



**HAL**  
open science

# AUTO-ASSEMBLAGES REVERSIBLES PH-SENSIBLES DE COPOLYMERES AMPHIPHILES EN MILIEU AQUEUX

Gael Laruelle

► **To cite this version:**

Gael Laruelle. AUTO-ASSEMBLAGES REVERSIBLES PH-SENSIBLES DE COPOLYMERES AMPHIPHILES EN MILIEU AQUEUX. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2007. Français. NNT: . tel-00369504

**HAL Id: tel-00369504**

**<https://theses.hal.science/tel-00369504>**

Submitted on 20 Mar 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de PAU et des Pays de l'Adour

**THÈSE**

Présentée pour obtenir le titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

En Chimie-Physique

Spécialité Polymères

par

**Gaël LARUELLE**

**AUTO-ASSEMBLAGES REVERSIBLES PH-SENSIBLES  
DE COPOLYMERES AMPHIPHILES  
EN MILIEU AQUEUX**

Soutenant le 12 Janvier 2007 à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
devant la commission d'examen :

Jeanne François, Directeur de Recherches émérite, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Yvette Tran, Chargé de Recherches, Université de Paris 6

Laurent Billon, Maître de Conférence, HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Oleg Borisov, Directeur de Recherches CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Olivier Donard, Directeur de Recherches CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Christophe Detrembleur, Chargé de Recherche, HDR, Université de Liège, Rapporteur

Sébastien Lecommandoux, Professeur, Université de Bordeaux 1, Rapporteur



# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## *Chapitre 1 : Synthèse et Caractérisation en masse de copolymères PS-*b*-PtBA comme précurseurs de copolymères amphiphiles PS-*b*-PAA*

I. Introduction .....	11
II. Polymérisation radicalaire contrôlée/vivante.....	12
II.1. Principes de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée/Vivante .....	12
II.2. “Stable Free Radical Polymerization” .....	15
II.3. Synthèse de poly(acide acrylique) par PRC .....	16
III. Synthèse des copolymères PS- <i>b</i> -PAA par modification chimique .....	18
III.1. Synthèse de macro-amorceurs de polystyrène .....	18
III.2. Cinétique de polymérisation de l’acrylate de <i>tertio</i> -butyle.....	19
III.3. Synthèse des copolymères PS- <i>b</i> -PtBA .....	24
III.4. Modification chimique des unités PtBA en unités PAA.....	27
a) Etat de l’art de la modification chimique de PtBA en PAA.....	27
b) Hydrolyse par CF <sub>3</sub> COOH.....	29
IV. Caractérisation des copolymères PS- <i>b</i> -PtBA et PS- <i>b</i> -PAA.....	33
IV.1. Caractérisation des PS- <i>b</i> -PAA en solution aqueuse .....	33
IV.2. Caractérisation en masse des copolymères PS- <i>b</i> -PtBA.....	34
a) Propriétés thermiques des films de PS- <i>b</i> -PtBA.....	34
b) Structuration des PS- <i>b</i> -PtBA à l’état solide .....	36
IV.3. Caractérisation en masse des copolymères PS- <i>b</i> -PAA.....	41
a) Propriétés thermiques .....	41
b) Structuration d’un film de PS- <i>b</i> -PAA .....	43
V. Conclusion .....	45
Références Bibliographiques .....	47

*Chapitre 2 : Auto-assemblages réversibles  
de copolymères amphiphiles sensibles au pH*

I. Introduction .....	57
I.1. Micellisation des copolymères amphiphiles .....	57
I.2. Les micelles de polyélectrolytes .....	60
I.3. Les copolymères PS- <i>b</i> -PAA .....	62
II. Synthèse des copolymères à base d'acide acrylique par NMP .....	64
II.1. Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique .....	64
II.2. Synthèse de copolymères PS- <i>b</i> -PAA .....	65
II.3. Synthèse de copolymères à gradient de composition .....	66
a) Synthèse en utilisant la MONAMS .....	66
b) Synthèses en utilisant la MAMA .....	67
III. Comportement associatif des copolymères di-blocs PS- <i>b</i> -PAA .....	75
III.1. Etude par spectroscopie de fluorescence .....	75
a) La spectroscopie de fluorescence et le pyrène .....	75
b) Effet de la longueur du bloc hydrophile .....	78
c) Effet du pH et du sel .....	80
III.2. Etude en diffusion de neutrons aux petits angles .....	83
III.3. Etude en diffusion de lumière .....	89
IV. Comportement associatif de copolymères à gradient de composition .....	94
IV.1. Micellisations stimulables .....	94
IV.2. Etude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles .....	96
IV.3. Etude par diffusion de la lumière .....	102
IV.3. Etude par Spectroscopie de fluorescence .....	109
a) Effet du pH .....	109
b) Effet du sel .....	111
IV.5. Formes des agrégats .....	112
V. Conclusion .....	114
Références Bibliographiques .....	116

## Chapitre 3 : Nanos-structurations réversibles de brosses de polyélectrolytes en milieu aqueux

I. Introduction .....	125
I.1. Physisorption.....	125
I.2. Greffage chimique .....	126
a) Technique « grafting to » ou greffage « vers » .....	126
b) Technique «grafting from» ou greffage « à partir de » .....	127
II. Agents de couplage .....	130
II.1. Premiers systèmes développés au laboratoire .....	130
a) Synthèses multi-étapes d'agents de couplage.....	130
b) Greffage des amorceurs.....	132
c) Polymérisations <i>in-situ</i> .....	133
II.2. Synthèse d'un nouvel agent de couplage .....	137
II.3. Greffage de la nouvelle alcoxyamine .....	141
a) Mise en évidence du greffage chimique.....	142
b) Densité de greffage.....	143
III. Greffages de polyélectrolytes sur plaques de silicium .....	147
III.1. Manipulation de chaînes de PAA par spectroscopie de force AFM.....	150
III.2. Elongation de PAA greffés sur un wafer de silicium .....	157
III.3. Brosses de copolymères amphiphiles .....	160
IV. Conclusion.....	165
Références Bibliographiques .....	167

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES ..... 173

ANNEXES..... 177



## Abréviations

AA :	Acide acrylique
AFM :	Atomic Force Microscopy
ATG :	Analyse Thermo-Gravimétrique
ATRP :	Atom Transfer Radical Polymerization (Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atomes)
CAC :	Concentration d'Agrégation Critique
CES :	Chromatographie d'Exclusion Stérique
CMC :	Concentration Micellaire Critique
DNPA :	Diffusion de neutrons aux petits angles
DP <sub>n</sub> :	Degré de polymérisation moyen
DSC :	Differential Scanning Calorimetry (Analyse Enthalpique Différentielle)
I <sub>p</sub> :	Indice de Polymolécularité
M <sub>n</sub> :	Masse molaire moyenne en nombre
M <sub>w</sub> :	Masse molaire moyenne en poids
N <sub>agg</sub> :	Nombre d'agrégation
NMP :	Nitroxide-Mediated Polymerization
PAA :	Poly (acide acrylique)
PRC :	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
PE :	Polyélectrolyte
PS :	Polystyrène
PtBA :	Poly(acrylate de tertio-butyle)
RAFT :	Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
SFRP :	Stable Free Radical Polymerization
SINMP :	Surface Induced Nitroxide-Mediated Polymerization
Sty :	Styrène
tBA :	Acrylate de <i>tertio</i> -butyle
TEM :	Transmission Electronic Microscopie (Microscopie à Transmission Electronique)
T <sub>g</sub> :	Température de Transition Vitreuse
THF :	Tetrahydrofurane





*Introduction*

*Générale*



Le développement de matériaux possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est un axe essentiel de la recherche dans le domaine des polymères. Les polymères sont des matériaux constitués d'unités chimiques répétitives (appelées unités monomères) liées les unes aux autres par des liaisons covalentes. Ils forment une large classe de matériaux qui nous entourent au quotidien, présentant une large gamme de propriétés selon les unités répétitives qui les constituent, et font l'objet de nombreuses recherches notamment dans le domaine des nano-sciences. Ce terme de nano-science décrit les technologies basées sur des systèmes à l'échelle du nanomètre. Les macromolécules du fait de leur taille et de leurs possibilités à se structurer à cette échelle sont des candidats idéaux pour la création de matériaux innovants.

Une famille de polymères présentant des nano-structurations sont les copolymères di-blocs. Ils sont constitués de deux blocs d'unités monomères différentes liés l'un à l'autre de manière covalente. Si les deux blocs sont de nature chimique bien différente, ils vont alors se structurer à l'état solide. Il est aussi possible d'obtenir une structuration en solution. Dans notre cas nous nous intéressons plus particulièrement à des polymères solubles en solution aqueuse et qui selon certaines conditions peuvent s'agréger. Généralement les polymères solubles dans l'eau doivent cette solubilité à la présence d'un groupement ionisable porté par les unités monomères, c'est le cas par exemple du poly(acide acrylique) (PAA). Dans l'eau ce type de polymère se dissocie en un polymère chargé appelé macro-ion et en contre-ions, ce sont des polyélectrolytes. Pour pouvoir obtenir une auto-organisation en solution aqueuse, il faut que le polymère soit constitué d'un deuxième type de monomère hydrophobe. On a alors un copolymère amphiphile. Ces structures auto-organisées sont composées d'objet de grandes tailles mésoscopiques par rapport aux dimensions moléculaires des chaînes macromoléculaires les formant. De plus, l'organisation due aux propriétés d'auto-assemblages de tels systèmes peut être modifiée par l'intermédiaire du comportement polyélectrolyte adaptatif des blocs chargés.

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à des copolymères amphiphiles à base de PAA et de PS de différentes architectures allant des copolymères di-blocs à des copolymères à gradient de composition. De nombreux paramètres peuvent influencer l'agrégation des copolymères amphiphiles notamment la longueur des deux segments hydrophile/hydrophobe. Nous avons donc décidé dans un premier temps de synthétiser une

large gamme de copolymères di-blocs amphiphiles PS-*b*-PAA possédant des longueurs et des ratio PS/PAA différents qui doivent nous servir de modèles. Pour synthétiser ce type de copolymères, nous avons utilisé une polymérisation permettant la formation de di-blocs et le contrôle des dimensions des deux blocs. Cette polymérisation en plein essor depuis une quinzaine d'année est la polymérisation radicalaire contrôlée ou PRC.

Dans le premier chapitre, nous présenterons le principe de cette polymérisation et son application à la formation de copolymères PS-*b*-PAA. La voie de synthèse présentée est une voie indirecte qui fait intervenir une modification chimique d'unités précurseurs en unités PAA. Nous montrerons ensuite que les copolymères précurseurs ainsi que les PS-*b*-PAA présentent des structurations à l'état solide.

Dans le deuxième chapitre, une deuxième voie de synthèse est présentée. Cette nouvelle voie permet de former un nouveau type de copolymères amphiphiles composés d'un gradient de composition entre unité PAA et PS dans le bloc permettant l'auto-association. Nous comparerons alors les propriétés en solution aqueuse des copolymères PAA-*b*-PS et des copolymères à gradient PAA-*b*-(PAA-*grad*-PS). On démontrera alors un caractère pH-sensible réversible de l'agrégation des copolymères en fonction du profil de la composition du gradient.

En parallèle à cette étude du comportement associatif en solution aqueuse de copolymères amphiphiles, nous avons mené des recherches dans le domaine des polymères greffés sur surface inorganique (billes de silice et wafers de silicium). Il nous paraissait intéressant de réaliser le greffage de polyélectrolyte (PAA ou copolymère à gradient) sur des surfaces inorganiques afin de voir par diverses techniques (AFM, ellipsométrie...) le comportement et la structuration de ces copolymères greffés en fonction du pH, comme nous l'avons fait dans le second chapitre sur leurs homologues libres. Dans le chapitre 3, nous présenterons donc la technique de greffage utilisée ainsi que les premiers travaux réalisés par spectroscopie AFM en milieu aqueux.

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit, que ce soit en solution ou sur des surfaces, montre la grande complexité de comportement de ce nouveau type de structures macromoléculaires qui présente somme toute un grand intérêt scientifique mais également

industriel. En effet de nouveaux brevets sont à l'heure actuelle déposés pour des applications de compatibilisation en masse de mélanges de polymères ou dans le domaine des cosmétiques.



# Chapitre 1

*Synthèse et Caractérisation en masse*  
*de copolymères PS-*b*-PtBA comme*  
*précurseurs de copolymères amphiphiles*  
  
*PS-*b*-PAA*





Chapitre 1 : Synthèse et Caractérisation en masse de copolymères  
PS-*b*-PtBA comme précurseurs de copolymères amphiphiles PS-*b*-PAA

I. Introduction .....	11
II. Polymérisation radicalaire contrôlée/vivante.....	12
II.1. Principes de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée/Vivante .....	12
II.2. “Stable Free Radical Polymerization” .....	15
II.3. Synthèse de poly(acide acrylique) par PRC .....	16
III. Synthèse des copolymères PS- <i>b</i> -PAA par modification chimique .....	18
III.1. Synthèse de macro-amorceurs de polystyrène .....	18
III.2. Cinétique de polymérisation de l’acrylate de <i>tertio</i> -butyle.....	19
III.3. Synthèse des copolymères PS- <i>b</i> -PtBA .....	24
III.4. Modification chimique des unités PtBA en unités PAA.....	27
a) Etat de l’art de la modification chimique de PtBA en PAA.....	27
b) Hydrolyse par CF <sub>3</sub> COOH.....	29
IV. Caractérisation des copolymères PS- <i>b</i> -PtBA et PS- <i>b</i> -PAA.....	33
IV.1. Caractérisation des PS- <i>b</i> -PAA en solution aqueuse .....	33
IV.2. Caractérisation en masse des copolymères PS- <i>b</i> -PtBA.....	34
a) Propriétés thermiques des films de PS- <i>b</i> -PtBA.....	34
b) Structuration des PS- <i>b</i> -PtBA à l’état solide .....	36
IV.3. Caractérisation en masse des copolymères PS- <i>b</i> -PAA.....	41
a) Propriétés thermiques .....	41
b) Structuration d’un film de PS- <i>b</i> -PAA .....	43
V. Conclusion .....	45
Références Bibliographiques .....	47



## **I. Introduction**

Les copolymères di-blocs amphiphiles sont constitués d'un bloc hydrophile et d'un bloc hydrophobe. La présence de ces deux blocs antagonistes leur confère la propriété de s'agréger en solution et de se structurer à l'état solide. En solution aqueuse, les blocs hydrophobes vont avoir tendance à auto-assembler les chaînes de polymères pour former des agrégats. Plusieurs critères vont affecter le comportement d'auto-assemblage de ces copolymères et la morphologie de ces agrégats, c'est le cas par exemple de la longueur des deux blocs. Généralement les agrégats favorisés et formés en solution aqueuse par des copolymères amphiphiles, possédant un bloc hydrophobe de plus faible longueur que le bloc hydrophile, sont des micelles sphériques composées d'un cœur hydrophobe et d'une couronne hydrophile<sup>1-5</sup>.

Du point de vue de la synthèse, notre objectif était de contrôler les longueurs des blocs hydrophiles et hydrophobes ainsi que le ratio hydrophile/hydrophobe pour regarder les effets sur l'agrégation de copolymères amphiphiles en solution aqueuse mais aussi pour former des brosses de copolymères greffés homogènes. Pour cela il nous fallait trouver une technique de polymérisation permettant la synthèse de copolymères di-blocs mais aussi le contrôle des dimensions des deux blocs. Plusieurs techniques pouvaient être envisagées telles que les polymérisations ioniques<sup>6-9</sup> (anionique ou cationique) et la polymérisation radicalaire contrôlée/vivante (PRC). Notre choix s'est porté sur cette dernière du fait que ces conditions expérimentales sont moins contraignantes que celles des polymérisations ioniques (moins sensibles à la présence d'eau et d'oxygène) tout en permettant d'obtenir des indices de polymolécularité relativement faibles (1.1-1.4).

Dans ce premier chapitre nous décrirons rapidement la polymérisation radicalaire contrôlée, puis nous aborderons la synthèse de copolymères amphiphiles réalisée grâce à celle-ci. Nous regarderons ensuite la manière dont ces copolymères se structurent à l'état solide ainsi que des études préliminaires de mise en solution.

## **II. Polymérisation radicalaire contrôlée/vivante**

La polymérisation radicalaire est un processus très important et très utilisée dans l'industrie pour préparer des polymères, dans des conditions assez douces car elle est très tolérante à la présence d'eau<sup>10,11</sup>. Elle permet notamment la copolymérisation de nombreux monomères et la préparation d'une infinité de type de copolymères. Cependant, elle a ses limites puisqu'elle ne permet pas un bon contrôle des structures macromoléculaires telles que la masse molaire, la polymolécularité, la fonctionnalité, l'architecture des chaînes et la composition. Cette perte du contrôle de la polymérisation est due à la présence de réactions de transfert et de terminaisons entre deux radicaux. C'est pour pallier à cela qu'au début des années 1990 un nombre important de recherches académiques mais aussi industrielles ont été menées pour développer la polymérisation radicalaire contrôlée/vivante.

