit pas être trop élevée pour ne pas altérer la composition chimique du polymère et c'est pourquoi la couleur rose est conservée.

• **Analyses réalisées pour les polymérisations par Émulsion (réactions 71 et 72) :**

Dynamic light scattering (**DLS**) : Cette analyse a été effectuée pour déterminer la taille des particules de la micelle formée pour la polymérisation. De plus, à la fin de notre émulsion nous avons obtenu un liquide blanc sous forme de produit qui a été filtré. Il suffit donc de prélever un échantillon de 15 ml pour les deux types d'émulsion avec et sans B1 (réactions 71 et 72) et de les introduire dans la machine d'analyse sans aucun traitement préalable.

Le concept de cette analyse est de connaître le profil de distribution de la taille des particules de notre suspension et pour cela elle utilise l'intensité de réflexion d'un faisceau laser sur les particules de l'échantillon sous différents angles. Ces différences d'intensité par rapport au temps nous permettent de déterminer la diffusivité de cette particule. Enfin, en appliquant l'équation de Stokes-Einstein, il est possible de connaître le diamètre hydrodynamique de notre particule :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_h}$$

$$k_B = \text{Constante de Boltzmann} = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$T$  = Température d'analyse

$\eta$  = Viscosité similaire à l'eau

$D_h$  = Diamètre hydrodynamique

Pourcentage solide (**%solide**) : Il correspond au rapport solides/eau de l'émulsion et est un bon indicateur de la capacité des chaînes polymériques à se réticuler, car moins il y a de solvant entre elles, plus il est facile pour un agent de réticulation tel que la diamine de réagir avec B1.

Son démarrage consiste simplement à placer environ 1 g d'émulsion dans un récipient préalablement pesé et à le laisser sans bouchon pendant une journée entière. En ayant une petite Tg, il est facile de sécher à température ambiante et donc l'eau s'évapore de l'échantillon. Ensuite, le récipient est pesé et on fait le calcul correspondant :

$$\%solide = \frac{m_{\text{verre + solide}} - m_{\text{verre vide}}}{1g \text{ émulsion}} * 100\%$$

Pourcentage de caillots (**%coagulés**) : Correspond à la proportion de solides non dissous une fois la réaction terminée par rapport à la masse de monomères utilisés. C'est un bon indicateur de l'instabilité des micelles due à l'interface tensioactif-eau et sert de valeur de référence pour la quantité de polymère mort non dissous. Son démarrage consiste simplement à recueillir le filtrat de la réaction et à laisser sécher ces solides puis à les peser. Une fois pesée, sa valeur est calculée comme suit :

$$\%coagulés = \frac{m_{\text{filtré}}}{m_{MMA} + m_{EHMA} + m_{B1}} * 100\%$$

Differential Scanning Calorimetry (**DSC**) : Cette analyse a été faite pour le polymère des émulsions de la même manière que nous l'avons vu précédemment, en prélevant de 10 à 13 mg d'échantillon solide et en l'introduisant par capsule dans la machine. Cependant, comme nous avons un liquide en émulsion, nous avons dû former une feuille solide par filmification, comme nous le verrons plus loin.

Dynamic mechanical analysis (**DMA**) : De même, cette analyse s'applique à ce qui a été dit précédemment, où l'on a recours à la filmification pour faire les lames d'analyse. Une fois cela fait, ils sont insérés dans la machine.

- ❖ **Filmification** : L'une des principales raisons du choix de l'EHMA comme monomère substituant est sa faible  $T_g$ . Nous voulions que l'émulsion perde la quantité d'eau correspondante à température ambiante et ainsi réticuler le polymère pour former les feuilles de latex. De cette façon, nous pouvons le caractériser et observer ses propriétés finales du plastique telles que la couleur, la rigidité, la flexibilité, etc.

Pour réaliser ce qui précède, 10 ml de l'émulsion finale ont été introduits dans un moule antidérapant de manière uniforme. Puis on laisse sécher à température ambiante et on observe les feuilles obtenues une fois qu'elles sont transparentes.



**Figure 5.** Moule utilisé pour la filmification (à gauche). Film de latex obtenu en séchant l'émulsion de polymérisation avec B1 (au centre). Film de latex cassé obtenu en séchant l'émulsion de polymérisation sans B1 (à droite).

Comme les deux types de polymérisation en émulsion ont été traités, on peut voir sur la figure ci-dessus la différence de leur fragilité et de leur coloration. Le premier correspond au polymère avec B1 (réaction 72), qui est visiblement plus jaune et surtout plus souple. Au contraire, il y a la feuille polymère transparente à droite sans B1 (réaction 71), qui se casse facilement.

- **Test de Solubilité :**

Enfin, pour répondre au problème initial, la solubilisation de notre copolymère fabriqué par quatre polymérisations différentes a été réalisée (réactions 66, 71, 72, 73). Le polymère RAFT avec et sans B1 a un état d'agrégation solide rose qui

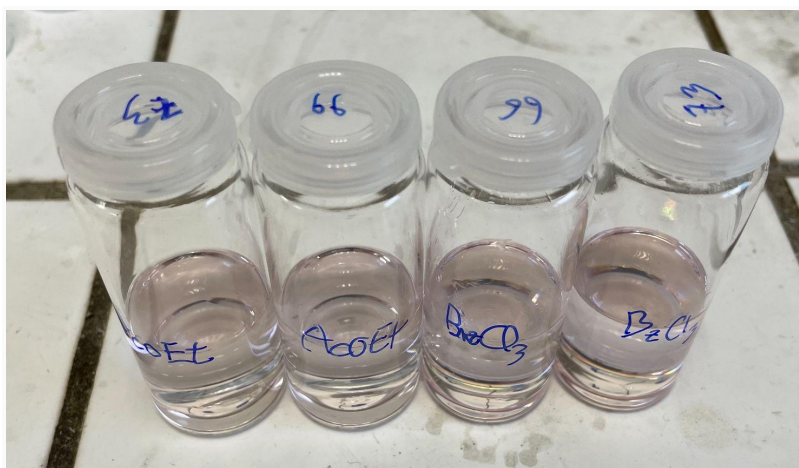


a facilité le test, tandis que le polymère des émulsions a été placé dans un moule et laissé sécher afin qu'il puisse être ajouté aux solvants sous forme solide.

**Table 1.** Quantités pesées et utilisées de chaque type de polymère dans le test de solubilité.

Test de Solubilité (g)					
Émulsion	DMF	THF	CHCl <sub>3</sub>	AcoEt	BzCl <sub>3</sub>
Sans B1 (71)	0,1282	0,1097	0,1030	0,1007	0,1159
Avec B1 (72)	0,1150	0,1053	0,1055	0,1084	0,1166
RAFT	DMF	THF	CHCl <sub>3</sub>	AcoEt	BzCl <sub>3</sub>
Sans B1 (66)	0,1115	0,1297	0,1123	0,1182	0,1183
Avec B1 (73)	0,1143	0,1010	0,1065	0,1080	0,1147

Pour ce faire, des morceaux d'environ 0.10g des quatre types de polymères ont été prélevés et introduits dans 10 ml de cinq solvants différents largement utilisés dans PISA : N,N-Diméthylformamide (DMF), Tétrahydrofurane (THF), Chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), Acétate d'éthyle (AcoEt) et Trichlorobenzène (BzCl<sub>3</sub>).



