

# Polymérisation RAFT du méthacrylate d'oligo(éthylène glycol) : activation photochimique vs. activation thermique

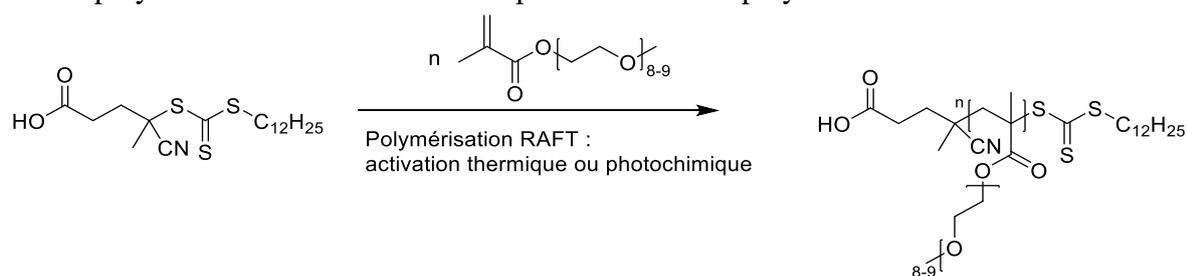
**Floriane Isselin, Manon Caquineau, Sandie Piogé, Laurent Fontaine, Sagrario Pascual**

Le Mans Université, Institut des Molécules et Matériaux du Mans, IMMM CNRS 6283,  
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex,  
[Floriane.Isselin.Etu@univ-lemans.fr](mailto:Floriane.Isselin.Etu@univ-lemans.fr)

**Mots-clefs** : polymérisation RAFT, activation photochimique, activation thermique, polymères PEGylés

La polymérisation radicalaire par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (RAFT) nécessite une activation extérieure pour générer les radicaux. Il existe diverses méthodes d'activation, comme l'activation photochimique et l'activation thermique. [1]

L'objectif de ce travail est de comparer l'activation photochimique et l'activation thermique sur les grandeurs macromoléculaires de polymères hydrophiles PEGylés synthétisés par polymérisation RAFT du méthacrylate d'oligo(éthylène glycol) (*Schéma 1*) et sur, la capacité de ces polymères à être utilisés comme précurseurs de copolymères à blocs.



*Schéma 1 - Polymérisation RAFT du méthacrylate d'oligo(éthylène glycol) sous activation thermique et sous activation photochimique*

Le suivi des polymérisations a été réalisé par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les polymères purifiés, ont été caractérisés par spectroscopie RMN et sont utilisés comme précurseurs de copolymères à blocs.

La première méthode d'activation nécessite l'utilisation d'une molécule photosensible, tel un *photoiniferteur* [2] qui joue le rôle d'amorceur (*ini* pour *initiator*), d'agent de transfert (*fer* pour *transfer agent*) et d'agent de terminaison (*ter* pour *terminator*) en polymérisation RAFT. Ce dernier se décompose pour fournir des radicaux lorsqu'il est soumis à un rayonnement lumineux d'une longueur d'onde appropriée. Cette méthode permet de travailler à température ambiante, rendant les conditions de polymérisation plus douces. La seconde méthode d'activation nécessite l'utilisation de molécules qui sous l'effet de la chaleur, se décomposent en radicaux. Parmi les plus fréquemment utilisées figurent le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) [3] et l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopenanoïque) (ACVA) qui se décomposent à des températures supérieures à 60 °C [4].

Le mode d'activation permettant d'accéder, par polymérisation RAFT, à des polymères bien définis en termes de structure chimique et de dimension sera utilisé pour accéder à une large gamme de polymères de différents degrés de polymérisation moyens en nombre et comportant

des extrémités  $\alpha$  et  $\omega$  variées. Le comportement des polymères dans l'eau sera étudié par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par spectroscopie de fluorescence afin de mettre en évidence l'impact de la structure chimique et l'impact de la dimension des polymères sur leurs propriétés d'auto-assemblage.

#### Références

- [1] Nothling, M. D.; Fu, Q., Reyhani, A.; Allison-Logan, S.; Jung, K.; Zhu, J.; Kamigaito, M.; Boyer, C.; Qiao, G. G. Progress and perspectives beyond traditional RAFT polymerization, *Adv. Sci.* 2020, 7, 2001656
- [2] Otsu, T., *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 2000, 38, 2121-2136
- [3] Lin X.R. ; Wang, X.L.; Koseki, H. Study on thermal decomposition characteristics of AIBN, *J. Hazard Mater.*, 2008, 159, 13-18
- [4] Zhou, Y.; Zhang, Z.; Postma, A.; Moad, G. Kinetics and mechanism for thermal and photochemical decomposition of 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) in aqueous media. *Polym Chem.* 2019, 24, 3284-3287