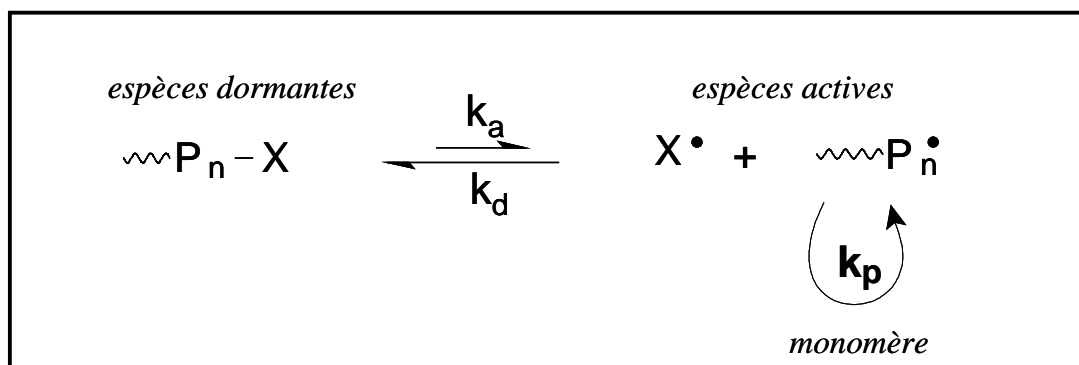
### **II.1. Principes de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée/Vivante**

La polymérisation vivante a été à l'origine définie par Swarc<sup>12</sup> comme un processus de croissance des chaînes sans réaction de terminaison ou de transfert, les chaînes restent donc « vivantes » jusqu'à la consommation totale du monomère ou l'arrêt de la réaction. Cependant, dans le cas de polymérisation radicalaire, on ne peut totalement éviter les réactions de terminaisons mais seulement se mettre dans des conditions pour que celles-ci soient négligeables permettant ainsi un contrôle de la structure macromoléculaire ; on a introduit alors le terme de polymérisation radicalaire contrôlée<sup>13</sup>.

Pour obtenir un bon contrôle des masses molaires et un indice de polymolécularité faible, il y a deux critères<sup>14-17</sup>:

- Limiter les réactions de terminaisons : pour cela il faut que la concentration en radicaux libres au cours de la réaction soit faible.
- Que toutes les chaînes démarrent leur croissance en même temps : ceci est réalisable si la vitesse de l'étape d'amorçage est beaucoup plus rapide que celle de l'étape de propagation.

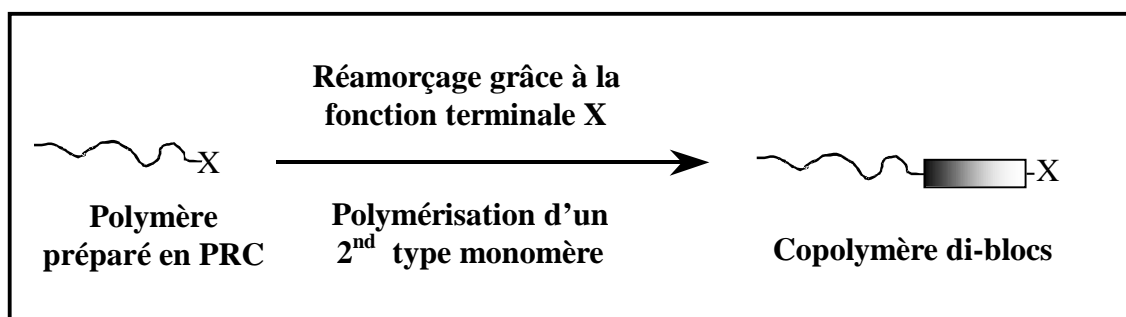
Ces deux conditions sont obtenues grâce à la mise en place d'un équilibre, lors de l'étape de propagation, entre radicaux libres ( $X^\bullet$  ;  $P_n^\bullet$ ) et des espèces dites dormantes (PX) avec une constante d'activation ( $k_a$ ) et de désactivation ( $k_d$ ) (Schéma II.1.1).



**Schéma II.1.1** : Etape de propagation de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée/Vivante

L'équilibre est déplacé vers les espèces dormantes (espèces inactives) limitant la concentration en espèces actives (radicaux) et ralentissant ainsi l'étape de propagation. De plus, ce ralentissement va rendre l'étape d'activation beaucoup plus rapide, on peut donc estimer que les chaînes commencent leur croissance en même temps.

Au final, les polymères obtenus sont terminés par une fonction qui peut être réactivée et permettre de réamorcer une polymérisation radicalaire contrôlée ; ils servent ainsi de macro amorceurs. Si on réamorçe en présence d'un deuxième type de monomère on peut obtenir un copolymère di-blocs (schéma II.1.2). Plusieurs réactivations successives seraient ainsi possibles et permettraient la formation de copolymères multi-blocs.



**Schéma II.1.2** : Schématisation de la copolymérisation en PRC

Il existe trois types de mécanismes d'activations réversibles d'espèces dormantes :

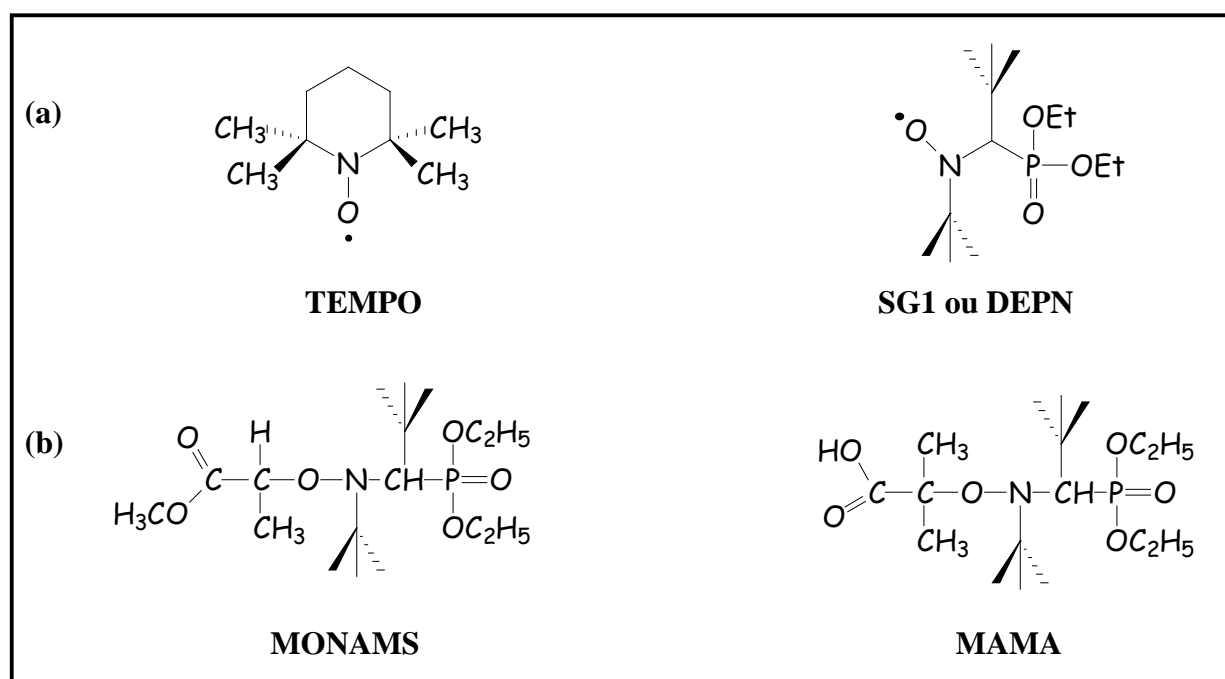
- transfert d'atome : Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)
- dissociation-recombinaison : Stable Free Radical Polymerization (SFRP)
- transfert dégénératif : Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT)

Le caractère vivant/contrôlée de l'ATRP et de la SFRP est lié à un phénomène cinétique appelé effet du radical persistant<sup>18-20</sup>. Cet effet a largement été étudié par Fischer, et apparaît quand des radicaux de transitions et des radicaux persistants sont générés simultanément. En effet, on voit sur le schéma II.1.1 que l'espèce dormante  $P_n-X$  se décompose en un radical transitoire  $P_n\cdot$ , qui croît par propagation et ajout de monomère au cours du temps, et un radical  $X\cdot$ . Au début de la polymérisation, les concentrations en radicaux sont nulles puis vont augmenter linéairement suivant une vitesse qui dépend de la constante d'activation  $K_a$ . Cette augmentation va se faire jusqu'à ce que la vitesse bimoléculaire de recombinaison  $K_d$  et la vitesse d'auto terminaison des radicaux transitoires  $K_t$  entrent en compétition avec la formation de radicaux. Ainsi, quand les réactions de terminaison se produisent, elles entraînent une forte augmentation de la concentration en espèces persistantes par rapport aux radicaux transitoires, favorisant par la même l'équilibre espèces dormantes/espèces actives. La concentration en espèces persistantes atteint alors un niveau terminal qui correspond à la concentration en amorceur initiale  $[A]_0$ . Grâce à ce phénomène d'auto inhibition, les réactions de terminaison peuvent être considérées comme négligeables dans un temps plus ou moins court suivant les conditions.

La SFRP est un système bien connu au sein de notre laboratoire et utilisée depuis quelques années notamment pour le greffage de polymères sur des surfaces inorganiques. Cette technique est relativement facile à mettre en œuvre, donne accès à une large gamme de monomères et permet de former des copolymères aux dimensions bien contrôlées et l'accès aux architectures désirées. Pour ces diverses raisons, nous avons opté pour la SFRP pour synthétiser les copolymères di-blocs amphiphiles. Dans cette partie bibliographique nous ne décrirons donc que cette technique parmi les trois techniques de PRC connues.

## II.2. “Stable Free Radical Polymerization”

L'équilibre réversible espèces dormantes - espèces actives de cette PRC est basé sur la recombinaison entre un contre-radical stable ( $X^\cdot$ ) et une espèce active ( $P_n^\cdot$ ). La Nitroxide-Mediated Polymerization (NMP) fait partie de ces techniques de SFRP<sup>21,22</sup>. Dans ce cas, le radical stable est un nitroxy (radical N-O $\cdot$ ), qui est en équilibre avec une espèce dormante activée de manière thermoréversible. Les NMP peuvent être activées soit par des amorceurs conventionnels (utilisés en radicalaire classique) en présence de contre-radicaux nitroxydes stables (Schéma II.2.1.a) mais aussi par dissociation d'amorceurs unimoléculaires appelés alcoxyamines (Schéma II.2.1.b) qui se décomposent en un contre-radical nitroxyde et un radical libre agissant comme un amorceur classique (Schéma II.2.2).

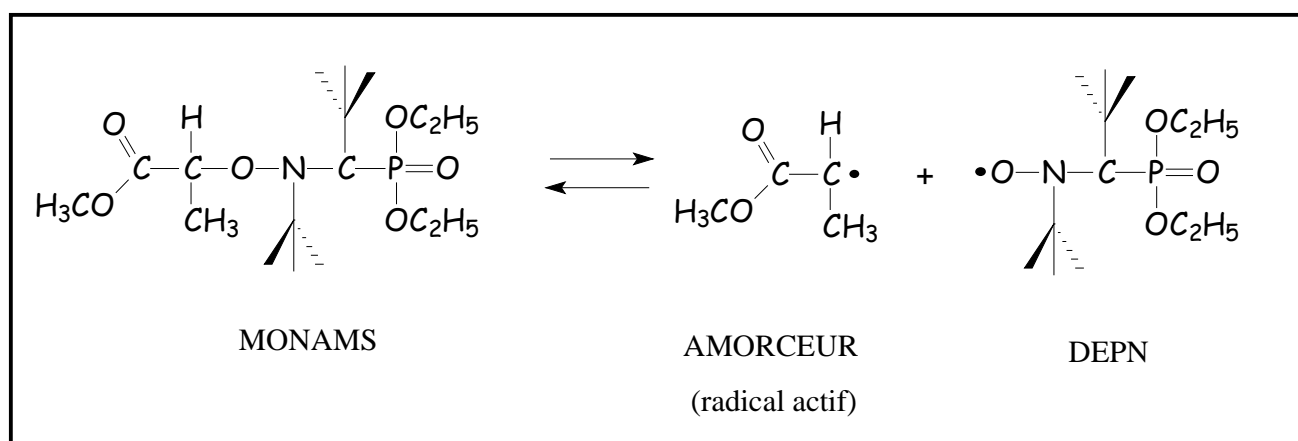


**Schéma II.2.1** : Structures chimiques de nitroxydes (a) et d'alcoxyamines (b) utilisées en NMP

Les premières NMP ont été réalisées avec des nitroxydes cycliques notamment le radical 2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyl (appelé TEMPO, Figure II.2.1.a) comme intermédiaire de la polymérisation du styrène<sup>23,24</sup>. L'inconvénient de ce type de contre radicaux est qu'ils ne sont efficaces qu'à des températures élevées et qu'ils ne permettent essentiellement que le contrôle de la polymérisation du styrène. Ces dix dernières années, de



nouveaux nitroxyles non cycliques possédant un atome d'hydrogène en position  $\beta$  par rapport à l'atome d'azote ont été développés<sup>25-33</sup>. Ces nouveaux radicaux permettent de contrôler la polymérisation du styrène à des températures plus faibles qu'avec le TEMPO mais surtout permettent le contrôle de la polymérisation d'une plus grande variété de monomères (acrylate et à un degré moindre méthacrylate, acrylamide, diènes...). Par exemple pour la NMP des acrylates le composé nitroxy le plus versatile s'avère être le DEPN<sup>29</sup> (appelé aussi SG1) (Figure II.2a)) développée par Tordo et al..

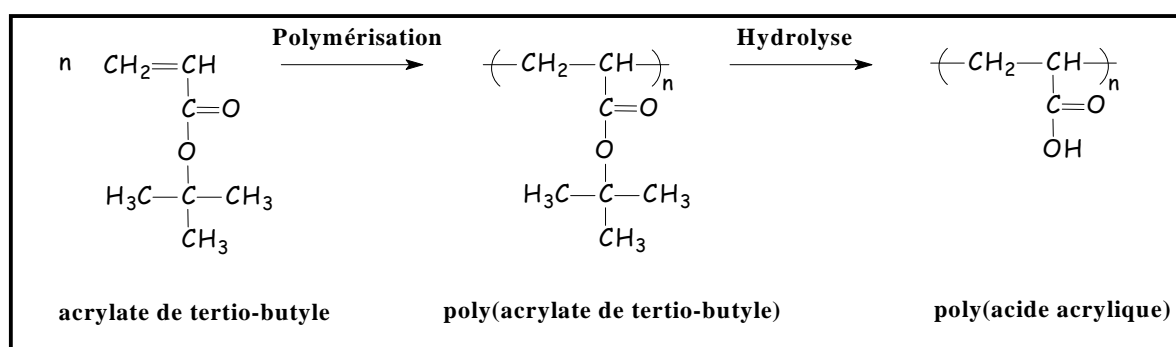


**Schéma II.2.2** : Décomposition d'une alcoxyamine : la MONAMS

### II.3. Synthèse de poly(acide acrylique) par PRC

L'acide acrylique est généralement polymérisé par polymérisation radicalaire mais cette technique ne permet ni d'obtenir des polymères avec de faible indice de polydispersité ni de préparer des copolymères di-blocs. Les premières tentatives de PRC de l'acide acrylique n'ont pas permis d'obtenir des polymères ou des copolymères avec des dimensions bien contrôlées<sup>34</sup>. Ces premiers travaux ont même montré que l'ATRP et la NMP étaient inappropriées à la polymérisation de l'acide acrylique. En ATRP, les monomères ayant des fonctions acides peuvent protoner l'azote des ligands et détruire le catalyseur empêchant la coordination du centre métallique<sup>35</sup>. En NMP, les fonctions acides sont suspectées d'être impliquées dans des réactions secondaires avec les nitroxyles<sup>36</sup>. De plus, en polymérisation radicalaire, l'acide acrylique a une constante de propagation très élevée<sup>37</sup> ainsi qu'une forte tendance à s'auto-amorcer<sup>38</sup> rendant le contrôle encore plus difficile.