**Figure 6.** Test de solubilité des polymères obtenus par RAFT avec et sans B1 (réactions 73 et 66 respectivement) dans l'acétate d'éthyle (AcoEt) et le trichlorobenzène (BzCl<sub>3</sub>).

Enfin, les récipients sont laissés sous agitation modérée pendant 24 heures et on note s'il est soluble ou non sous le critère de ne voir qu'une phase sans agitation ultérieure.

### 3. RÉSULTATS

Les résultats présentés ci-dessous sont le produit d'un traitement des données dans un logiciel spécialisé pour chaque analyse particulière. L'outil Excel a également été utilisé pour réaliser les tableaux et graphiques correspondants en fonction des données dégagées par chaque machine utilisée. De plus, les résultats sont présentés dans l'ordre selon le type de polymérisation traitée :

- **Polymérisation par RAFT sans B1 (réaction 66) :**

Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Spectres pris à différents temps, dans ce cas on montre le premier comme référence, le dernier avant précipitation et le dernier comme polymère déjà précipité.

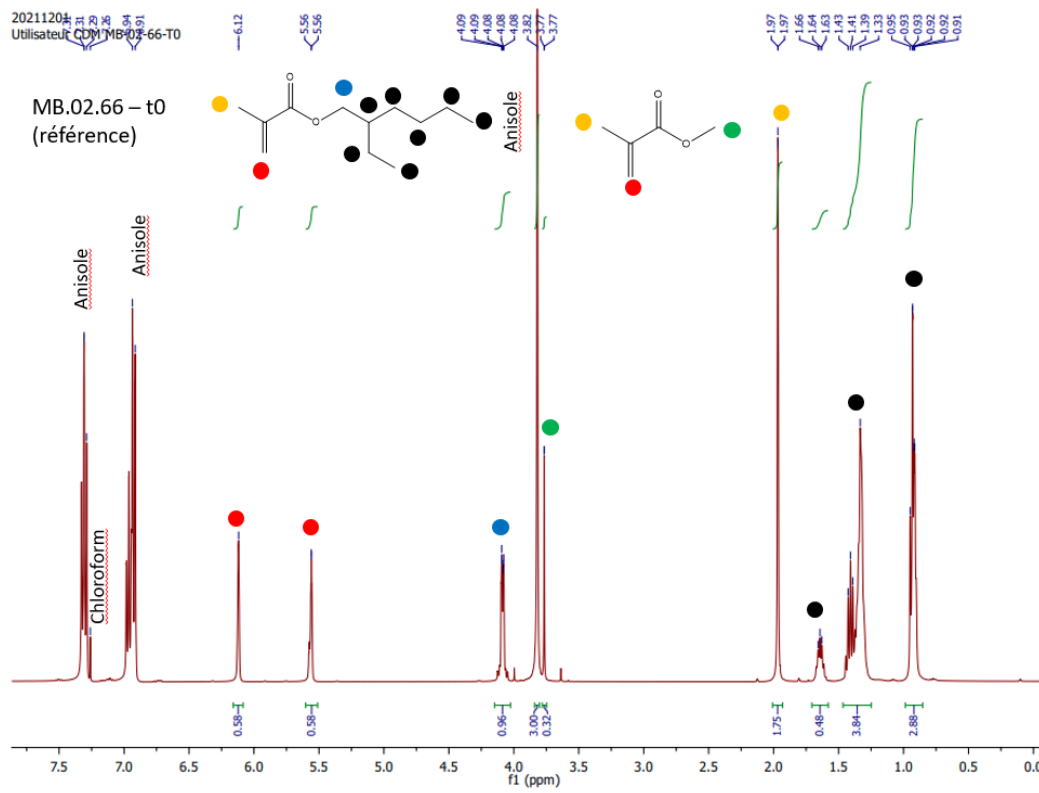


Figure 7. Spectre RMN à  $t=0$  utilisé comme référence pour le suivi cinétique. Les deux pics de suivi de la réaction globale sont ceux du cercle rouge puisqu'ils correspondent aux hydrogènes de la double liaison présents dans le MMA et l'EHMA.

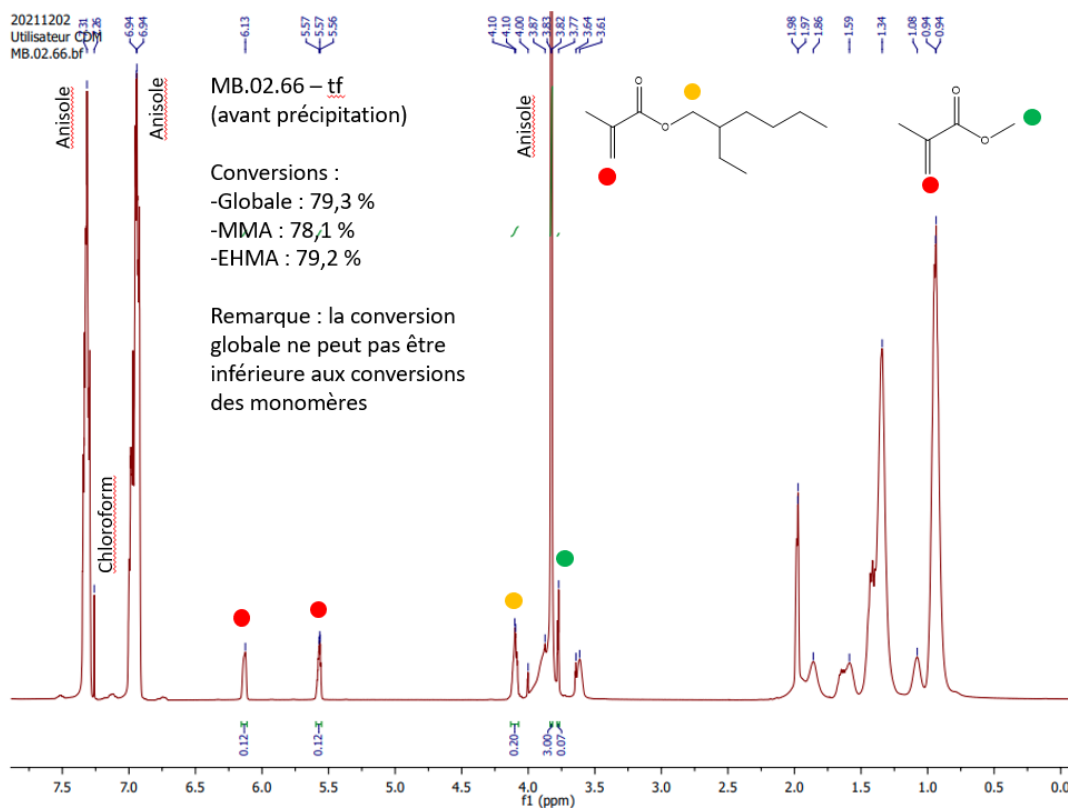
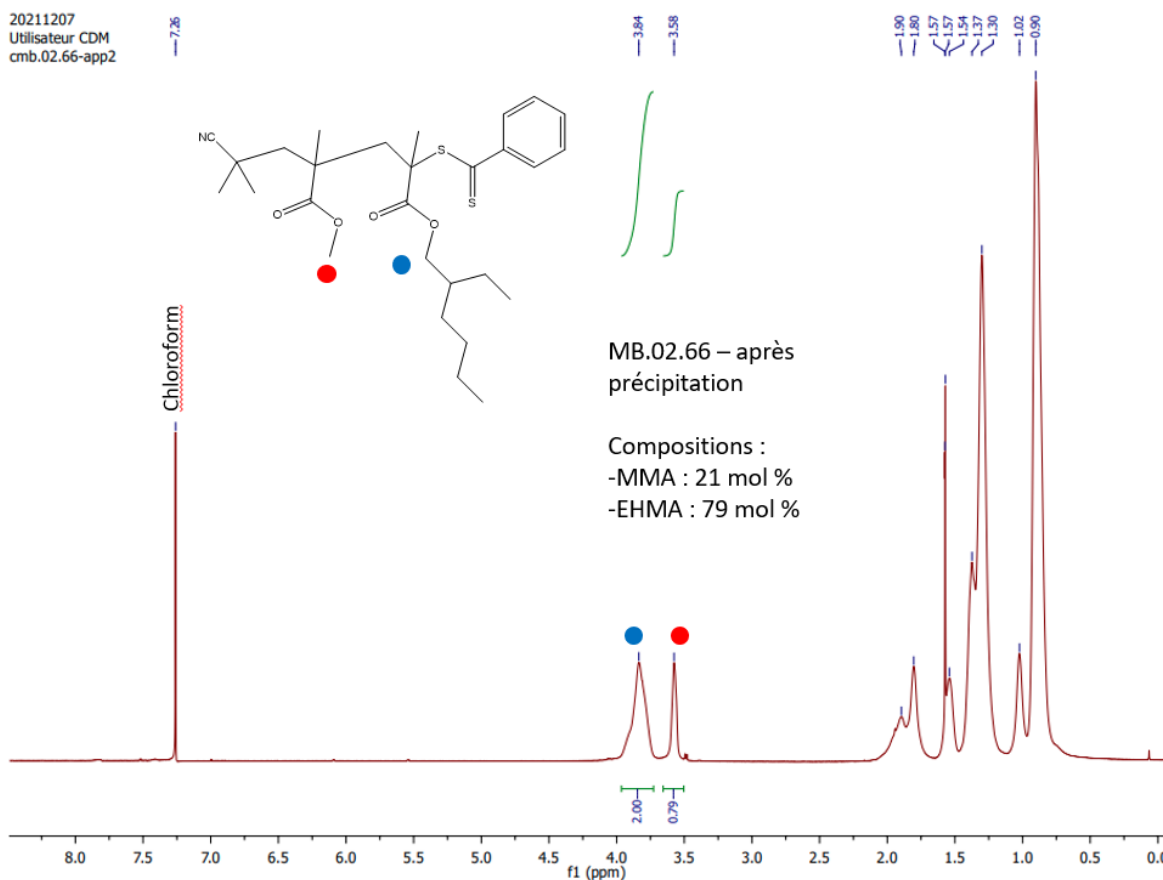
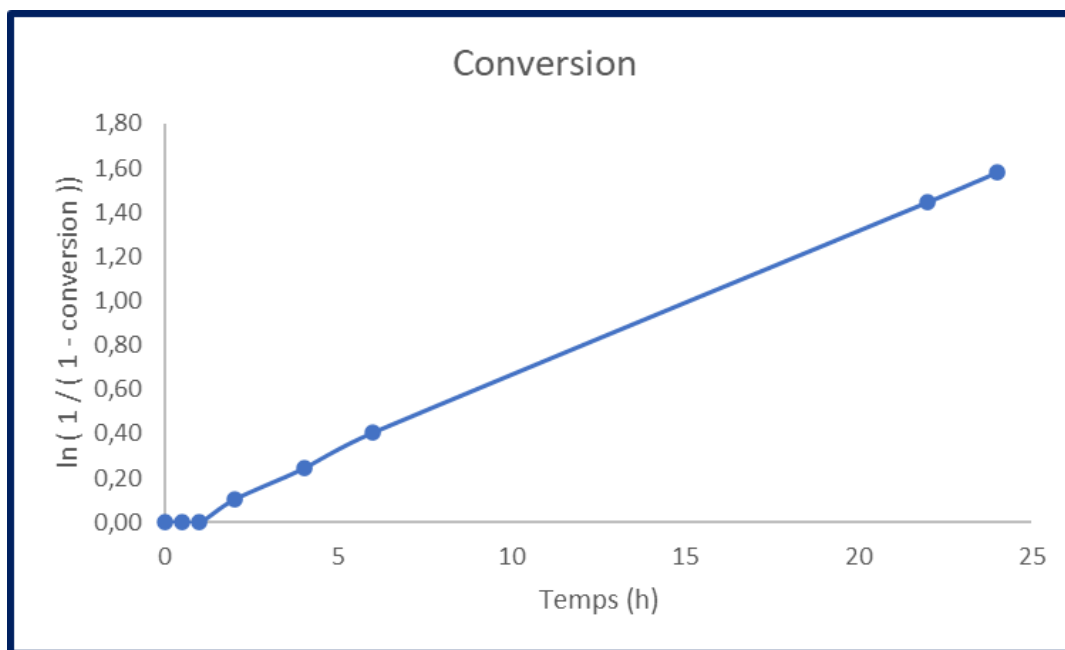


Figure 8. Spectre RMN à  $t = tf$  avant précipitation et qui était le dernier point du suivi de la cinétique. Les deux pics de suivi de la réaction globale sont plus petits et nous y ajoutons les conversions des monomères individuels (calcul avec des points jaunes et verts).



**Figure 9.** Spectre RMN pris après précipitation et montrant en proportion molaire que le pourcentage de composition initialement indiqué est respecté. Le calcul part du rapport des intensités des deux pics et dans les mêmes positions de la RMN précédente.



**Figure 10.** Suivi de la cinétique de la réaction en fonction des huit échantillons prélevés à des instants différents sous analyse RMN. Le comportement est linéaire et contrôlé, ce qui est un bon indicateur de formation de chaîne. La linéarisation se fait à partir de la fonction logarithme et de l'équation vue plus haut pour le calcul de la conversion à partir des intensités des spectres.