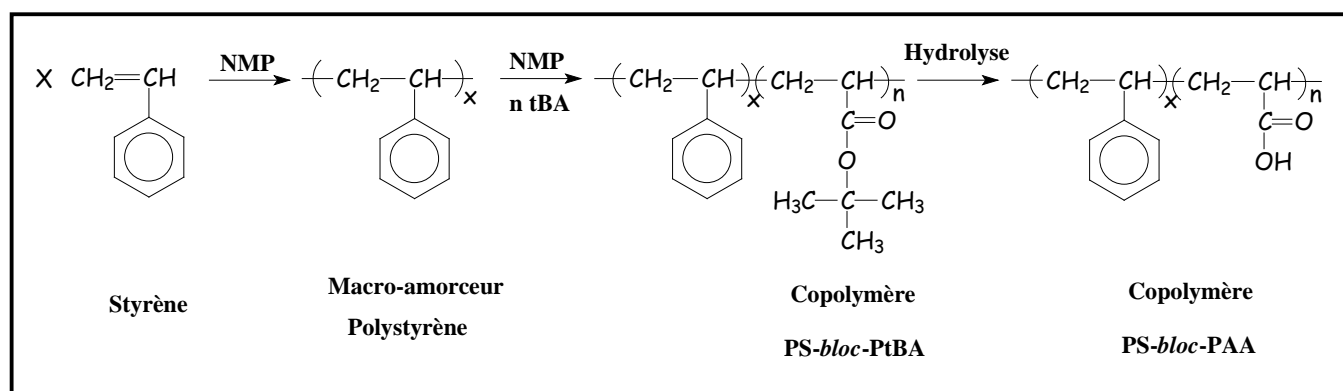
La solution pour obtenir des polyacides par PRC est de polymériser des monomères ayant des groupes acides « protégés » puis de réaliser une étape supplémentaire pour les déprotéger et obtenir la fonction acide. Plusieurs monomères présentent cette caractéristique, c'est le cas notamment de l'acrylate de *tertio*-butyle<sup>39-51</sup> ainsi que de l'acrylate d'éthyle<sup>52-54</sup>. Nous avons choisi d'utiliser le poly(acrylate de *tertio*-butyle) car sa modification chimique en poly(acide acrylique) est bien décrite dans la littérature. En effet, la fonction *tertio*-butyl est une fonction facilement hydrolysable qui permet donc d'obtenir à partir d'un poly(acrylate de *tertio*-butyle) (PtBA) le poly(acide acrylique) (PAA) (schéma II.3.1); cette voie de synthèse déjà utilisée pour des PtBA préparé par anionique<sup>39-42</sup> ou ATRP<sup>43-50</sup> a fait l'objet de nombreuses publications.



**Schéma II.3.1** : Voie « indirecte » de synthèse du poly(acide acrylique) par post-modification du poly(acrylate de *tertio*-butyle)

### **III. Synthèse des copolymères PS-*b*-PAA par modification chimique**

Nous avons choisi de synthétiser nos copolymères PS-*b*-PAA par cette voie. Dans un premier temps, on prépare plusieurs macro-amorceurs de polystyrène de masses molaires différentes afin d'avoir une gamme variée de blocs hydrophobes. A partir de ces macro-amorceurs de PS, on ré-amorce la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle. Plusieurs rapports [monomère]/[macro-amorceur] et plusieurs temps de polymérisation ont été utilisés pour obtenir des ratios PtBA/PS variés pour chacun des blocs de PS. Enfin, nous devons effectuer la modification chimique des unités PtBA pour obtenir des unités PAA (schéma III.1).



**Schéma III.1** : Synthèse multi-étapes d'un copolymère polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique)

#### **III.1. Synthèse de macro-amorceurs de polystyrène**

Afin de comparer l'influence du bloc hydrophobe sur le comportement associatif en milieu aqueux des copolymères, plusieurs polystyrènes de masses molaires différentes ont été synthétisés pour obtenir plusieurs tailles de blocs hydrophobes. De plus, ils devaient avoir des masses relativement faibles pour nous permettre de synthétiser par la suite des copolymères amphiphiles ayant une balance hydrophile/hydrophobe importante pour que les copolymères aient un caractère hydrosoluble.

Pour synthétiser ces polystyrènes, nous avons utilisé la polymérisation radicalaire contrôlée par l'intermédiaire de nitroxyle (NMP) en utilisant la MONAMS comme amorceur avec un léger excès de contre radical nitroxyle DEPN. Cette technique nous permet, comme expliqué précédemment, d'obtenir des polymères terminés par une fonction alcoxyamine qui peut être par la suite réactivée, nous obtenons donc des macro-amorceurs de polystyrène. Trois macro-amorceurs ont été synthétisés dont les caractéristiques sont les suivantes :

- PS1 :  $M_n = 2200 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $DP_n = 17$ ,  $I_p = 1,30$
- PS2 :  $M_n = 7800 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $DP_n = 71$ ,  $I_p = 1.20$
- PS3 :  $M_n = 11800 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $DP_n = 110$ ,  $I_p = 1.18$

La polymolécularité de ces macro-amorceurs est assez faible ( $<1,30$ ). Cela nous laisse espérer, après réamorçage de la fonction alcoxyamine terminale en présence de monomères acrylate de *tertio*-butyle, de pouvoir préparer des copolymères PS-*b*-PtBA aux dimensions bien contrôlées. Pour chacun des PS, nous avons élaboré plusieurs copolymères avec des ratios PS/PtBA différents, ce qui nous permettra par la suite, après modification chimique en copolymère PS-*b*-PAA, d'étudier l'influence du rapport hydrophile/hydrophobe.

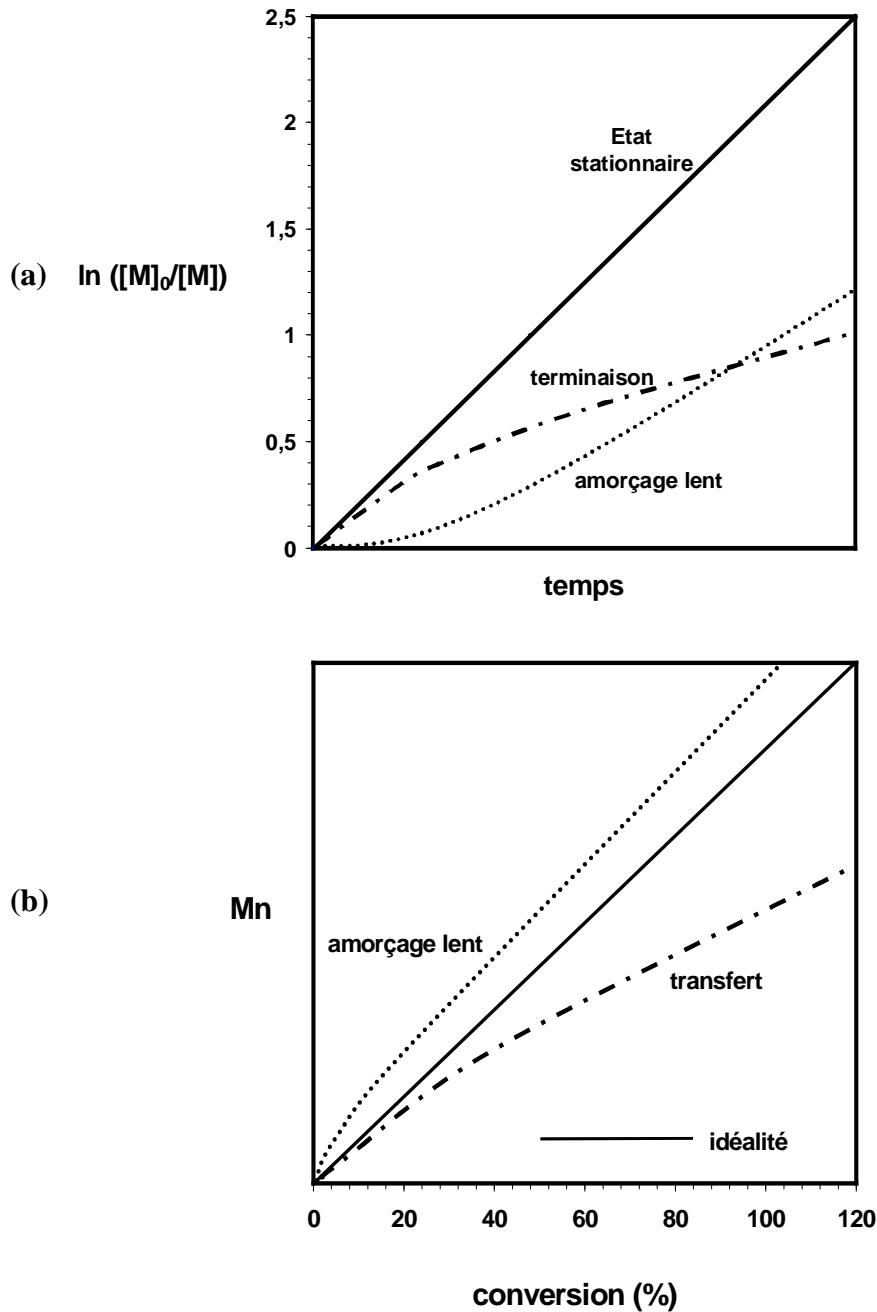
Avant de réaliser un réamorçage en présence d'acrylate de *tertio*-butyle, une cinétique de polymérisation de ce monomère a été effectuée afin d'avoir une idée des conditions expérimentales nous permettant d'obtenir une longueur de bloc PtBA bien ciblée.

### **III.2. Cinétique de polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle**

Une étude cinétique préliminaire de la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle va dans le même temps nous permettre de voir si la polymérisation a un caractère contrôlé. Pour cela, deux critères doivent être vérifiés en même temps (Figure III.2.1):

- Si le nombre de sites actifs ( $P_n'$ ) reste constant au cours de la polymérisation, une dépendance linéaire de  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps ( $t$ ) doit être observée (Figure III.2.1a).

- Si le nombre de chaînes macromoléculaires reste constant au cours de la polymérisation, la masse molaire moyenne en nombre doit varier linéairement avec la conversion (Figure III.2.1b).



**Figure III.2.1** : Critères permettant de vérifier le contrôle de la PRC :

a) tracé cinétique  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps

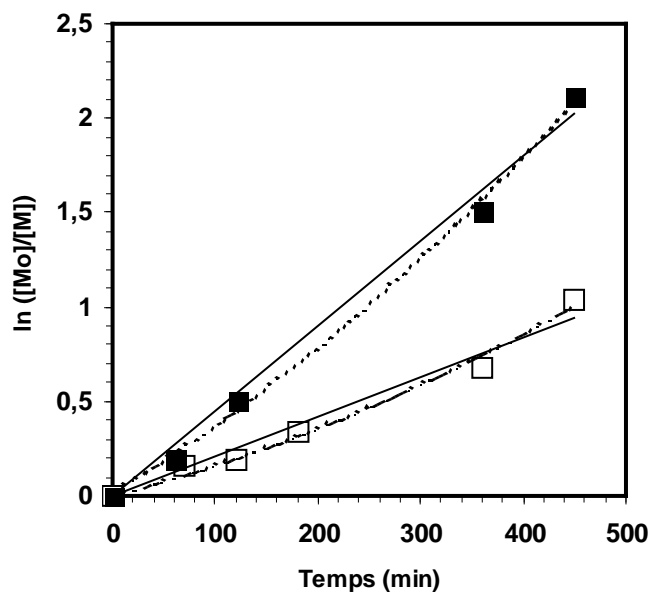
b)  $M_n$  en fonction de la conversion

Les polymérisations ont été réalisées en masse sous atmosphère inerte (dégazage du milieu réactionnel par flux d'azote). L'amorceur utilisé est l'alcoxyamine MONAMS en présence d'un faible excès de contre radical nitroxile DEPN ( $[DEPN]/[MONAMS] = 0,05$ ). Cette étude cinétique a été réalisée pour deux rapports [monomère]/[amorceur] ( $[M]_0/[A]$ ) choisis en fonction des masses molaires que l'on souhaite obtenir par la suite pour le bloc hydrophile. En effet, en PRC le rapport  $[M]_0/[A]$  correspond au degré de polymérisation théorique que l'on obtiendrait si la conversion était totale. On peut donc jouer sur ce rapport pour cibler une gamme de masses molaires. Ainsi nous avons utilisé deux rapports :

- $[M]_0/[A] = 1490$  nous permettant d'avoir une gamme de masse molaire allant jusqu'à  $190\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $[M]_0/[A] = 265$  nous permettant d'avoir une gamme de masse molaire allant jusqu'à  $34\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

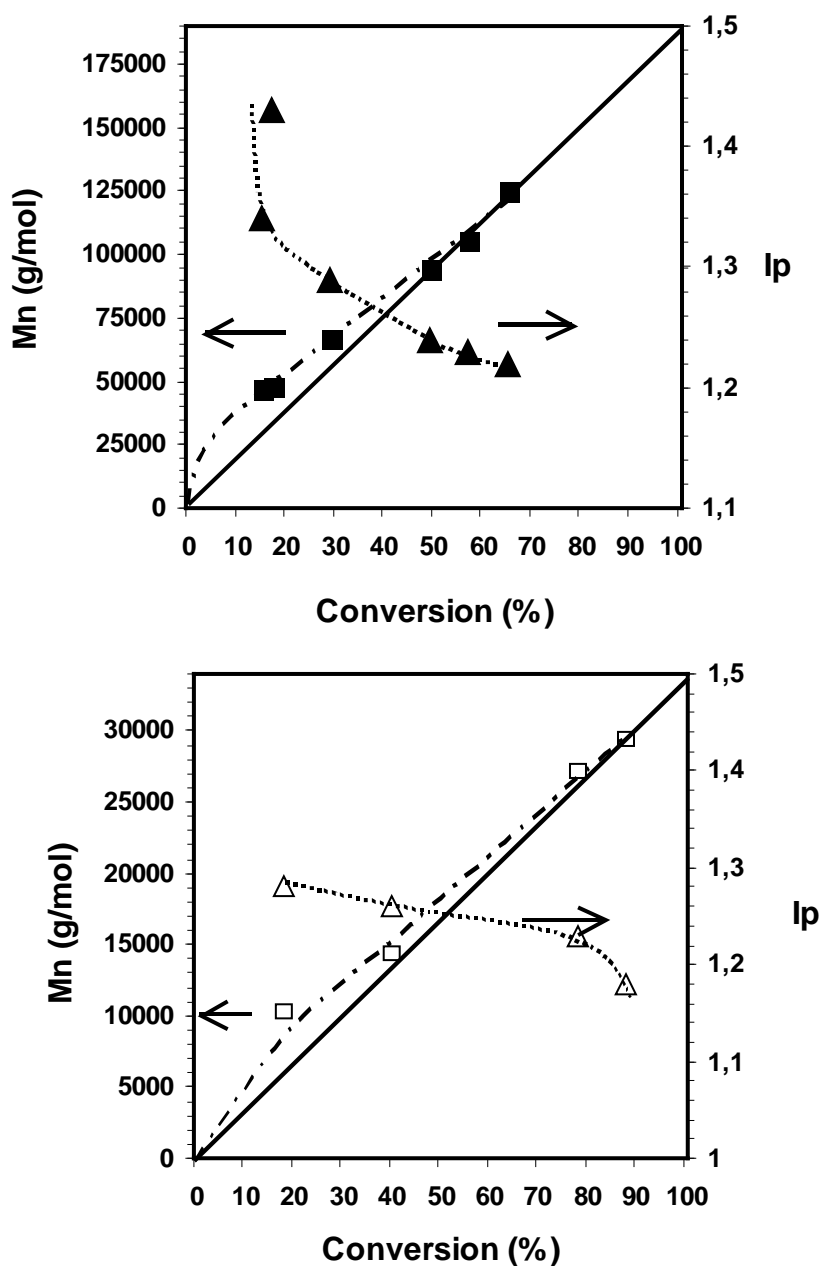
Les polymérisations ont été effectuées en masse à  $120^\circ\text{C}$ . Des prélèvements ont été effectués après 60, 120, 180, 360 et 450 minutes. Pour chaque prélèvement, le polymère a été précipité dans un mélange éthanol/eau (80v/20v). La conversion a été estimée par gravimétrie en pesant le polymère précipité et séché. Les masses molaires moyennes en nombre ainsi que les indices de polymolécularité ont été déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique dans le THF calibrée par des polystyrène standards.

La figure III.2.2 montre le tracé cinétique  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps pour ces deux rapports. On peut voir cependant que la cinétique est différente selon la concentration en amorceur. La vitesse de polymérisation augmente avec la concentration initiale en amorceur c'est-à-dire quand le rapport  $[M]_0/[A]$  diminue. Tordo et al. ont montré un résultat similaire pour la polymérisation du styrène avec cette même alcoxyamine<sup>55</sup>. Ces cinétiques plus rapides pour des concentrations en amorceur plus grandes s'expliquent par une consommation des monomères plus importantes du fait de la présence d'une concentration en centres actifs plus forte.