Gel Permeation Chromatography (GPC) : Les résultats obtenus nous montrent le poids moléculaire moyen en nombre (Mn) et le poids moyen (Mw) sur la base des huit échantillons prélevés précédemment. On peut donc tracer l'indice de polydiversité par rapport à la conversion obtenue par RMN :

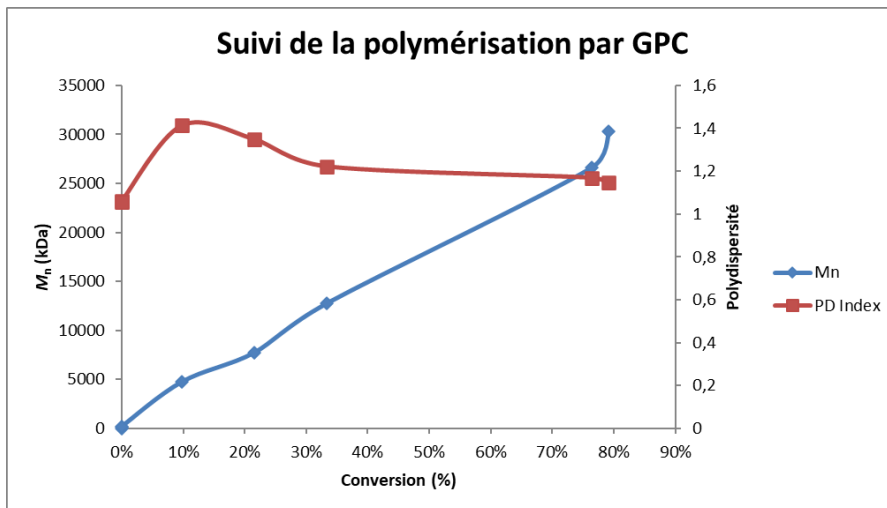


Figure 11. Surveillance de la polymérisation et de la croissance de la taille de la chaîne polymère par rapport à la conversion de la réaction. Nous pouvons voir comment la plupart des chaînes sont égales en raison de la proximité de l'indice PD à 1, et comment cette uniformité augmente au fur et à mesure que la réaction progresse.

• Polymérisation par RAFT avec B1 (réaction 73) :

Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Spectres pris à différents temps, dans ce cas on montre le premier comme référence, le dernier avant précipitation et le dernier comme polymère déjà précipité.

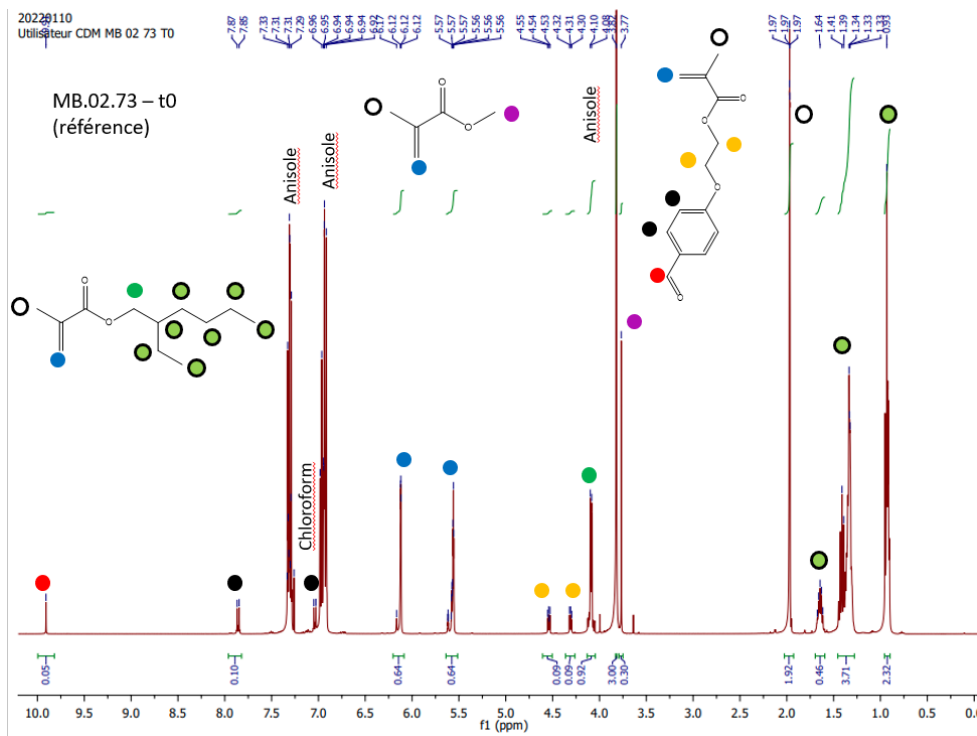


Figure 12. Spectre RMN à t=0 utilisé comme référence pour le suivi cinétique. Les deux pics de suivi de la réaction globale sont ceux du cercle bleu puisqu'ils correspondent aux hydrogènes de la double liaison présents dans le MMA, l'EHMA et B1.

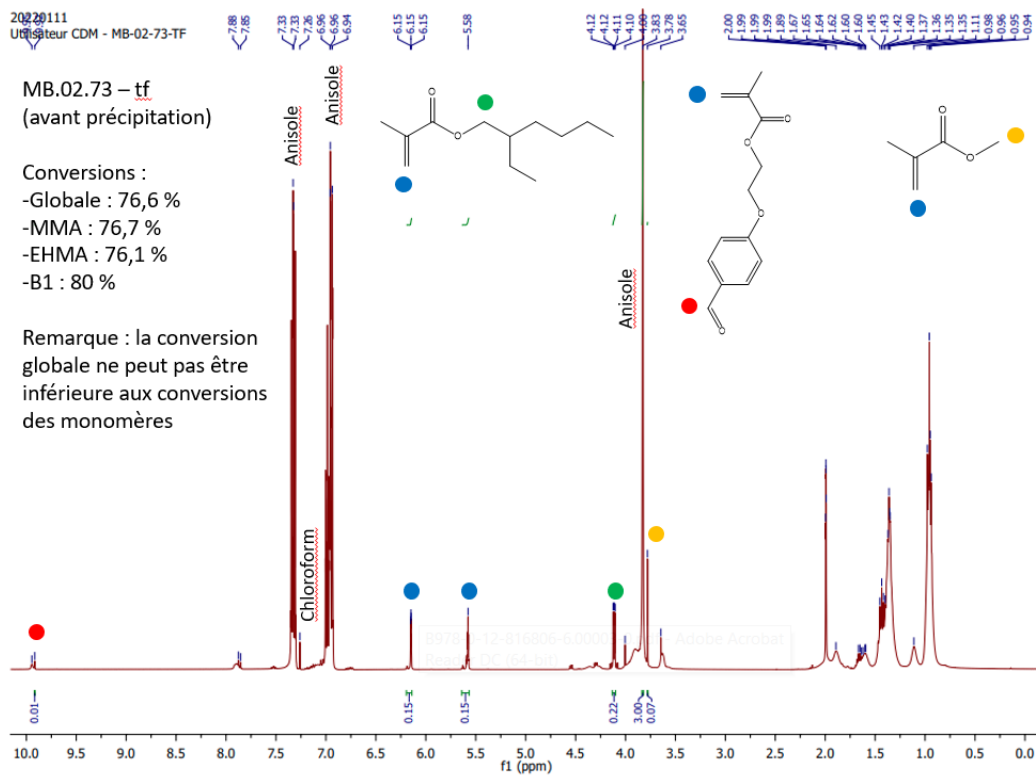


Figure 13. Spectre RMN à  $t = tf$  avant précipitation et qui était le dernier point du suivi de la cinétique. Les deux pics de suivi de la réaction globale sont plus petits et nous y ajoutons les conversions des monomères individuels (calcul avec des points jaunes, verts et rouges).

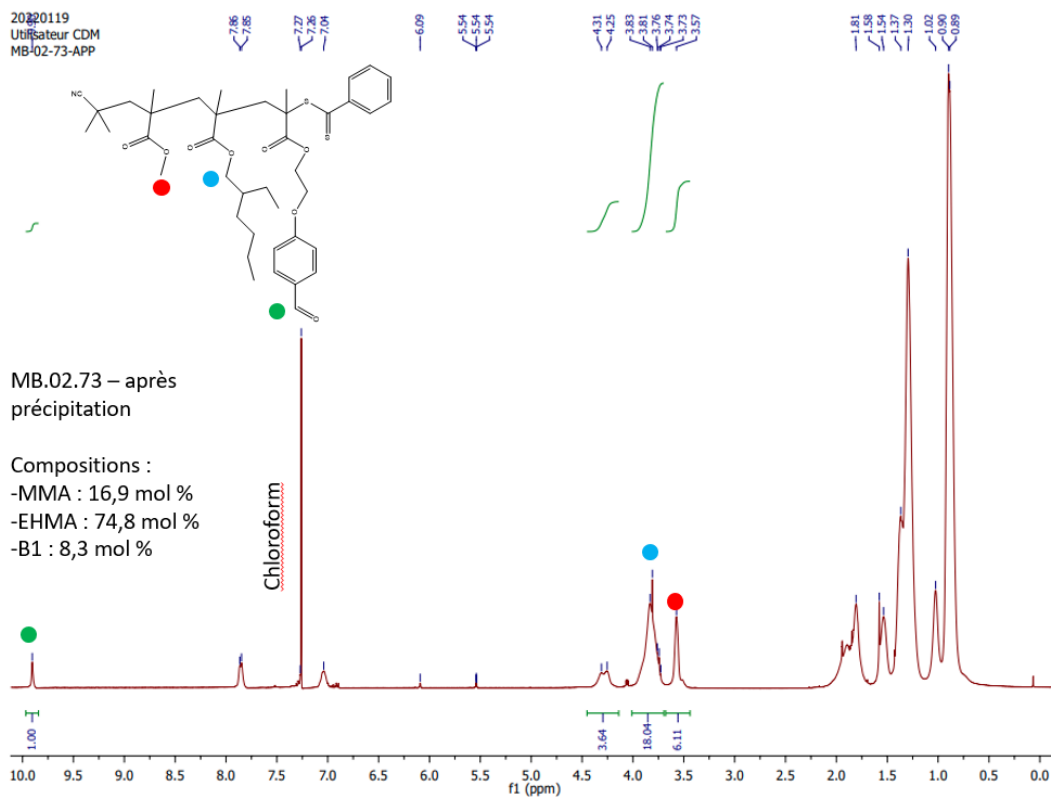
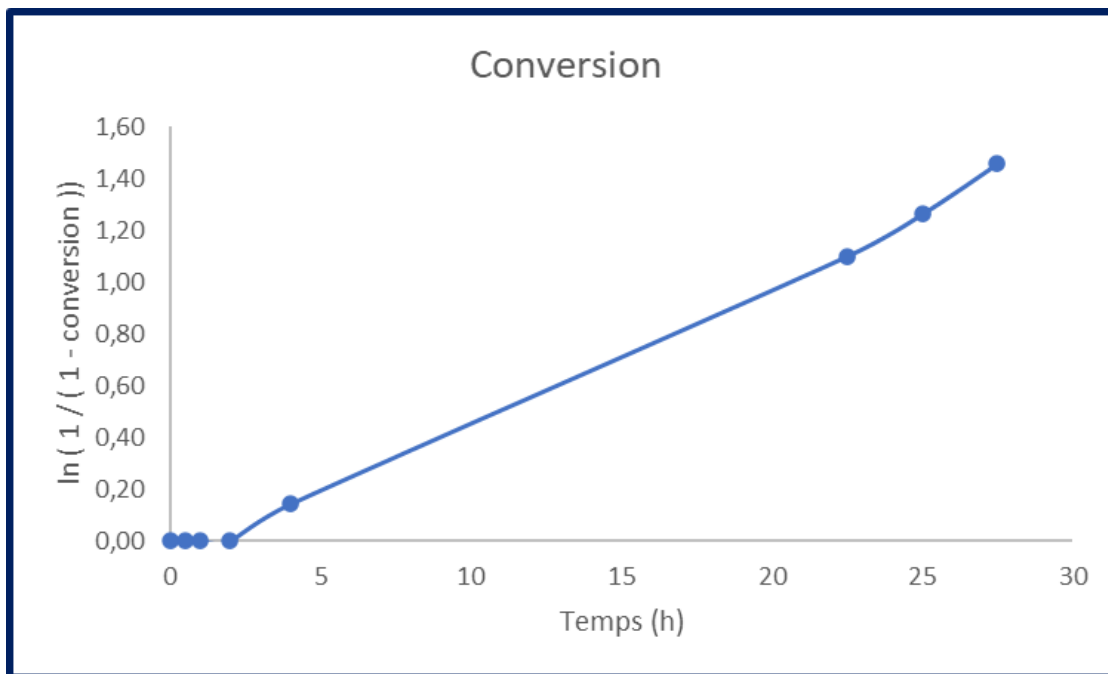
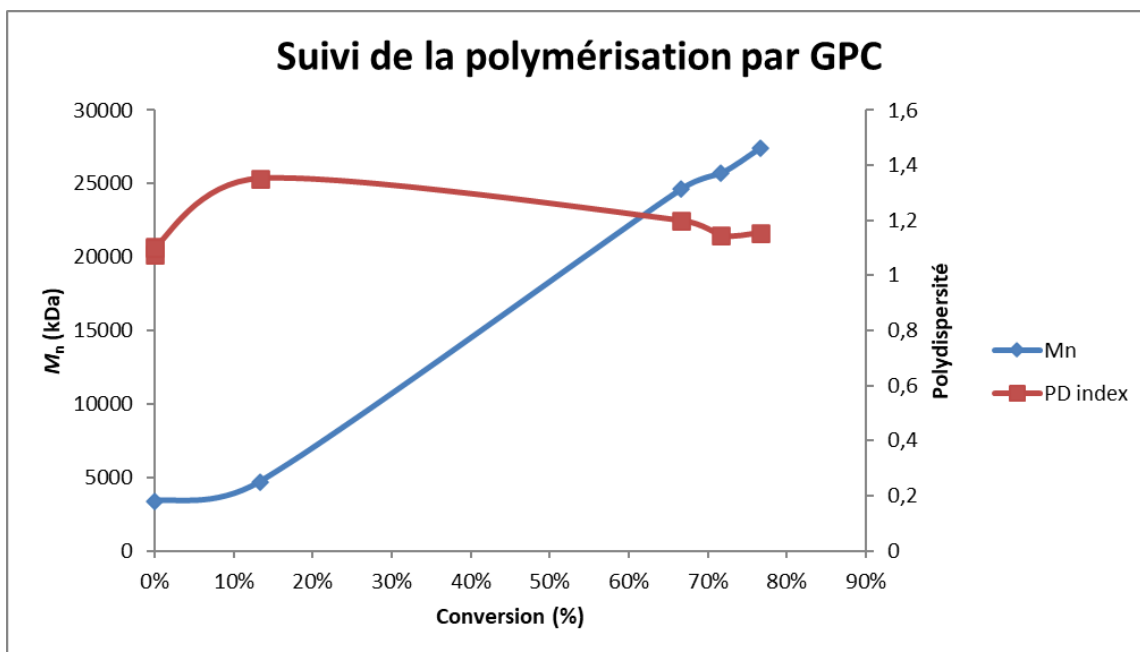