**Figure III.2.2 :**  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps de polymérisation pour (■)  $[t\text{-BuA}]/[\text{MONAMS}]=1490$  et (□)  $[t\text{-BuA}]/[\text{MONAMS}]=265$

La valeur de la pente de la droite  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps correspond à la constante de polymérisation apparente ( $k_{\text{app}}$ ). On obtient alors une valeur de  $k_{\text{app}}$  égale à  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$  et à  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$  respectivement pour les rapports 1490 et 265. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle observée par Ananchenko et Matyjaszewski<sup>56</sup> pour la polymérisation par NMP de l'acrylate de tertio-butyle avec un autre amorceur à base de SG1. Pour un rapport  $[M]_0/[A]$  égal à 400 et un rapport  $[\text{SG1}]/[A]$  égal à 0,2, ils trouvent un  $k_{\text{app}}$  de  $3 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . Pour les deux rapports on remarque qu'il y a une légère déviation à la linéarité de  $\ln([M]_0/[M])$  avec le temps. L'allure des deux courbes indique que l'amorçage est légèrement ralenti. Cet amorçage lent est confirmé par le tracé de la courbe  $M_n$  en fonction de la conversion (Figure III.2.3).



**Figure III.2.3 :** *Mn et Ip en fonction de la conversion*

(■ ; ▲) *Mn et Ip pour [t-BuA]/[MONAMS]=1490*

(□ ; △) *Mn et Ip pour [t-BuA]/[MONAMS]=265*

La figure III.2.3 montre l'évolution des masses molaires et de la polymolécularité des chaînes de polymère en fonction de la conversion. Pour les deux rapports  $[M]_0/[A]$ , Mn évolue de la même manière avec la conversion. Jusqu'à 40-50% de conversion, le Mn expérimental est supérieur au Mn théorique, prédit par le rapport  $[M]_0/[A]$ . Cela s'explique par un



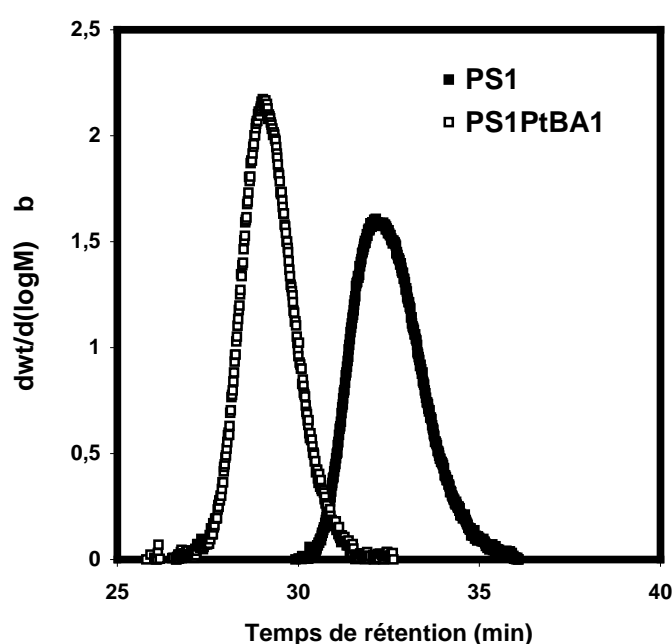
amorçage lent qui donne alors un très léger ralentissement de la polymérisation généralement accompagnée par des périodes d'induction. Cet effet d'amorçage ralenti se voit plus facilement pour des polymères de faibles masses molaires. A partir de 10-15% de conversion, grâce à l'apparition de l'effet du radical persistant, la variation de  $M_n$  avec la conversion devient linéaire pour des conversions supérieures à 50% afin d'obtenir des masses molaires expérimentales proches des valeurs théoriques attendues. Nous avons pu polymériser à des taux de conversion relativement importants (80% pour le rapport 265) sans voir de réactions de transfert (faible polymolécularité aux grandes conversions). Dans les deux cas, la polymolécularité des chaînes formées diminue avec la conversion jusqu'à atteindre des valeurs de 1.2-1.15 pour des conversions supérieures à 50%. Malgré un amorçage ralenti, on peut donc dire que la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle, dans les conditions utilisées lors de cette étude cinétique, se fait de façon contrôlée permettant de prédire la longueur du bloc PtBA dans le cas de copolymères PS-*b*-PtBA

L'utilisation de ces deux rapports  $[M]_0/[A]$ , l'un égale à 1290 l'autre à 265, permet de couvrir une large gamme de masses molaires moyennes allant de 10 000 à 150 000 g/mol et cela avec des indices de polymolécularité relativement faibles compris entre 1.35 et 1.15. On se basera sur cette étude cinétique afin de prédire et cibler la longueur des blocs poly(acrylate de *tertio*-butyle) lors de la synthèse des copolymères di-blocs à partir des macro-amorceurs de PS précédemment décrits.

### **III.3. Synthèse des copolymères PS-*b*-PtBA**

Les trois macro-amorceurs de polystyrène (PS) synthétisés par NMP sont terminés par une fonction alcoxyamine qui peut être thermiquement réamorçée. Si ce réamorçage se fait en présence d'un nouveau type de monomère, il est possible de préparer des copolymères di-blocs. Nous avons réalisé ce réamorçage en présence de monomères acrylate de *tertio*-butyle. A partir des trois différents PS, nous avons joué sur le rapport  $[\text{monomère}]/[\text{macro-amorceur}]$  ainsi que sur le temps de polymérisation pour obtenir une gamme variée de composition. Nous avons voulu faire varier la composition entre 65% et 95% d'unités acrylate de *tertio*-butyle afin d'avoir, après modification chimique de ces unités en unités acide acrylique, une forte hydrophilie des copolymères.

Le chromatogramme d'exclusion stérique du macro-amorceur avant et après réamorçage (Figure III.3.1) montre une augmentation de la masse molaire (temps de rétention plus faible), ceci confirmant que le réamorçage a bien permis de former un deuxième bloc. De plus, on peut noter que les deux pics ne se recouvrent pratiquement pas ce qui tend à prouver qu'il n'y a quasiment pas de chaînes mortes (<1%) c'est à dire que la quasi totalité des chaînes ont été réamorçées et participent à la polymérisation de l'acrylate *tertio*-butyle pour former un copolymère di-blocs. Ces macro-amorceurs permettent donc la synthèse de copolymères avec des dimensions macromoléculaires bien contrôlées et de faible polymolécularité.



**Figure III.3.1 :** *Chromatogrammes d'exclusion stérique du macro-amorceur PS1 avant et après réamorçage.*

Par RMN du proton (figure III.3.2), on peut déterminer la composition du copolymère formé. Les massifs compris entre 6,5 et 7,2 ppm correspondent aux cinq protons du noyau benzénique, on peut donc en intégrant ces deux massifs et en divisant la valeur obtenue, calculer la valeur d'un proton d'une unité PS. Les pics situés entre 0,8 ppm et 2,5 ppm sont dus aux douze protons des unités PtBA et à trois protons des unités PS. Connaissant la valeur d'un proton d'une unité PS et l'intégrale des massifs de cette zone, on peut déterminer la valeur d'un proton d'une unité PtBA. Le rapport d'intensité entre un proton d'unités PS et d'unités PtBA nous donne alors la composition entre ces deux unités dans la chaîne et comme

on connaît la masse du bloc de PS (macro-amorceur) on peut calculer la masse du bloc de PtBA.

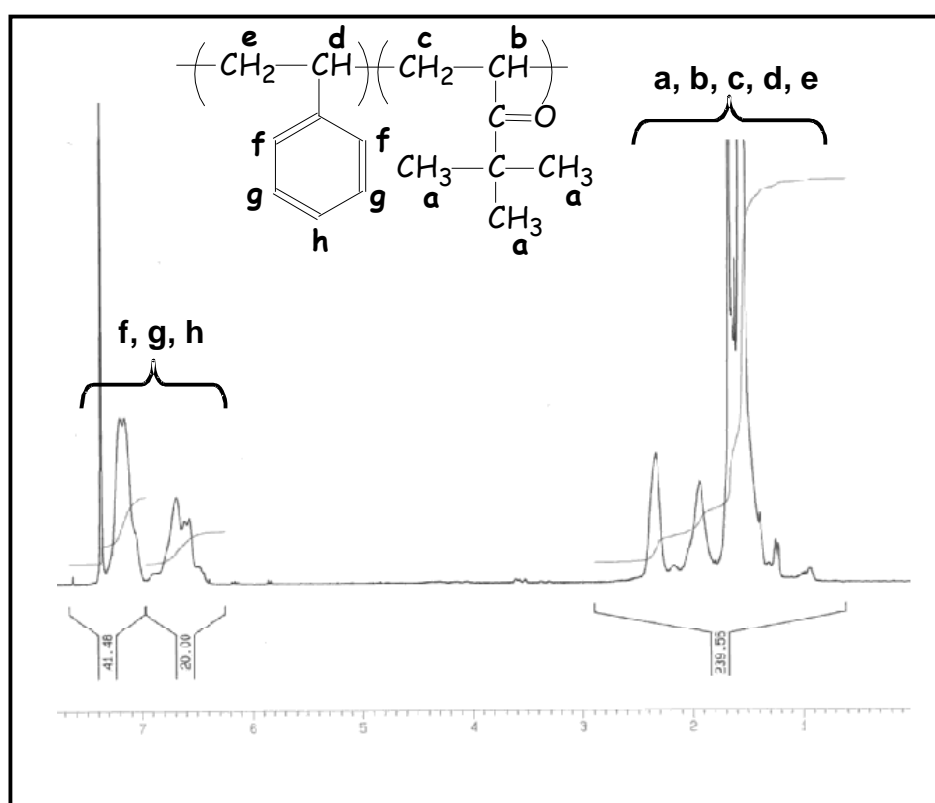
Calcul de la masse du bloc de PtBA :

Soit l'intensité d'un proton d'une unité PS :  $I_{PS} = I(6,5-7,2 \text{ ppm})/5$

Soit l'intensité d'un proton d'une unité PtBA :  $I_{PtBA} = [I(0,8-2,5 \text{ ppm}) - 3I_{PS}]/12$

Le nombre d'unités PtBA est alors égale à :  $N_{PtBA} = (N_{PS} * I_{PtBA} * M_{tBA}) / (I_{PS} * M_{PS})$

Et la masse molaire du bloc PtBA égale :  $M_n(\text{bloc PtBA}) = N_{PtBA} * M_{tBA}$



**Figure III.3.2 :** Spectre RMN <sup>1</sup>H d'un copolymère PS-*b*-PtBA

Le tableau III.3.1 récapitule les caractéristiques macromoléculaires ainsi que les compositions des différents copolymères PS-*b*-PtBA synthétisés à partir des trois macro-amorceurs de PS. On peut voir que tous les copolymères obtenus ont une polymolécularité relativement faible (1,35-1,18) voisine de celle des PS servant d'amorceurs (1,30-1,18) due à

un faible taux de chaînes mortes. La gamme de composition varie entre 63% et 96% d'unités acrylate de *tertio*-butyle alors que notre objectif était entre 65% et 95%. Ceci a pu être obtenu grâce à l'étude cinétique de polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle préliminaire. Les cinétiques de polymérisation à partir de la MONAMS et des macro-amorceurs de PS se sont révélées relativement similaires puisque les masses ciblées pour les blocs d'acrylate de *tertio*-butyle sont proches de celles obtenues au final.

	Nps	RMN		CES		Ip
		NtBA	% tBA	NtBA	% tBA	
PS1-PtBA1	18	90	83	88	83	1,22
PS1-PtBA1	18	175	91	270	94	1,26
PS1-PtBA2	18	390	96	375	95	1,29
PS2-PtBA1	74	125	63	120	62	1,25
PS2-PtBA2	74	270	78	250	77	1,22
PS2-PtBA3	74	400	84	300	80	1,31
PS2-PtBA4	74	770	91	600	89	1,35
PS3-PtBA1	110	300	73	210	66	1,18
PS3-PtBA2	110	650	86	560	84	1,29
PS3-PtBA3	110	760	87	570	84	1,19
PS3-PtBA4	110	850	89	780	88	1,18

**Tableau III.3.1 :** Composition des différents copolymères PS-*b*-PtBA synthétisés

### III.4. Modification chimique des unités PtBA en unités PAA

#### a) Etat de l'art de la modification chimique de PtBA en PAA

Les unités monomères acrylate de *tertio*-butyle (*t*BA) sont hydrolysables en unité acide acrylique (AA) par action d'un acide. Cette modification chimique des unités *t*BA en unités AA a été utilisée par plusieurs équipes de recherches sur des PtBA synthétisés par anionique ou ATRP. Cependant, diverses méthodes d'hydrolyse de ces polymères PtBA en PAA sont décrites dans la littérature.

Matyjaszewski et al. ont modifié des copolymères PS-*b*-PtBA obtenus par ATRP en PS-*b*-PAA par action de l'acide paratoluène sulfonique<sup>39</sup>. Par la suite, Matyjaszewski a réalisé la modification chimique de PtBA en PAA à l'aide de l'acide chlorhydrique<sup>45</sup>. Le polymère

est dissous dans du dioxane et un excès de HCl est ajouté (trois fois la quantité d'unité *t*BA présentes). Le mélange est porté à reflux pendant 4 à 6 heures. De la même manière, Qiu et al. ont hydrolysé des unités méthacrylate de *tertio*-butyle en acide méthacrylique<sup>57</sup> en présence d'HCl concentré (cinq fois en excès par rapport aux fonctions esters du polymères) dans le dioxane à reflux durant sept heures. Enfin Mengel et al. ont transformé des films Langmuir-Blodgett de PtBA et de PtBMA en films de PAA ou de PMAA<sup>42</sup> en chauffant ces films à 60°C pendant 6 heures dans une atmosphère d'HCl concentré.

Un autre acide largement utilisé pour la modification des unités *t*BA en unités AA est l'acide trifluoroacétique. Notamment, Müller et al. ont décrit dans plusieurs publications, la modification de PtBA hyper branchés en PAA<sup>47,48,50</sup>. Ils dissolvent le polymère dans du dichlorométhane et ajoutent un excès d'acide trifluoroacétique (cinq fois l'excès par rapport au nombre de fonctions esters du polymère). Ce mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Charleux et al. ont utilisé exactement les mêmes conditions de réaction pour former des copolymères PS-*b*-PAA à partir de copolymères PS-*b*-PtBA synthétisés par ATRP<sup>49</sup>. Enfin, Wooley et al., ont aussi choisi d'utiliser cet acide pour modifier des copolymères PtBA-*b*-PMA en PAA-*b*-PMA<sup>46</sup>. Ils ont utilisé les mêmes conditions mais en ne faisant la réaction que pendant 12 heures.

L'utilisation d'autres acides permettant la modification des *t*BA en AA sont décrites dans la littérature mais de façon moins importante que les deux premiers cités. A noter par exemple, l'utilisation par Bergbreiter et al. de l'acide méthane sulfonique dans le dichlorométhane à T° ambiante mais aussi l'utilisation du TMSI (trimethylsilyl iodide) par Yan et al.. De même, Wooley et al. ont préparé des copolymères poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*b*-poly(*t*BA) et ils font une déprotection sélective des groupes PtBA par réaction avec le TMSI dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suivi par une hydrolyse avec HCl.

Enfin, Eisenberg a grandement étudié le comportement associatif en milieu aqueux de copolymère PS-*b*-PAA. Les copolymères qu'il a étudié ont été préparés par polymérisation anionique de copolymères PS-*b*-PtBA suivi par modification chimique des unités PtBA en unités AA par action de l'acide para-toluène sulfonique dans le toluène pendant une nuit à reflux<sup>39,40</sup>.

Pour la modification chimique de nos copolymères PS-*b*-PtBA en PS-*b*-PAA, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'acide trifluoroacétique. Nous avons choisi cet acide car les conditions étaient largement décrites dans la littérature et elles nous paraissaient les plus douces (réaction à température ambiante) par rapport à l'utilisation de HCl notamment (réaction à reflux). Nous avons aussi comme but de réaliser par la suite des greffages de copolymères PS-*b*-PAA sur des surfaces de silices. Hors, il nous fallait être sûr que la modification chimique n'ait pas d'influence sur la partie inorganique (silice) d'où la nécessité d'avoir les conditions les plus douces possibles. D'ailleurs, Müller et al. ont utilisé cet acide sur des PtBA hyperbranchés greffés sur des surfaces de silices<sup>47</sup> ce qui nous a conforté dans notre choix.

### **b) Hydrolyse par CF<sub>3</sub>COOH**

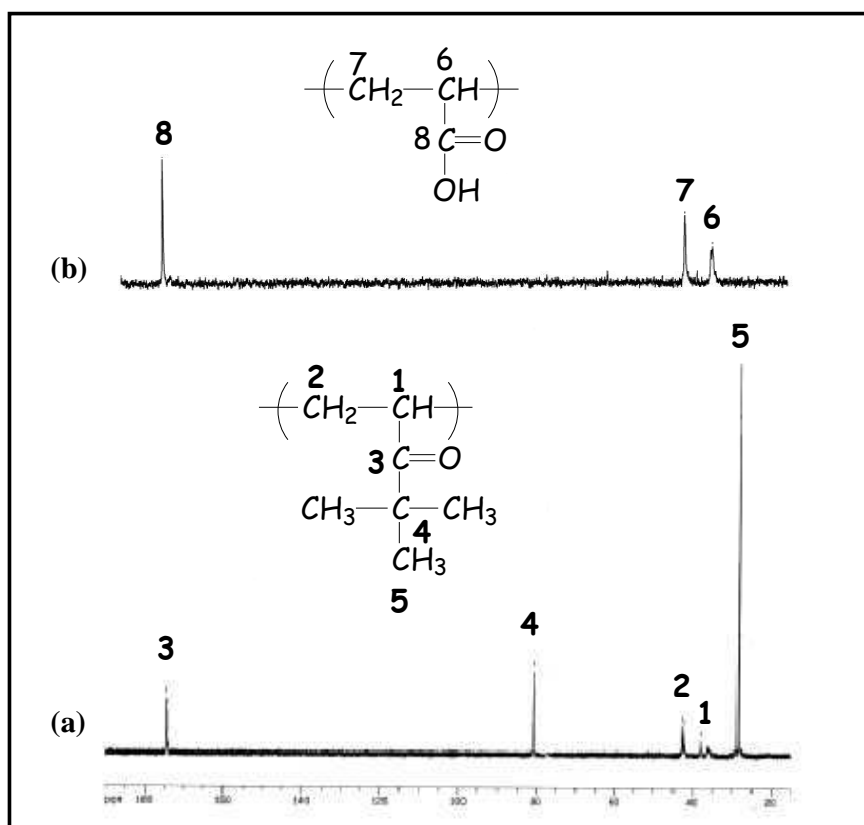
Dans un premier temps nous avons réalisé l'hydrolyse d'homopolymère PtBA. Les conditions d'hydrolyse sont celles décrites par Müller et al.<sup>48,49,50</sup>:

*1,5 g de PtBA sont dissous dans 15 mL de dichlorométhane. Un excès d'acide trifluoroacétique, égal à cinq fois la quantité de fonctions esters présentes dans le polymère, est ajouté à la solution. On laisse agiter le mélange pendant 24 heures. Quand l'hydrolyse se fait, le polymère précipite dans le dichlorométhane. Le polymère est récupéré par filtration puis lavé par du dichlorométhane. Il est ensuite séché dans une étuve sous vide à 50-60°C.*

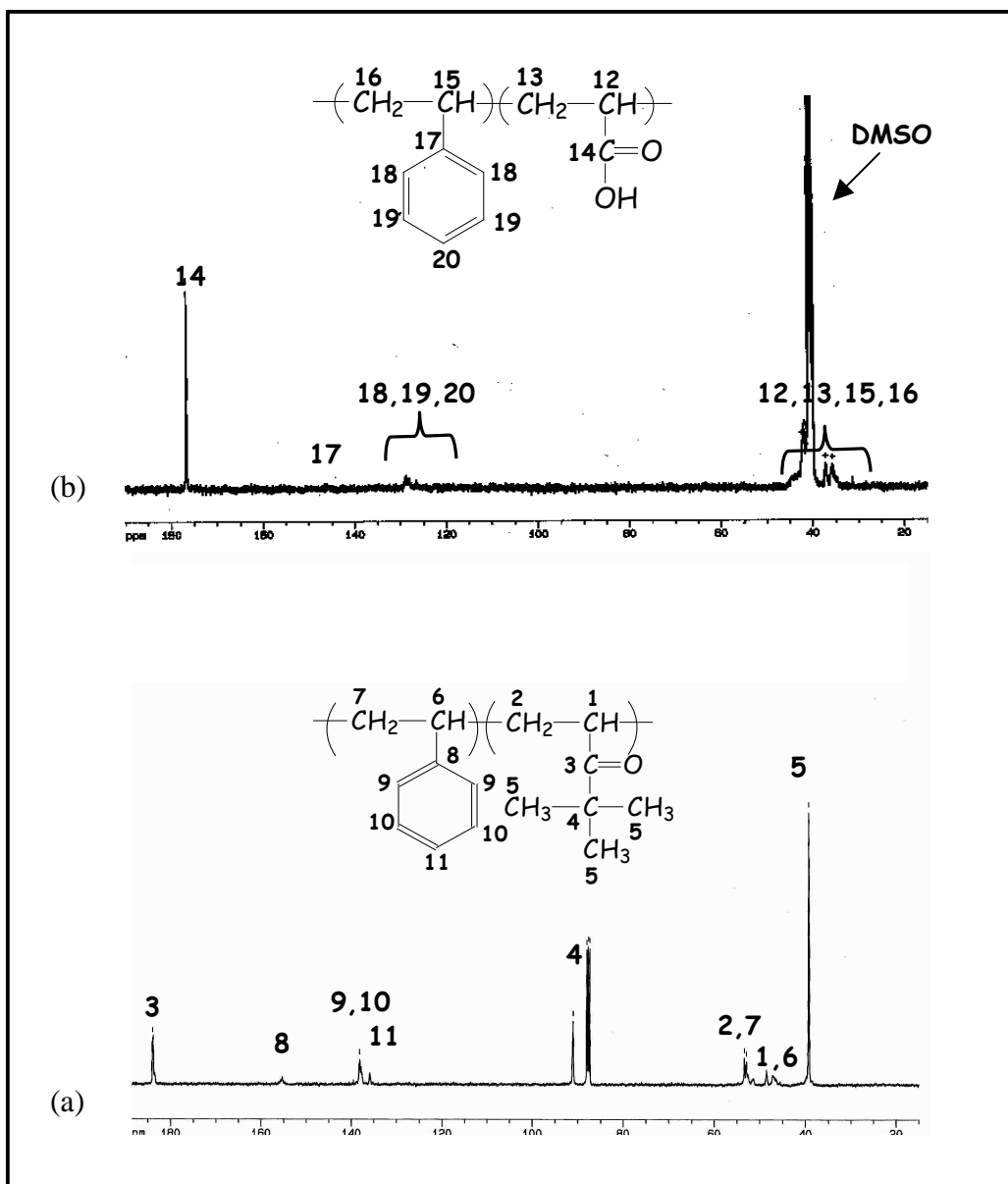
Le polymère a été analysé par RMN du carbone avant et après hydrolyse pour voir si celle-ci a bien eu lieu. La figure III.4.1.a montre le spectre RMN <sup>13</sup>C de l'homopolymère précurseur. Sur ce spectre, on peut voir les 5 carbones de l'unité monomère acrylate de *tertio*-butyle : les carbones du CH, du CH<sub>2</sub>, du CH<sub>3</sub>, le carbone quaternaire et le carbone de la fonction ester. Le spectre RMN <sup>13</sup>C après hydrolyse du PtBA (figure III .4.1.b) présente bien des différences avec celui avant hydrolyse. Cette fois-ci, on ne voit plus que trois pics correspondant bien aux carbones présents dans les unités monomères acide acrylique (carbone du CH, du CH<sub>2</sub> et de la fonction ester). Les pics des carbone CH<sub>3</sub> et du carbone quaternaire ont totalement disparu montrant bien que le groupement *tertio*-butyle a été clivé.

L'hydrolyse pour les copolymères PS-*b*-PtBA a été réalisée dans les mêmes conditions. La figure II.4.2 représente le spectre RMN <sup>13</sup>C du copolymère avant hydrolyse. On voit par rapport au spectre du PtBA (figure III.4.1.a) des pics supplémentaires dus aux

carbones des unités PS. Après hydrolyse, on ne voit plus les pics des carbones des groupements *tertio*-butyles (figure II.4.2.a). Les conditions expérimentales utilisées permettent donc bien de modifier toutes les unités acrylate de *tertio*-butyle en unités acide acrylique et permet donc d'obtenir des copolymères PS-*b*-PAA à partir de copolymères PS-*b*-PtBA. Nous avons déterminé, par RMN  $^1\text{H}$ , la quantité d'unités PAA dans le copolymère. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.4.1.



**Figure III.4.1 :** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un PtBA (a) avant hydrolyse et (b) après hydrolyse



**Figure III.4.2** : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un copolymère PS-*b*-PtBA

(a) avant hydrolyse et (b) après hydrolyse

Si on compare les compositions avant (tableau III.3.1) et après hydrolyse (tableau II.4.1) on décèle des différences. On trouve un pourcentage d'unités styrène plus faible dans les copolymères après hydrolyse. Cet écart est d'autant plus grand que la longueur du bloc initial de PtBA l'est aussi. Ceci peut s'expliquer par une surestimation des unités acides acryliques lors du calcul par RMN  $^1\text{H}$  du fait de la présence de traces d'acide trifluoro acétique qui va augmenter l'intensité du pic OH. Malgré tout, on retrouve une gamme de composition variée comprise entre 80% et 96% d'unités hydrophiles. Pour la suite on



considèrera que le nombre d'unités PAA correspond au nombre d'unités PtBA du copolymère précurseur.

	RMN				
	Avant Hydrolyse			Après Hydrolyse	
	N <sub>PS</sub>	N <sub>PtBA</sub>	% tBA	N <sub>PAA</sub>	%AA
PS1-PAA1	18	90	83	100	85
PS1-PAA2	18	175	91	190	91
PS1-PAA3	18	390	96	360	95
PS2-PAA1	74	125	63	300	80
PS2-PAA2	74	270	78	710	91
PS2-PAA3	74	400	84	1160	94
PS2-PAA4	74	770	91	1220	94
PS3-PAA1	110	300	73	300	80
PS3-PAA2	110	650	86	1000	90
PS3-PAA3	110	760	87	1220	94
PS3-PAA4	110	850	89	2750	96

**Tableau III.4.1 :** *Caractéristiques des différents copolymères PS-*b*-PAA obtenus par hydrolyse des copolymères PS-*b*-PtBA*

## **IV. Caractérisation des copolymères PS-*b*-PtBA et PS-*b*-PAA**

Le but originel de la thèse était d'étudier la structuration de copolymères di-blocs amphiphiles en solution aqueuse et notamment de regarder l'influence des longueurs des deux blocs. Pour ce faire nous avons synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée trois séries de polymères, une série se composant de polymères PS-*b*-PAA ayant un bloc PS identique et des longueurs de PAA différentes.

### **IV.1. Caractérisation des PS-*b*-PAA en solution aqueuse**

Dans un premier temps, nous avons voulu étudier le comportement de micellisation des copolymères PS-*b*-PAA obtenus après hydrolyse des copolymères PS-*b*-PtBA. Nous avons alors rencontré des difficultés de solubilisation de ces copolymères même pour des faibles concentrations ( $C_p < 0,01$  mg/mL) et cela malgré un pourcentage d'unités hydrophiles important ( $> 65\%$ ). Les mesures de diffusion de lumière ont montré la présence d'agrégats aux faibles concentrations. Nous pensons qu'il y a formation d'agrégats irréversibles au cours de la modification chimique par précipitation des unités PtBA qui rendent par la suite la solubilisation de ces copolymères en solution aqueuse très difficile. Cette non-solubilité en milieu aqueux pourrait aussi être due à un résidu d'unités PtBA faibles dans le bloc hydrophile jouant le rôle de « sticker » et empêchant la destruction des agrégats formés pendant la précipitation durant la modification chimique. Une autre hypothèse est la présence résiduelle importante d'acide trifluoroacétique (non vue sur le spectre RMN mais modifiant les compositions mesurées par cette même technique), composé amphiphile qui servirait de nucléat à l'association irréversible des blocs de PS des copolymères. Cette voie de synthèse des copolymères PS-*b*-PAA s'est révélée pour nous, inappropriée pour l'étude du comportement associatif de ces copolymères en solution aqueuse sans un passage long et délicat de dialyse en milieu organique puis passage progressif en milieu aqueux.

Dans le même temps, Charleux et al. ont montré la possibilité de polymériser directement les monomères acide acrylique par NMP<sup>58,59</sup>. Nous avons donc décidé d'utiliser cette nouvelle voie pour préparer des copolymères PS-*b*-PAA. Cette nouvelle voie de synthèse laisse aussi la possibilité de préparer un autre type de copolymères di-blocs présentant des gradients de composition le long de la chaîne. La synthèse de nouveaux

copolymères à base de PS et de PAA ainsi que leur caractérisation en milieu aqueux fera l'objet du second chapitre.

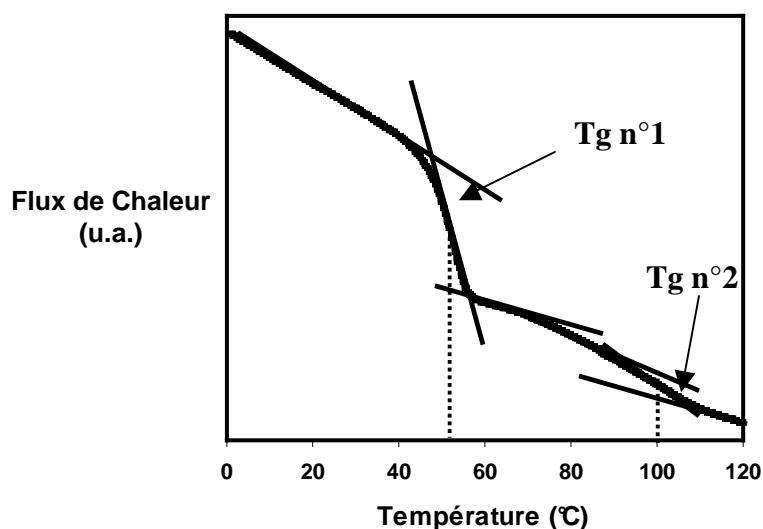
Même si les copolymères présentés dans ce chapitre ne nous permettent pas de réaliser une étude du comportement associatif en solution, ils peuvent être de bons candidats pour former des structures organisées en phase solide. Nous avons donc décidé de regarder comment ces copolymères PS-*b*-PAA ainsi que leur précurseurs PS-*b*-PtBA se comportent à l'état solide. Pour cela nous avons réalisé une étude préliminaire à l'aide de diverses techniques.

## **IV.2. Caractérisation en masse des copolymères PS-*b*-PtBA**

Les copolymères di-blocs peuvent avoir des propriétés intéressantes à la fois en solution mais aussi en masse. Nous avons donc, dans un premier temps, caractérisé ces copolymères PS-*b*-PtBA dans leur état solide par plusieurs techniques : Analyse Enthalpique Différentielle (DSC), Microscopie à Force Atomique (AFM) ainsi que par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) notamment afin de regarder leur structuration.

### **a) Propriétés thermiques des films de PS-*b*-PtBA**

L'analyse enthalpique différentielle des copolymères PS-*b*-PtBA (figure IV.2.1.) a révélé la présence d'une transition thermique entre 30°C et 50°C. Cette transition thermique est associée à la transition vitreuse ( $T_g$ ) du bloc PtBA. Une deuxième transition est visible aux alentours de 80-100°C, elle correspond à la transition vitreuse du bloc PS. Les différentes  $T_g$  mesurées sont présentées dans le tableau IV.2.1. On remarque que pour les trois séries de copolymères, les  $T_g$  du bloc PtBA sont comprises entre 30-50°C et les  $T_g$  du bloc PS sont de l'ordre de 80-100°C. Cependant, on ne décèle pas de réelles influences d'un des blocs sur la  $T_g$  de l'autre bloc.



**Figure IV.2.1** : *Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle du copolymère PS3-*b*-PtBA1*

Par DSC, il est aussi possible d'estimer la composition du copolymère en faisant le rapport de la capacité calorifique ( $C_p$ ) d'un des blocs sur la valeur de  $C_p$  d'un homopolymère équivalent. Nous avons fait ce calcul pour le bloc PS puisque nous avons à notre disposition les homopolymères équivalents à ce bloc (les macro-amorceurs de PS). On peut voir dans le tableau IV.2.1 que les valeurs ainsi obtenues concordent bien avec celles déterminées par RMN  $^1\text{H}$  puisque la différence n'excède pas 4%. Ces résultats en analyse enthalpique confirment la formation de copolymères dibloc (deux Tg) aux dimensions bien définies (concordance RMN et DSC) qui pourraient se structurer à l'état solide.

En effet, la présence de deux Tg est révélatrice d'une ségrégation de phase. Il va y avoir structuration en masse, ce que nous avons essayé de voir par une autre technique analytique : la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).