Figure 14. Spectre RMN pris après précipitation et montrant en proportion molaire que le pourcentage de composition initialement indiqué est respecté. Le calcul part du rapport des intensités des deux pics et dans les mêmes positions de la RMN précédente.



**Figure 15.** Suivi de la cinétique de la réaction en fonction des huit échantillons prélevés à des instants différents sous analyse RMN. Le comportement est linéaire et contrôlé, ce qui est un bon indicateur de formation de chaîne. La linéarisation se fait à partir de la fonction logarithme et de l'équation vue plus haut pour le calcul de la conversion à partir des intensités des spectres.

Gel Permeation Chromatography (GPC) : Les résultats obtenus nous montrent le poids moléculaire moyen en nombre (Mn) et le poids moyen (Mw) sur la base des huit échantillons prélevés précédemment. On peut donc tracer l'indice de polydispersité par rapport à la conversion obtenue par RMN :



**Figure 16.** Surveillance de la polymérisation et de la croissance de la taille de la chaîne polymère par rapport à la conversion de la réaction. Nous pouvons voir comment la plupart des chaînes sont égales en raison de la proximité de l'indice PD à 1, et comment cette uniformité augmente au fur et à mesure que la réaction progresse.

• **Polymérisation par Émulsion (réaction 71 et 72) :**

Dynamic Light Scattering (**DLS**) : Comme indiqué ci-dessus, cette analyse nous donne une idée générale de la taille des particules qui a été atteinte avec la polymérisation et de l'uniformité des autres particules selon le mouvement brownien de l'émulsion (PDI).

*Table 2. Diamètre hydraulique des particules de polymère obtenu par DLS selon l'équation vue ci-dessus. La norme ISO pour le DLS suggère que les résultats doivent être rapportés en utilisant la moyenne et l'indice de polydispersité (PDI).*

Émulsion	Coefficient de Diffusion (m <sup>2</sup> /s)	D <sub>n</sub> (nm)	Erreur δ (nm)	PDI
Sans B1 (71)	4,84E-12	88,79	3,45	0,13
Avec B1 (72)	7,53E-12	57,02	1,41	0,14

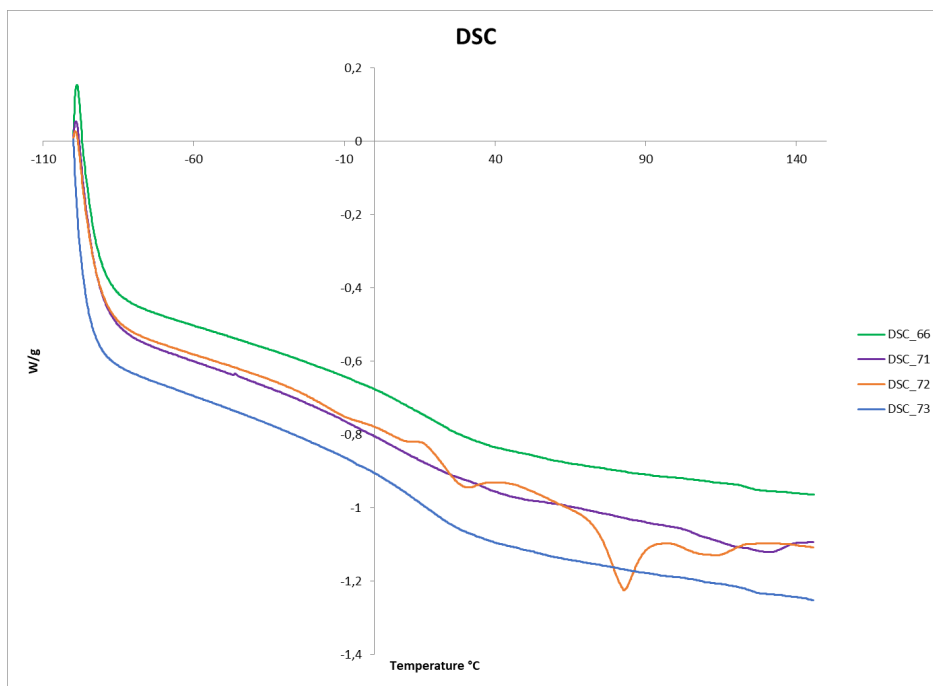
Pourcentage de solides (**%solide**) et de caillots (**%coagulé**) : Les pourcentages obtenus à partir des équations indiquées ci-dessus indiquent que l'interface tensioactif-eau est bien stabilisée du fait du faible pourcentage de coagulum. Alors que le pourcentage de solides est bon étant donné qu'avec le monomère B1, la réticulation s'améliore en raison de la réduction des particules d'eau entre les chaînes.

*Table 3. Pourcentage de caillots et de solides résultant de polymérisations par émulsion.*

Émulsion	% Solides	% Coagulé
Sans B1 (71)	35,73%	1,62%
Avec B1 (72)	31,13%	0,06%

• **Résultats comparables des quatre polymérisations (réaction 66, 71, 72 et 73) :**

Differential Scanning Calorimetry (**DSC**) : Selon les changements de flux de chaleur effectués par la machine, il y aura des variations dans le graphique suivant et cela dépendra de la capacité calorifique du matériau.