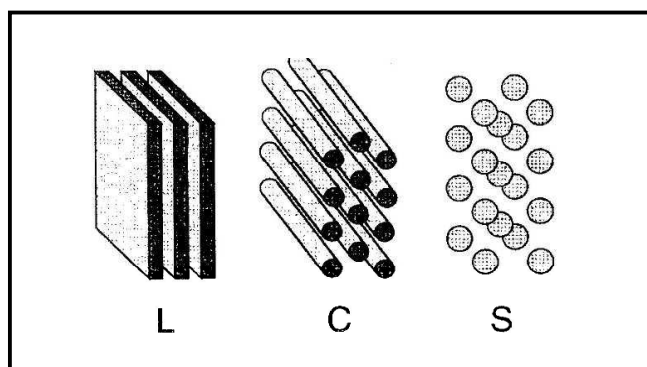
		Tg (°C)		Cp (PS) (J.g <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )		%PS	
		PtBA	PS	pur	bloc	DSC	RMN
PS1-PtBA1	PS <sub>18</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>90</sub>	47	88	0,16	0,021	13	17
PS1-PtBA2	PS <sub>18</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>175</sub>	49	93	0,16	0,005	3	4
PS2-PtBA1	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>125</sub>	50	79	0,3	0,1	33	37
PS2-PtBA2	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>270</sub>	45	84	0,3	0,06	20	22
PS2-PtBA3	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>400</sub>	43	87	0,3	0,036	12	16
PS2-PtBA4	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>770</sub>	42	79	0,3	0,024	8	9
PS3-PtBA1	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>300</sub>	50	101	0,37	0,085	23	27
PS3-PtBA2	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>650</sub>	47	91	0,37	0,05	13.5	14
PS3-PtBA3	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>760</sub>	45	95	0,37	0,05	13.5	13
PS3-PtBA4	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>850</sub>	44	93	0,37	0,026	7	11

**Tableau IV.2.1:** Résultats des analyses enthalpiques sur les copolymères PS-*b*-PtBA

### b) Structuration des PS-*b*-PtBA à l'état solide

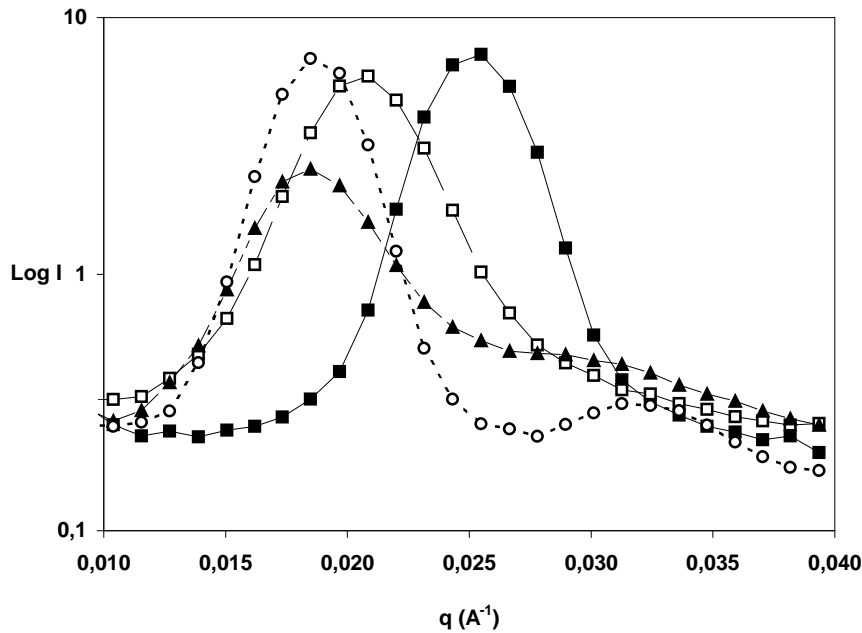
La structuration de copolymères di-blocs à l'état solide à largement était étudiée<sup>60-65</sup> que ce soit de façon théorique ou expérimentale. D'un point de vue théorique, la structuration de copolymères di-bloc AB relativement isomoléculaire dépend essentiellement de quatre paramètres : le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$  qui mesure l'incompatibilité entre les deux monomères, le degré de polymérisation N, la fraction volumique  $f_A$  du bloc A ainsi que les longueurs de Kuhn ( $a_A$  et  $a_B$ ) des deux monomères (longueur d'une unité monomère). Le produit  $\chi N$  dicte le degré de ségrégation des deux blocs A et B, si on a  $\chi N \leq 10$ , l'entropie domine l'enthalpie de mélange des deux blocs et il en résulte une phase désordonnée. Cependant quand  $\chi N$  augmente, les deux blocs deviennent incompatibles causant une transition ordre-désordre (ODT) et les deux blocs se séparent. La composition  $f_A$  du copolymère di-blocs contrôle alors la géométrie de la micro structuration. Pour des copolymères AB asymétriques, trois morphologies simples sont observables (figure IV.2 .2): une structuration lamellaire (L) où A et B se séparent en lamelles riches en A et en B, une structuration de type hexagonale dans laquelle le composé minoritaire forme des cylindres (C) qui s'empilent selon une géométrie hexagonale et enfin une phase cubique où le composé minoritaire forme des sphères (S) qui s'arrangent selon une structure cubique. Il y a une

dizaine d'année une quatrième phase a été observée, une phase dite gyroïde<sup>66</sup>. Le constituant en minorité forme un réseau tridimensionnel qui s'interpénètre et qui est l'image miroir du constituant majoritaire.



**Figure IV.2.2 :** *Illustration des micro-structures possibles de copolymères AB montrant le domaine occupé par le bloc minoritaire (le composé majoritaire complétant l'espace)*

Expérimentalement plusieurs techniques, telles que la diffusion de rayon X, la diffusion de neutrons et les techniques de microscopie, permettent de déterminer la morphologie de la structuration en masse de copolymères. Dans notre cas, nous avons utilisé la diffusion de neutrons aux petits angles. Pour ce faire, nous avons réalisé des films de copolymères à partir de solution à 2% massique dans le THF. Des films de 2mm ont ainsi été obtenus, après évaporation du solvant, et étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles sur l'appareil PAXY du LLB au CEA Saclay. Sur la figure IV.2.3 on peut voir les spectres obtenus.



**Figure IV.2.3 :** Diffusion de neutrons aux petits angles de films de copolymères PS-*b*-PtBA

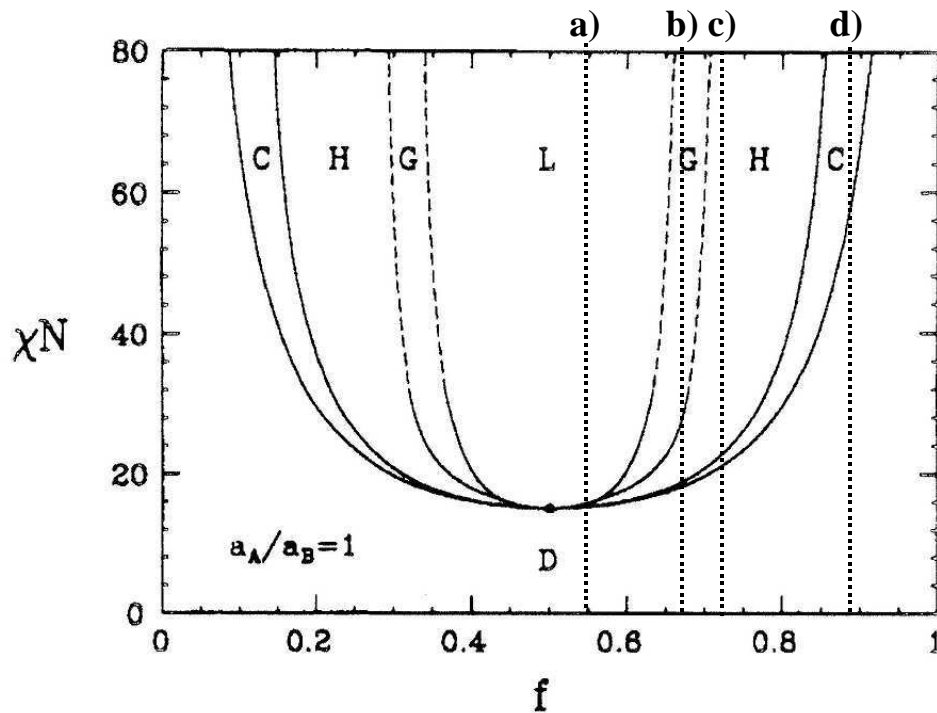
■ PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>125</sub>, □ PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>270</sub>, ▲ PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>770</sub> et ○ PS<sub>110</sub>-*b*-PtBA<sub>300</sub>

Du point de vue cristallographique, on peut considérer que le pic principal observé en diffusions de neutrons à  $q_{\max}$  correspond à la diffusion des plans réticulaires. La distance entre deux plans diffusants est alors proportionnelle à  $q_{\max}$ . La relation reliant cette distance et  $q_{\max}$  dépend du réseau étudié, on a les relations suivantes :

- pour un cubique simple :  $d = 2\pi/q_{\max}$
- pour un cubique centré :  $d = (2\pi/q_{\max}) * \sqrt{2}$
- pour un cubique faces centrées :  $d = (2\pi/q_{\max}) * \sqrt{3}$
- pour un système lamellaire :  $d = 2\pi/q_{\max}$
- pour un système hexagonal :  $d = 2\pi/q_{\max}$

Pour les quatre copolymères étudiés, la présence d'un pic de corrélation à  $q_{\max}$  prouve bien qu'il y a une structuration. La forme des courbes de diffusion et l'emplacement des pics nous informe de la symétrie de la structuration de ces copolymères. De plus, si on regarde un diagramme de phase théorique calculée par Matsen et Schick<sup>64</sup> on peut aussi avoir une idée des symétries possibles. La figure IV.2.4 montre le diagramme de phase théorique pour un copolymère ayant des longueurs de Kuhn égales (comme dans notre cas) sur lequel on a

reporté en pointillés les fractions volumiques du bloc PtBA (tableau IV ;2.2) pour les quatre polymères étudiés en diffusion de neutrons. Il faut noter que dans notre cas nous ne connaissons pas la valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins et que nous utilisons ce diagramme théorique qu'à titre d'estimation des auto-organisations et ségrégations envisageables ; les spectres de diffusion de neutrons nous informant sur la véritable structuration.



**Figure IV.2.4 :** Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc linéaire avec des longueurs de Kuhn égales. Les régions de désordre, lamellaire, gyroïde, hexagonale et cubique sont notées D, L, G, H et C respectivement.

a) PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>125</sub>, b) PS<sub>110</sub>-*b*-PtBA<sub>300</sub>, c) PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>270</sub> et d) PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>770</sub>

Pour le copolymère PS<sub>110</sub>-*b*-PtBA<sub>300</sub> (PS3-PtBA1), le diagramme de phase théorique nous laisse envisager la possibilité d'une structuration de type cubique (zone qui est peu large sur le diagramme théorique mais qui d'un point de vue expérimental peut être beaucoup plus importante), gyroïde ou hexagonal (figure IV.2.4.b). Or, le spectre de diffusion de neutrons présente plusieurs pics situés à  $q_{\max}$ ,  $q_{\max}\sqrt{2}$  et  $q_{\max}\sqrt{3}$  caractéristiques d'une symétrie cubique simple ce qui est en accord avec le diagramme de phase.

Pour PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>770</sub> (PS2-PtBA4), un pic est apparu à  $q_{\max}$  ainsi qu'un deuxième mal défini situé entre  $q_{\max}\sqrt{2}$  et  $q_{\max}\sqrt{3}$ . Il se pourrait que l'on ait une symétrie cubique simple. Si



on regarde le diagramme de phase (figure IV.2.4.d) on peut dire que la symétrie cubique est la seule envisageable.

Pour PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>125</sub> (PS2-PtBA1) et PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>270</sub> (PS2-PtBA2), sur le spectre de diffusion de neutrons on ne voit qu'un seul de pic de corrélation à  $q_{\max}$ . Pour PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>270</sub> (figure IV.2.4.c), en théorie une symétrie cubique ou hexagonale est envisageable. Cependant, nous n'observons pas de pic supplémentaire à  $q_{\max}\sqrt{2}$  qui serait le signe d'une symétrie cubique. Pour une symétrie hexagonale un pic additionnel devrait se trouver à  $2q_{\max}$  or l'expérience réalisée ne nous permet pas d'atteindre cette valeur de  $q$ . Néanmoins, il est cohérent de penser qu'on passe d'une symétrie cubique pour PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>770</sub> à une symétrie hexagonale pour PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>270</sub> lorsqu'on diminue la fraction volumique en PtBA tout en divisant par deux la valeur de  $\chi N$ . Pour le copolymère PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>125</sub> (figure IV.2.4.a), on ne peut pas déterminer la symétrie en diffusion de neutrons du fait de la présence d'un seul pic, mais en regardant le diagramme théorique nous pouvons envisager une symétrie lamellaire. Pour une symétrie lamellaire on devrait observer un pic complémentaire à  $2q_{\max}$ , mais ce pic se trouverait alors en dehors du domaine de  $q$  étudié. On ne peut donc pas confirmer cette symétrie attendue. Par contre si on regarde la série à base de PS<sub>74</sub>, on peut penser qu'on passe d'un symétrie cubique puis à une symétrie hexagonal et enfin à un système lamellaire quand on diminue le degré de polymérisation  $N$  diminuant par la même la fraction volumique en PtBA et la valeur de  $\chi N$ .

A partir des valeurs de la position des pics de corrélation  $q_{\max}$  obtenue en diffusion de neutrons aux petits angles, ainsi que les structures décrites pour chaque copolymère di-blocs, nous avons calculé les valeurs de la distance entre les objets diffusants (tableau IV.2.2).

		$f_{tBA}^*$	$q_{\max}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$d(\text{nm})$	Symétrie envisagée
PS2-PtBA1	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>125</sub>	55	2.55 E-2	25	lamellaire
PS2-PtBA2	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>270</sub>	72	2.09 E-2	30	hexagonal
PS2-PtBA4	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>770</sub>	88	1.85 E-2	34	cubique simple
PS3-PtBA1	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PtBA <sub>300</sub>	66	1.85 E-2	34	cubique simple

\* : fraction volumique en tBA calculée avec les densité massiques  $d=1,05$  et  $d=1,015$  respectivement pour le PS et le PtBA

**Tableau IV.2.2** : *Structurations des copolymères PS-*b*-PtBA déterminées par diffusion de neutrons aux petits angles*

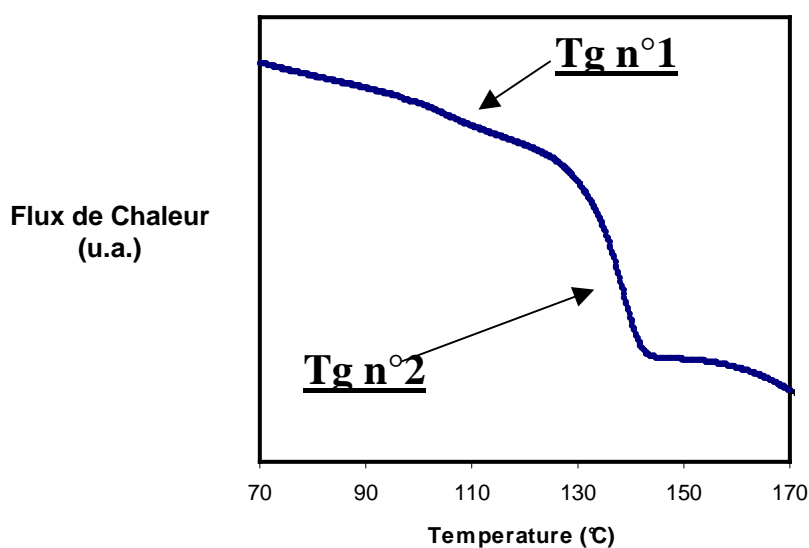
En comparant les copolymères à base du bloc PS<sub>74</sub>, on voit que la distance entre les domaines de PS et de PtBA augmente avec la longueur du bloc PtBA. Si on compare PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>270</sub> et PS<sub>110</sub>-*b*-PtBA<sub>300</sub>, qui possèdent un bloc de PtBA de longueur voisine (environ 300 unités), on voit que la distance entre les micro-domaines augmentent quand le bloc de PS est plus important.

### **IV.3. Caractérisation en masse des copolymères PS-*b*-PAA**

Il est intéressant de voir si après hydrolyse, les copolymères PS-*b*-PAA présentent une structuration en masse comme leurs précurseurs. Nous avons donc réalisé des caractérisations de ces polymères par DSC ainsi que par AFM.

#### **a) Propriétés thermiques**

Les analyses enthalpiques des différents copolymères après leur hydrolyse a révélé la présence de deux Tg (figure IV.3.1) . Cependant cette fois ci, les Tg sont relativement proches, l'une aux alentours de 90-100°C (Tg n°1), une deuxième vers 100-140°C (Tg n°2). Cette étude par DSC montre qu'on a transformé les unités PtBA en unités PAA puisqu'on ne voit plus de Tg aux alentours de 50°C (Tg du bloc PtBA). Cette disparition est associée avec l'apparition d'une nouvelle transition vitreuse au delà de 100°C qui correspond aux valeurs obtenus pour des Tg d'homopolymères de PAA. Dans le tableau IV.3.1. nous présentons le détail des résultats obtenus.

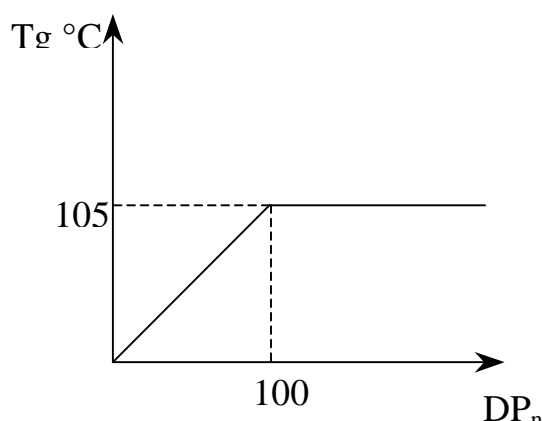


**Figure IV.3.1** : Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle du copolymère PS<sub>110</sub>-*b*-PAA<sub>300</sub>

		T <sub>g</sub> (°C)	
		PS	PAA
PS1-PAA1	PS <sub>18</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>90</sub>	92	118
PS1-PAA2	PS <sub>18</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>175</sub>	91	112
PS2-PAA1	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>125</sub>	89	125
PS2-PAA2	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>270</sub>	90	120
PS2-PAA3	PS <sub>74</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>400</sub>	95	121
PS3-PAA2	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>650</sub>	103	133
PS3-PAA4	PS <sub>110</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>850</sub>	106	136

**Tableau IV.3.1 :** Températures de transition vitreuses des copolymères PS-*b*-PAA

Contrairement aux résultats observés pour les copolymères PS-*b*-PtBA, on voit une influence de la longueur du bloc de PS sur la T<sub>g</sub>. Plus le bloc PS est long plus sa T<sub>g</sub> est grande, ce résultat est habituellement observé pour les homopolymères. Ceci s'explique par le fait que pour une chaîne de polymères plus grande il faut apporter plus d'énergie pour la mettre en mouvement et passé de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Généralement pour un homopolymère de PS, la T<sub>g</sub> augmente avec le degré de polymérisation jusqu'à environ 105°C puis atteint un plateau pour des degrés de polymérisation supérieures à 100 (figure IV.3.2). Cependant, si on compare les copolymères d'une même série ayant un bloc PS de longueur identique mais des longueurs de bloc de PAA différents, on ne voit pas de réelles différences liées à la longueur du bloc PAA.

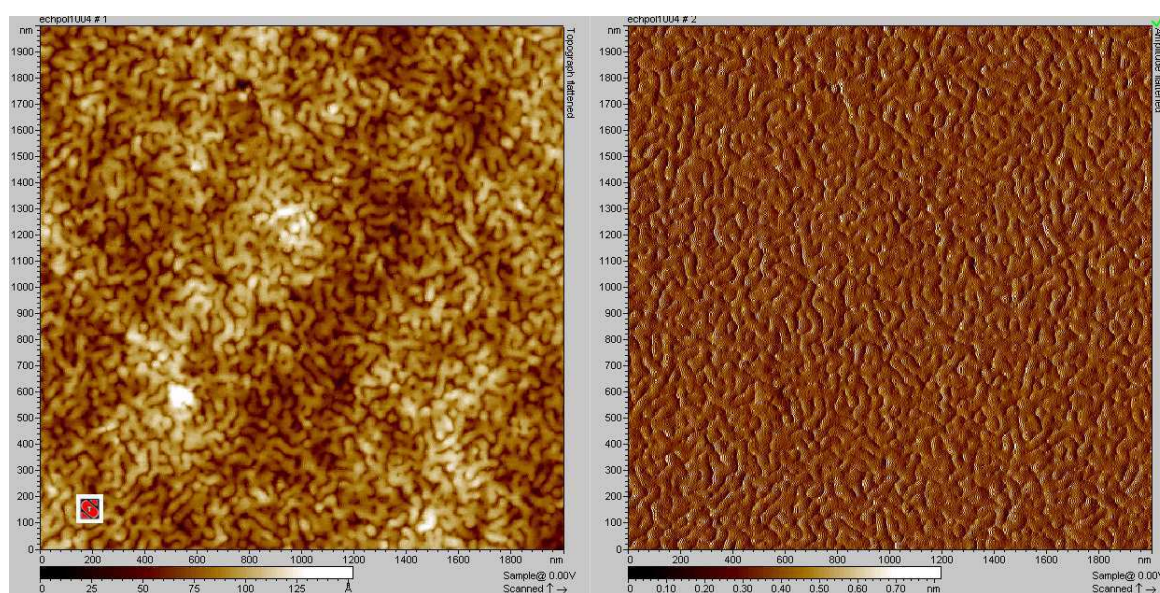


**Figure IV.3.2 :** Evolution de la T<sub>g</sub> d'un homopolymère de PS avec son degré de polymérisation

Pour les copolymères PS-*b*-PAA nous ne pouvons pas estimer la composition comme nous l'avons fait pour les copolymères PS-*b*-PtBA par la mesure des Cp du bloc PS car les deux Tg sont trop proches et de ce fait, les valeurs mesurées des Cp sont faussées par la superposition des deux transitions.

### **b) Structuration d'un film de PS-*b*-PAA**

L'observation de deux transitions vitreuses en DSC pour les copolymères PS-*b*-PAA, laisse penser qu'il y a conservation de la séparation de phase et structuration à l'état solide observées sur leurs précurseurs PS-*b*-PtBA. Pour vérifier cela, nous avons effectué une analyse d'un film de PS2-*b*-PAA1 (PS<sub>74</sub>-*b*-PAA<sub>125</sub>) par AFM à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI) de Mulhouse. Le film a été réalisé par évaporation d'une solution de polymère à 2% dans le DMSO. Les images obtenues sont visibles sur la figure IV.3.4.



**Figure IV.3.4 :** Image AFM d'un film de PS<sub>74</sub>-*b*-PAA<sub>125</sub>

Sur ces images on voit bien la présence de deux domaines (zones sombres et zones claires). Cela confirme bien les résultats obtenus en DSC qui révèlent la présence de deux Tg caractéristiques d'une forte ségrégation de phase dans les copolymères di-blocs. Les zones claires correspondent à des domaines purs en PAA tandis que les zones sombres sont des domaines de PS. On remarque que la structuration est de type lamellaire. De plus, on a pu

déterminer que les domaines de PS et de PAA ont une épaisseur d'environ 10 nm et 40 nm respectivement. Ce copolymère PS<sub>74</sub>-*b*-PAA<sub>125</sub> possède une fraction volumique en PS de 55%. Ponsinet et al. ont observé cette même structuration lamellaire par diffusion de rayon X aux petits angles sur des films de copolymères PS-*b*-PAA obtenus par modification chimique de PS-*b*-PEA<sup>52</sup>. Ces structures lamellaires ont été observées pour des copolymères ayant des fractions volumiques en PS voisines de celles de notre copolymère, c'est le cas notamment de deux copolymères PS<sub>84</sub>-*b*-PAA<sub>131</sub> et PS<sub>20</sub>-*b*-PAA<sub>27</sub> ayant des fractions volumiques en PS de 56% et 60% respectivement. Il faut noter que la structuration de ce PS<sub>74</sub>-*b*-PAA<sub>125</sub> est la même que celle envisagée précédemment pour le copolymère précurseur PS<sub>74</sub>-*b*-PtBA<sub>125</sub> par DNPA. Dans cette étude, nous avons montré que la distance entre deux objets diffusants (lamelles) était de 25 nm ce qui correspond à la distance observée en AFM entre le milieu de deux lamelles juxtaposées. De plus, cette structuration est en accord avec ce qu'on pourrait attendre en théorie grâce au diagramme de phases présenté au paragraphe précédent.

Ces structurations lamellaires de ces copolymères à base de polyélectrolytes pourraient faire d'eux de potentiels candidats pour la formation de membranes permettant une conduction protonique, membranes utilisées généralement pour les piles à combustibles. Les films constituant ce type de membranes doivent satisfaire deux critères, une perméabilité aux protons, ce qui peut être apporté par une phase riche en PAA structurée soit en cylindre soit en lamelles formant alors un chemin de conduction protonique continu, et une bonne résistance mécanique ce que la phase de PS pourrait satisfaire. Les films étant constitués de deux blocs à haute T<sub>g</sub> (supérieure à la température ambiante), ils sont néanmoins fragiles et cassants. De plus la proportion en PAA dans le copolymère est importante (> à 65%), les films se décomposent au contact de l'eau. Pour pouvoir utiliser ces copolymères comme membranes conductrices de protons, il faudrait alors trouver une formulation offrant à la fois une bonne stabilité mécanique et une bonne conduction protonique en redéfinissant la proportions du bloc hydrophile.

## **V. Conclusion**

La polymérisation radicalaire contrôlée/vivante est une technique permettant l'élaboration de copolymères di-blocs ayant des dimensions bien définies et de faibles indices de polymolécularité. Plus particulièrement, la polymérisation radicalaire contrôlée par l'intermédiaire de nitroxyle permet d'accéder à une large gamme de monomères et donc de former des copolymères ayant des propriétés antagonistes comme les copolymères amphiphiles. Nous avons choisi d'utiliser cette technique pour former une large gamme de copolymères amphiphiles polystyrène-*b*-poly(acide acrylique). Cependant au départ de ce travail de thèse, la polymérisation directe de monomère acide acrylique était considéré comme impossible. Il fallait donc passer par une étape de modification chimique d'un autre monomère tel que l'acrylate de *tertio*-butyle.

Nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse de trois macro-amorceurs de polystyrène de longueurs différentes et de faible polymolécularité. A partir des macro-amorceurs de polystyrène plusieurs blocs de poly(acrylate de *tertio*-butyle) ont été obtenus après réactivation thermique de la fonction alcoxyamine terminale. Un étude préliminaire de la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle nous a permis de démontrer le caractère contrôlée de cette polymérisation et de cerner les conditions expérimentales à utiliser lors du réamorçage pour obtenir les dimensions voulues pour le second bloc. Les copolymères ainsi élaborés se sont révélés posséder des propriétés de structuration à l'état solide et d'auto-organisation spontanée qui différent selon la composition. Cette auto-organisation spontanée a été caractérisée par DSC (deux Tg associées à chaque bloc ségrégé) et par DNPA.

La modification chimique de ces copolymères précurseurs permet de former des copolymères polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique). Ces polymères présentent eux aussi des propriétés de structuration à l'état solide (observée par AFM) qui pourraient permettre des applications intéressantes (membrane de piles à combustibles). Malheureusement, au cours de l'étape de modification chimique, la formation d'agrégats rend ces polymères insolubles dans l'eau même à faible concentration, ce qui nous a empêcher d'étudier leur auto-assemblage en milieu aqueux.

Or, dans le même temps, il a été démontré par Charleux et al. la possibilité de contrôler la polymérisation de l'acide acrylique par NMP. Nous avons donc décidé de synthétiser des copolymères amphiphiles à base d'acide acrylique par polymérisation directe. Le fait de pouvoir synthétiser directement l'acide acrylique en radicalaire contrôlée apporte aussi la possibilité de former des copolymères à gradients car le styrène et l'acide acrylique ont des rapports de réactivité différents. La synthèse de nouveaux copolymères PS-*b*-PAA et de copolymères à gradient PS-*grad*-PAA ainsi que leur caractérisation en milieux aqueux feront l'objet du chapitre suivant.

## **Références Bibliographiques**

- 1 : Turaz Z., Kratochvil P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 6, p 201, **1976**
  
- 2 : Price C., editeur: Goodman I., *Developments in block copolymers*, publications Applied Science: London, vol 1, p 39, **1982**
  
- 3 : Selb J., Gallot Y., *Developments in block copolymers*, publiacions Applied Science: London, vol 2, p 27, **1985**
  
- 4 : Riess G., Hurtrez G., Bahadur P., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2e édition; Wiley: New York, vol 2, p 324, **1985**
  
- 5 : Turaz Z., Kratochvil P., editeur: Matijevic E., *Surface and Colloid Science*, vol. 15. New York Plenum Press, p 1, chapitre 1, **1993**
  
- 6 : Szwarc M., *Carbanions, Living Polymers and electron transfer processes*, Interscience: New York, **1968**
  
- 7 : Hsieh H.L., Quirk R.P., *Anionic Polymerization, Principles and practical applications*, Marcel Dekker, New York, **1996**
  
- 8 : Matyjaszewski K., *Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and applications*, Marcel Dekker, New York, **1996**
  
- 9 : Webster O.W., *Science*, vol 251, p 887, **1991**
  
- 10 : Moad G., Solomon D.H., *The chemistry of free radical polymerization*, Oxford, Elsevier, **1995**
  
- 11 : Matyjaszewski K., Gaynor S.G., *Applied Polymer Science*, Craver C.D. and Carraher C.E., Pergamon Press, Oxford, p 929, **2000**



- 12 : Szwarc M., *Nature*, vol 178, p 1168, **1956**
- 13 : Matyjaszewski K., Müller A.H.E., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, vol 38, p 6, **1997**
- 14 : Matyjaszewski K., Lin C-H., *Makromol.Chem. Symp.*, vol 47, p 221, **1991**
- 15 : Quirk L., Lee B., *Polym. Int.*, vol 27, p 359, **1992**
- 16 : Matyjaszewski K., *J. Phys. Org. Chem.*, vol 8, p 197, **1995**
- 17 : Litvinienko G., Müller A.H.E., *Macromolecules*, vol 30, p 1253, **1997**
- 18 : Fischer H., *J. Am. Chem. Soc.*, vol 108, p 3925, **1986**
- 19 : Fischer H., *Macromolecules*, vol 30, p 5666, **1997**
- 20 : Fischer H., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol 37, p 1885, **1999**
- 21: Matyjaszewski K., *Controlled radical polymerizations*, ACS symposium series 685, Washington DC, American Chemical Society, **1998**
- 22 : Matyjaszewski K., *Controlled/living radical polymerization. Progress in ATRP, NMP and RAFT*, ACS symposium series 685, Washington DC, American Chemical Society, **2000**
- 23 : Salomon D.H., Beckwith A.L.J., Bowry V.W., O'Leary M., Moad G., Rizzardo E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol 32, p 1003, **1993**
- 24 : Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K., *Macromolecules*, vol 26, p 2987, **1997**
- 25 : Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *ACS Polym. Prepr.*, vol 38 p 729, **1997**

26 : Grimaldi, S.; Lemoigne, F.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Nicol, P.; Plechot, M.; Gnanou, Y. *WO 96/24620*, **1996**

27 : Le Mercier, C.; Gaudel, A.; Siri, D.; Tordo, P.; Marque, S.; Martschke, R.; Fischer, H. *ACS Polym. Prepr.*, vol 40, p 313, **1999**

28 : Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y.; In: Matyjaszewski, K.; Editor, *Controlled radical polymerization*, ACS Symposium Series 685, Washington, DC: American Chemical Society, p 225, **1998**

29 : Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Nicol, P.; Pierson, J.F. *ACS Polym. Prepr.*, vol 38., p 651, **1997**

30 : Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, vol 122, p 5929, **2000**

31 : Chauvin, F.; Alb, A.M.; Bertin, D.; Tordo, P.; Reed, W.F. *Macromol. Chem. Phys.*, vol 203, p 2029, **2002**

32 : Gnanou, Y.; Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J.L., *Polym. Prepr.*, vol 41, p 1352, **2000**

33 : Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y., *Macromolecules*, vol 33, p 1141, **2000**

34 : Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, vol 26, p 2083, **2001**

35 : Patten T.E., Matyjaszewski K., *Adv. Mater.*, vol 10, p 901, **1998**

36 : Odell P.G., Veregin R.P.N., Michalak L.M., Brousmiche D., Georges M.K., *Macromolecules*, vol 38, p 8453, **1995**

37 : Lacik I., Beuermann S., Buback M., *Macromolecules*, vol 34, p 6224, **2001**

38 : Ali-Mirafteb S., Chapiro A., Mankowski Z., *Eur. Polym. J.*, vol 17, p 1197, **1981**

39 : Zhong X.F., Varshney S.K., Eisenberg A., *Macromolecules*, vol 25, p 7160, **1992**

- 40 : Astafieva I., Khougaz K., Eisenberg A., *Macromolecules*, vol 28, p 7127, **1995**
- 41 : Yan X., Liu F., Li Z., Liu G., *Macromolecules*, vol 34, p 9112, **2001**
- 42 : Mengel C., Esker A.R., Meyer W.H., Wegner G., *Langmuir*, vol 18, p 6365, **2002**
- 43 : Zhang X., Xia J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, vol 33, p 2340, **2000**
- 44 : Davis K.A., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, vol 33, p 4039, **2000**
- 45 : Davis K.A., Charleux B., Matyjaszewski K., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, vol 38, p 2274 , **2000**
- 46 : Ma Q., Wooley K.L., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, vol 38, p 4805
- 47 : Mori H., Chan Seng D., Zhang M., Müller A.H.E., *Langmuir*, **2002**, vol 18, p 3682
- 48 : Mori H., Chan Seng D., Lechner H., Zhang M., Müller A.H.E., *Macromolecules*, vol 35, p 9270, **2002**
- 49 : Burguière C., Chassenieux C., Charleux B., *Polymer*, vol 44, p 509, **2003**
- 50 : Zhang M., Breiner T., Mori H., Müller A.H.E., *Polymer*, vol 44, p 1449, **2003**
- 51 : Tao G., Gong A., Lu J., Sue H-J., Bergbreiter D.E., *Macromolecules*, vol 34, p 7672, **2001**
- 52 : Bendejacq D., Ponsinet V., Joanicot M., Loo Y-L., Register R.A., *Macromolecules*, vol 35, p 6645, **2002**,
- 53 : Bendejacq D., Ponsinet V., Joanicot M., Vacher A., Airiau A., *Macromolecules*, vol 36, p 7289, **2003**
- 54 : Bendejacq D., Ponsinet V., Joanicot M., *Langmuir*, vol 21, p 1712, **2005**