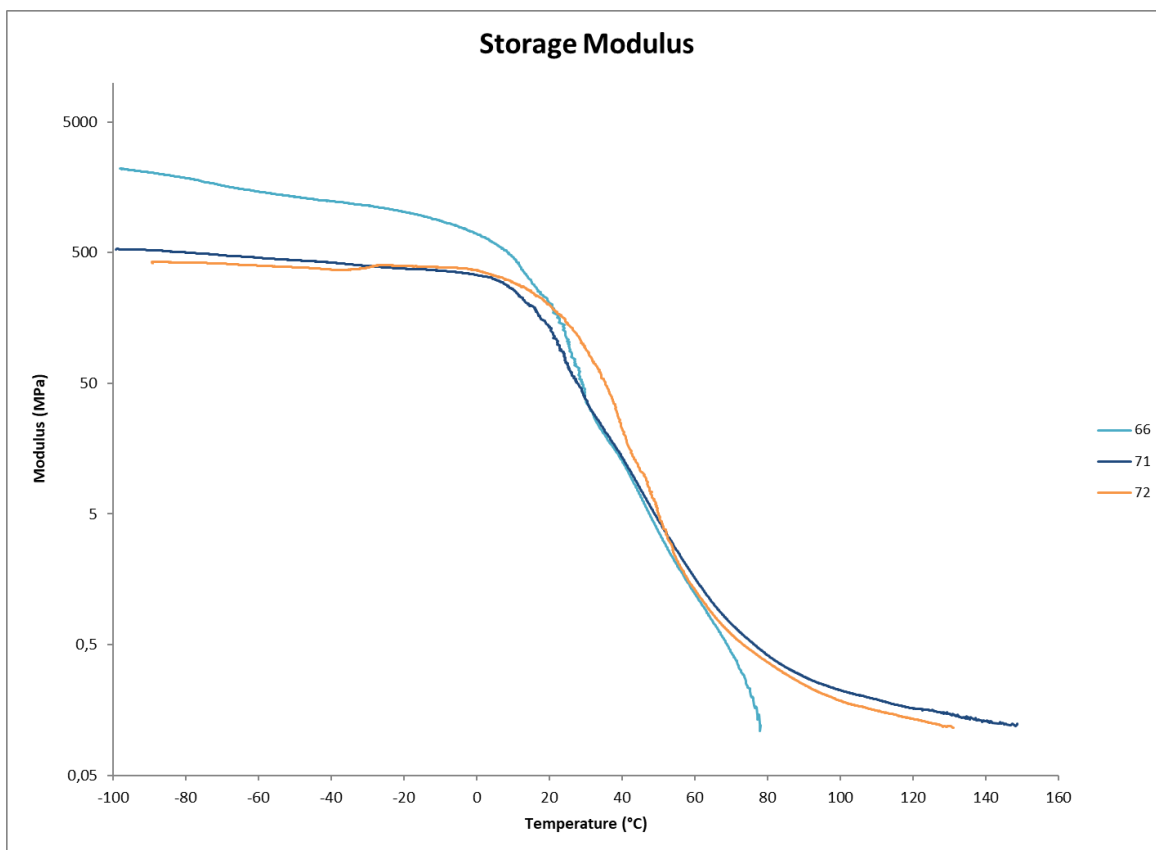
*Figure 17. Analyse DSC pour les quatre polymérisations réalisées. On voit comme premier changement de pente la zone entre 0 et 40°C qui représente la zone de transition vitreuse et donc dans cet intervalle on trouve la Tg caractéristique de chaque polymère.*

**Table 4.** Températures de transition vitreuse trouvées par DSC et affichées par le logiciel de la machine.

Réaction	T <sub>g</sub> (°C)
Émulsion	
Sans B1 (71)	6,8
Avec B1 (72)	19,9
RAFT	
Sans B1 (66)	12,3
Avec B1 (73)	14,0

On voit que les valeurs sont proches de la température ambiante et c'est pourquoi sa fabrication est réalisable puisqu'ils sont dans son état solide le plus souple.

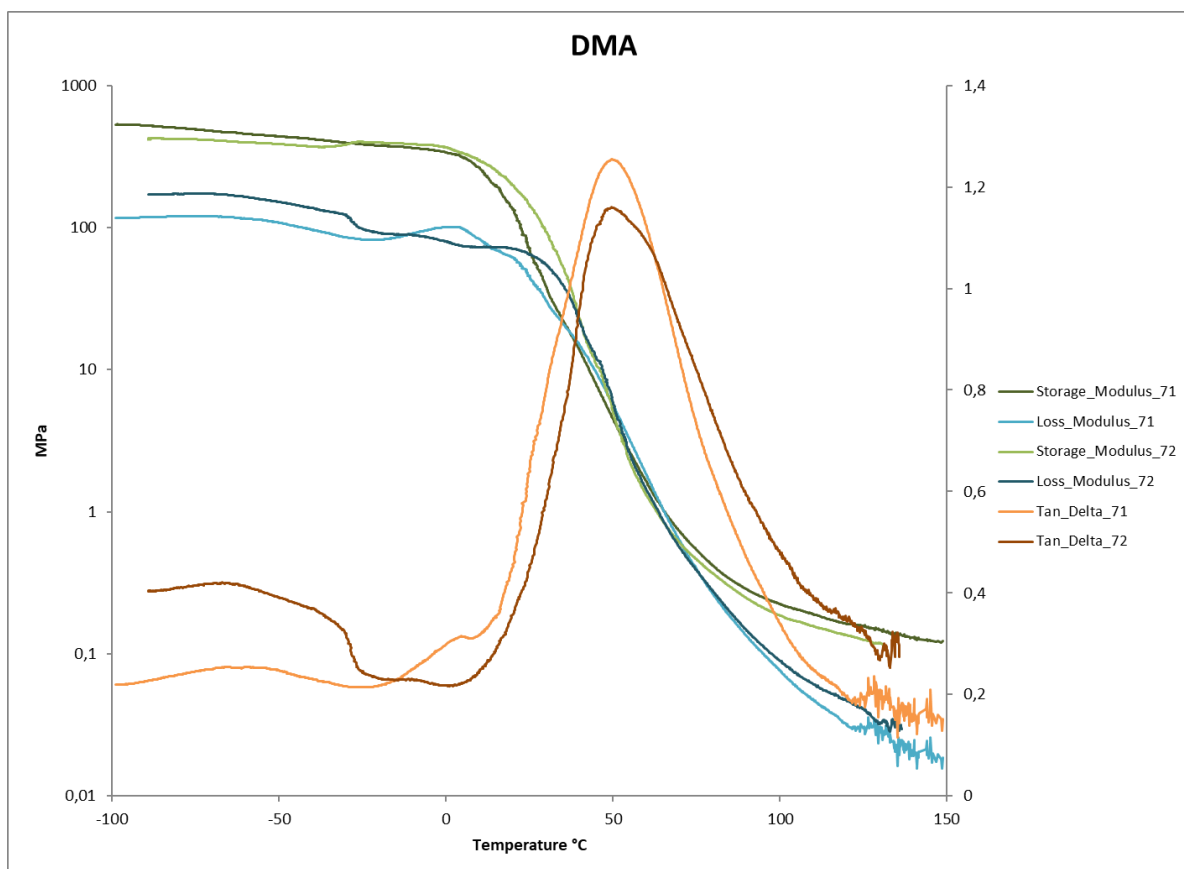
Dynamic Mechanical Analysis (**DMA**) : Il est important de souligner que cette analyse n'était pas faisable pour le polymère fabriqué par RAFT (réaction 73) puisque les feuilles fabriquées par pressage à chaud n'étaient pas suffisamment résistantes à la tension appliquée par la machine et c'est ce qu'on peut voir pour le cas de la réaction RAFT sans B1 (réaction 66) où à partir d'une température supérieure à 80°C il n'y a plus de données présentes et le module d'Young chute brutalement. L'une des raisons possibles peut être vue sur la figure 4, où il y a des bulles dans la même feuille, en particulier pour l'échantillon 73. Peut-être qu'au moment du pressage, il restait beaucoup d'espace entre les cristaux, générant ces espaces qui affectent la mesure .



**Figure 18.** L'analyse DMA aboutit au "Storage Modulus" en fonction de la température, et qui représente le module d'Young. C'est-à-dire qu'il s'agit de la réponse élastique du matériau à une force de traction..



Nous voyons ici une autre partie de l'ensemble des résultats publiés par la DMA, où le même souci décrit ci-dessus est affiché, puisque les échantillons de polymère 66 et 73 se sont cassés lors de l'analyse. Tandis que pour les échantillons de polymère 71 et 72 on voit une zone de bruit qui est principalement due à la chute des échantillons à l'intérieur de la cavité d'analyse.



**Figure 19.** L'analyse DMA fournit les trois groupes de données suivants, Tan\_delta, Loss\_modulus et Storage\_modulus. Le premier est le rapport entre les deux derniers et est un indicateur de la Tg du matériau, tandis que les deux autres sont la somme vectorielle de la réponse visqueuse et élastique, respectivement, du module complexe à une contrainte sur le matériau.

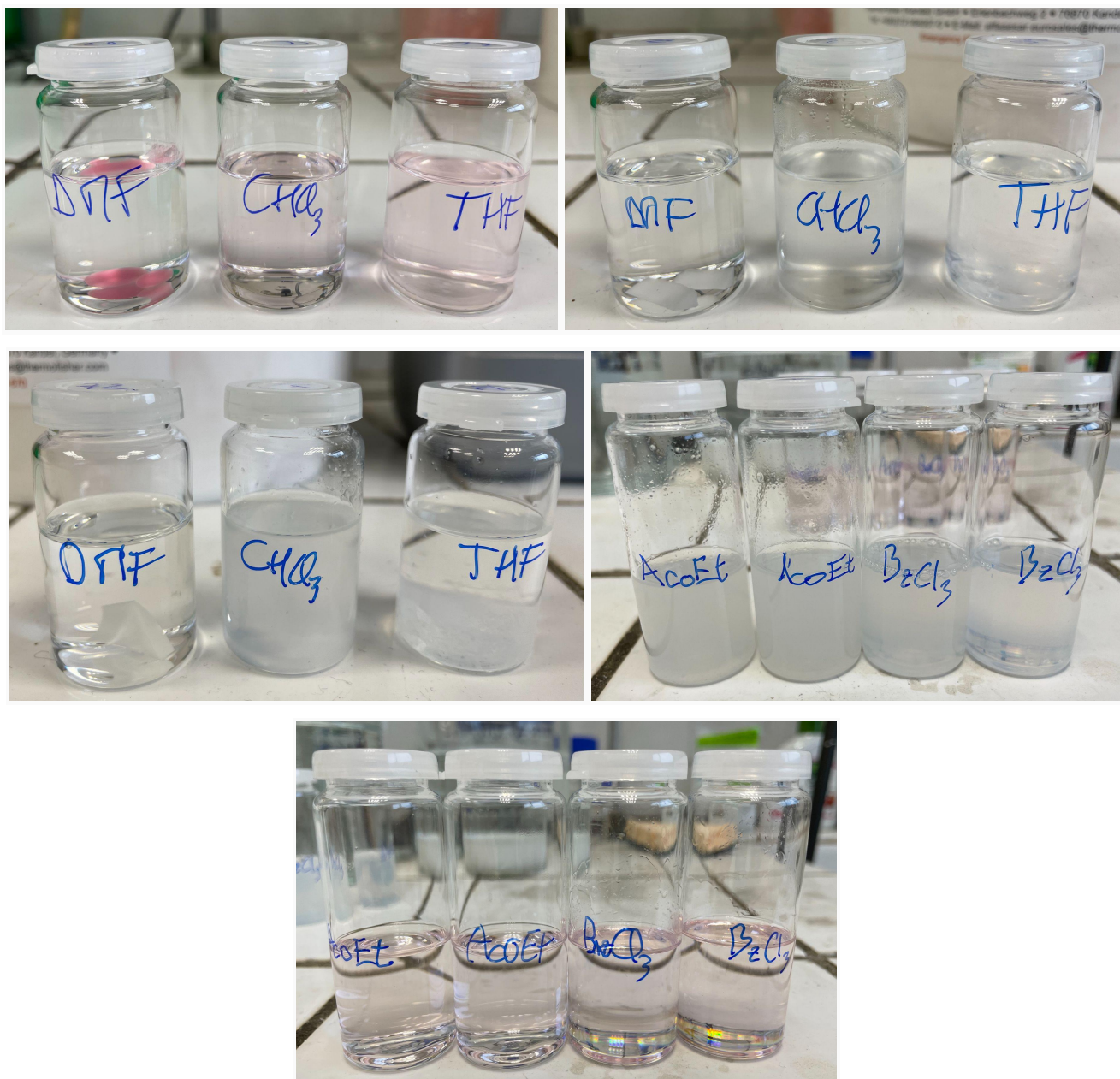
● **Test de Solubilité :**

Enfin, il convient de préciser que l'objectif final de l'investigation était de savoir si le copolymère formé par le benzaldéhyde ne générerait pas de réticulation avec le substituant méthacrylate d'éthylhexyle. Et pour le corroborer, nous avons utilisé une grande quantité de B1 (10% wt) puisque c'est le composé d'intérêt pour former le copolymère par PISA et par réticulation avec des diamines.

**Table 5.** Test de solubilité des quatre polymérisations réalisées par émulsion et RAFT avec et sans B1 à 10% wt.

Test de Solubilité					
Émulsion	DMF	THF	CHCl <sub>3</sub>	AcoEt	BzCl <sub>3</sub>
Sans B1 (71)	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Soluble
Avec B1 (72)	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Soluble
RAFT	DMF	THF	CHCl <sub>3</sub>	AcoEt	BzCl <sub>3</sub>
Sans B1 (66)	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Avec B1 (73)	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

Par conséquent, le point essentiel est porté sur la non réticulation du polymère formé par deux voies : RAFT et émulsion et pour son évaluation, un test de solubilité a été réalisé qui permettrait d'ancrer cette chaîne amphiphile à plusieurs solvants d'intérêt pour PISA. En conclusion, des résultats satisfaisants ont été obtenus notamment avec le tétrahydrofuranne (THF) et l'acétate d'éthyle (AcoEt).



**Figure 20.** Visualisation des résultats obtenus dans le test de solubilité, où nous mettons principalement en évidence le solvant THF et AcoEt dans lequel tous les polymères avec et sans B1 ont été dissous, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réticulation.