55 : Le Mercier C., Acerbis S., Bertin D., Chauvin F., Gimes D., Guerret O., Lansalot M., Marque S., Le Moigne F., Fischer H., Tordo P., *Macromol. Symp.*, vol 182, p 225, **2002**

56 : Ananchenko G., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, vol 35, p 8323, **2002**

57 : Qin S-H., Qiu K-Y., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol 39, p 1450, **2001**

58 : Couvreur L., Charleux B., Guerret O., Magnet S., *Macromol. Chem. Phys.*, vol 204, p 2055, **2003**

59 : Couvreur L., Lefay C., Belleney J., Charleux B., Guerret O., Magnet S., *Macromolecules*, vol 36, p 8620, **2003**,

60 : Bates F.S., Fredrickson, *Annu. Rev. Chem.*, vol 41, p 525, **1990**

61 : Matsen M.W., Schick M., *Macromolecules*, vol 27, p 4014, **1994**

62 : Bates F.S., Schulz M.F., Khandpur A.K., Förster S., Rosedale J.H., Almdal K., Mortensen K., *Faraday Discuss*, vol 98, p 7, **1994**

63 : Matsen M.W., Bates F.S., *Macromolecules*, vol 29, p 1091, **1996**

64 : Matsen M.W., Bates F.S., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol 35, p 945, **1997**

65 : Hamley I.W., *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, **1998**

66 : Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C., Kim G., Thomas E.L., Fetters L.L., *Macromolecules*, vol 27, p 4063, **1994**



## Chapitre 2

*Auto-assemblages réversibles*

*de copolymères amphiphiles*

*sensibles au pH*



*Chapitre 2 : Auto-assemblages réversibles  
de copolymères amphiphiles sensibles au pH*

I. Introduction .....	57
I.1. Micellisation des copolymères amphiphiles .....	57
I.2. Les micelles de polyélectrolytes .....	60
I.3. Les copolymères PS- <i>b</i> -PAA .....	62
II. Synthèse des copolymères à base d'acide acrylique par NMP .....	64
II.1. Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique .....	64
II.2. Synthèse de copolymères PS- <i>b</i> -PAA .....	65
II.3. Synthèse de copolymères à gradient de composition .....	66
a) Synthèse en utilisant la MONAMS .....	66
b) Synthèses en utilisant la MAMA .....	67
III. Comportement associatif des copolymères di-blocs PS- <i>b</i> -PAA .....	75
III.1. Etude par spectroscopie de fluorescence .....	75
a) La spectroscopie de fluorescence et le pyrène .....	75
b) Effet de la longueur du bloc hydrophile .....	78
c) Effet du pH et du sel .....	80
III.2. Etude en diffusion de neutrons aux petits angles .....	83
III.3. Etude en diffusion de lumière .....	89
IV. Comportement associatif de copolymères à gradient de composition .....	94
IV.1. Micellisations stimulables .....	94
IV.2. Etude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles .....	96
IV.3. Etude par diffusion de la lumière .....	102
IV.3. Etude par Spectroscopie de fluorescence .....	109
a) Effet du pH .....	109
b) Effet du sel .....	111
IV.5. Formes des agrégats .....	112
V. Conclusion .....	114
Références Bibliographiques .....	116

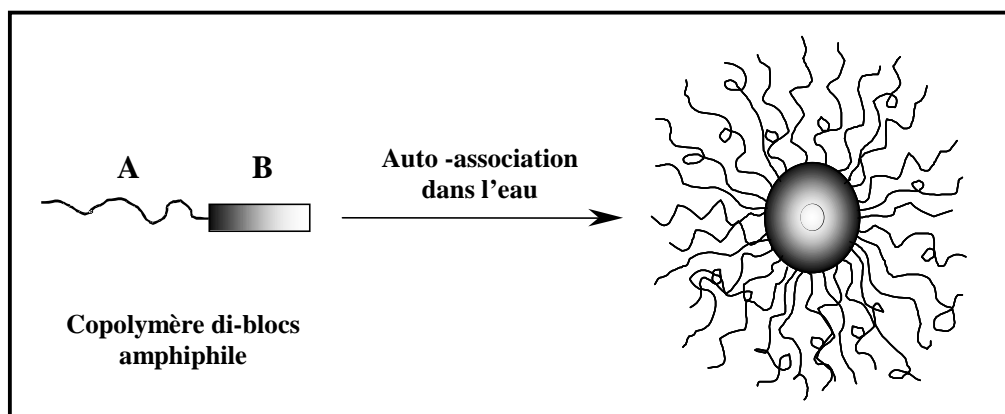




## **I. Introduction**

### **I.1. Micellisation des copolymères amphiphiles**

L'intérêt croissant porté aux copolymères di-blocs amphiphiles est dû à leur possibilité à s'agréger en solution, induite par leur structure. En effet, la présence de deux blocs antagonistes incompatibles peut sous certaines conditions mener à la formation d'agrégats<sup>1-5</sup>. L'étude de la formation et des caractéristiques de ces agrégats est d'un grand intérêt du fait du grand nombre d'applications possibles qu'ils peuvent avoir dans des domaines comme le relargage ou le transport de médicaments<sup>6</sup>. Ces études ont révélé que ce type de copolymères pouvait former des agrégats sphériques, de type micelles à la fois dans l'eau et dans les solvants organiques.



**Figure III.1** : Micellisation de copolymères di-blocs amphiphiles

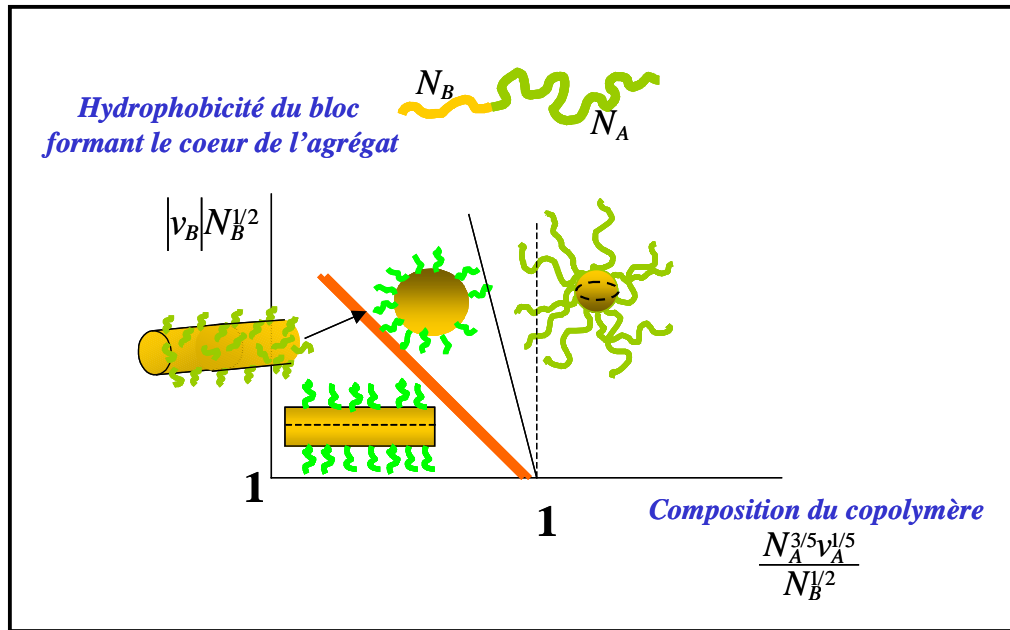
Les phénomènes de micellisation ont surtout été étudiés pour des molécules amphiphiles de faibles masses molaires (tensio-actifs ou surfactants) au delà d'une certaine concentration appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). En général, on considère qu'en dessous de cette CMC seules les molécules amphiphiles non associées (uni-mères) sont présentes en solution et à delà de cette concentration des associations (agrégations) commencent à apparaître.

Pour les copolymères amphiphiles constitués d'un bloc polaire ionique ou non et d'un bloc hydrophobe, ces deux blocs ayant des solubilités différentes, une agrégation va se

produire à partir d'une certaine concentration (CMC). L'agrégation de ce type de copolymères di-blocs est très analogue à la micellisation observée pour des solutions de surfactants. Il est bien connue qu'ils forment dans des solvants sélectifs des agrégats sphériques avec un cœur compact, constitué du bloc insoluble, entouré d'une couronne formé par le bloc soluble. Le terme de micelles est généralement attribué à ce type d'agrégats colloïdaux du fait de leur grande similarité structurale avec les micelles de surfactants.

La micellisation résulte alors d'une minimisation des contacts entre les molécules de solvant et les blocs B insolubles malgré une diminution de l'entropie résultant d'une telle agrégation. La longueur des blocs A et B<sup>7-10</sup>, la nature du solvant ainsi que l'architecture des copolymères<sup>11-13</sup> vont jouer un rôle sur la formation des agrégats et sur la CMC

De nombreuses études théoriques ont été réalisées sur les micelles formées par des copolymères di-blocs non-ioniques, c'est le cas notamment des études menées par Zhulina<sup>14-17</sup> ainsi que par Halperin<sup>18,19</sup> sur les micelles « en étoiles ». Ces micelles sphériques constitués d'un petit cœur et d'une couronne étirée sont obtenues quand le bloc soluble est beaucoup plus long que le bloc insoluble. A l'inverse il existe des micelles « crew-cut », avec un large cœur et une couronne en forme de « cheveux », formées par des copolymères asymétriques avec des blocs insolubles relativement longs. La structure et le nombre d'agrégation de micelles de copolymère à blocs en équilibre est déterminé par la balance de (i) l'énergie libre des interactions de répulsions et l'entropie de conformation d'étirement du bloc formant la couronne, (ii) l'excès d'énergie libre de l'interface eau-cœur de la micelle et (iii) l'entropie de conformation de l'extension du bloc formant le coeur. Pour les micelles en étoiles, cette dernière contribution est négligeable. L'excès d'énergie libre de l'interface eau-cœur de la micelle favorise la croissance des micelles tandis que les répulsions de la couronne joue un rôle limitant. Les contributions correspondant à l'énergie libre détermine le nombre d'agrégation et l'énergie libre par chaîne dans la micelle à l'équilibre. La dernière quantité est directement relative à la CMC. Tous les facteurs affectant ces trois forces peuvent modifier la morphologie des agrégats comme par exemple la longueur des deux blocs. La figure III.1.2 montre une diagramme de phase théorique pour des agrégats d'un copolymère di-blocs non-ionique ou ionique en présence d'un excès de sel.



**Figure III.1.2 :** Diagramme de phase d'agrégats de copolymères di-blocs

Avec A le bloc soluble et B le bloc insoluble et respectivement  $N_A$  et  $N_B$  les degrés de polymérisation des blocs A et B et  $v_A$  et  $v_B$  les seconds coefficients du Viriel de A et B

$$(v_A > 0 \text{ et } v_B < 0)$$

Sur ce diagramme, on voit que si la longueur du bloc A hydrophile est supérieure ou égale à la longueur du bloc B hydrophobe on a formation de micelle sphérique en forme d'étoile (« star-like » micelles). Quand on augmente la taille du bloc hydrophobe, on commence à former des micelles sphériques de type « crew-cut »<sup>20</sup>. Si le solvant devient meilleur pour le bloc hydrophobe, c'est à dire quand le second coefficient du Viriel  $v_B$  diminue, ou si la longueur du bloc B augmente encore, on passe de « crew-cut » micelles à des micelles en forme de bâtonnets ou cylindriques (« rod-like » micelles<sup>21,22</sup>) puis à des lamelles ou des vésicules<sup>22-24</sup>.

Pour les copolymères, la cinétique de l'équilibre d'échange entre les micelles et les uni-mères est relativement lent comparé à ce qu'on observe pour les surfactants. Cela est dû à une forte barrière d'énergie d'activation nécessaire pour expulser ou pour ajouter une ou plusieurs chaînes de l'agrégat. Cette barrière d'énergie d'activation est d'autant plus importante quand le cœur de la micelle est très hydrophobe. De plus, quand la sélectivité du solvant est vraiment forte, la micellisation s'accompagne par la formation de micelles avec des cœurs collapsés ne contenant pas de solvant<sup>25,26</sup>. C'est particulièrement le cas pour des

micelles ayant un cœur à l'état vitreux comme par exemple les micelles à cœur de polystyrène en solution aqueuse. Dans ce cas les micelles formées peuvent être considérées comme des systèmes « gelés » puisque aucun équilibre thermodynamique et cinétique n'existe entre les micelles, les uni-mères et le solvant.

## I.2. Les micelles de polyélectrolytes

La théorie des micelles dynamiques (en équilibre) formées par des copolymères di-blocs ayant un bloc hydrophobe et un bloc polyélectrolyte a été développée par Zhulina et Borisov. Nous présentons ici la théorie des micelles en étoiles (“star-like micelles”) (dans lesquelles le rayon du cœur est largement plus petit que le rayon de la couronne). Ces micelles sont formées, comme dans notre cas, par des copolymères avec un bloc polyélectrolyte dominant et un deuxième bloc hydrophobe relativement court. Remarquablement, même à des compositions symétriques les micelles de copolymères conservent leur structure en étoile à cause d'un bloc collapsé formant le cœur et une extension significative dans la couronne. En particulier, la théorie des micelles en étoiles permet de prédire la dépendance de propriétés (nombre d'agrégation, rayon du cœur et de la couronne ainsi que la CMC) mesurées expérimentalement en fonction du degré de polymérisation des deux blocs, du degré d'ionisation de la couronne de polyélectrolyte, la concentration en sel et en fonction du pH dans le cas de couronnes pH-sensibles.

Dans le cas de micelles formées par des copolymères avec un bloc polyélectrolyte, une contribution essentielle à l'énergie libre de la couronne est déterminée par les répulsions coulombiennes des monomères chargés ainsi que par l'entropie translationnelle pénalisée par la localisation des contre-ions. Il a été prouvé que pour des micelles avec des nombres d'agrégation suffisamment importants, la majorité des contre-ions est localisée à l'intérieur de la couronne du fait de fortes attractions coulombiennes par les blocs polyélectrolytes. Il en résulte qu'à faible concentration en sel le nombre d'agrégation est supposé décroître fortement en fonction de la longueur du bloc formant la couronne.

$$N_{agg} \sim (\alpha N_A)^{-3} (N_B v_B^2)^2 \quad (1)$$

avec  $\alpha$  le degré d'ionisation du bloc polyélectrolyte A, B le bloc insoluble et respectivement  $N_A$  et  $N_B$  les degrés de polymérisation des blocs A et B et  $v_A$  et  $v_B$  les seconds coefficients du Viriel de A et B.

Une augmentation de la concentration en sel entraîne un écrantage progressif des interactions électrostatiques diminuant ainsi les répulsions entre les blocs de polyélectrolytes de la couronne. Il en résulte une augmentation du nombre d'agrégation avec la concentration en sel selon la relation suivante :

$$N_{agg} \sim (\alpha N_A)^{-3/11} (N_B v_B^2)^{10/11} c_s^{6/11} \quad (2)$$

avec  $C_s$  la concentration en sel.

De plus, la CMC diminue aussi avec l'augmentation de la concentration en sel.

Pour des micelles formées par un copolymère di-blocs avec un bloc polyélectrolyte pH-sensible (c'est le cas du PAA) la structure des agrégats en équilibre peut être modulée en variant à la fois le pH et la salinité. Une propriété importante dans ce cas est la combinaison entre l'agrégation et l'ionisation du bloc de polyélectrolyte dans la couronne. L'origine de ce couplage est que le pH à l'intérieur de la couronne du polyacide est toujours inférieur au pH de la solution environnante. Cette ionisation-agrégation combinée amène des propriétés de réponses des plus inhabituelles.

Une augmentation du pH de la solution va entraîner une ionisation plus forte du bloc polyélectrolyte et un renforcement des interactions répulsives dans la couronne. Il en résulte que le nombre d'agrégation décroît soit de façon continue ou discontinue. Dans ce dernier cas, la théorie prédit des micelles plus grandes avec une couronne moins ionisée (dans une certaine gamme de pH) coexistent avec des micelles plus petites ayant des couronnes fortement ionisées.

L'addition de sel au pH supérieur au pKa, quand le polyélectrolyte est fortement ionisé entraîne le même effet que celui décrit ci-dessus. A l'opposé, dans la gamme de pH voisine du pKa, l'addition de sel a deux effets: dans un premier temps il y a ionisation des chaînes de la couronne puis dans un deuxième temps cela provoque un écrantage des interactions électrostatiques. De ce fait, la théorie prédit une variation non-monotone du nombre d'agrégation qui passe par un minimum selon la concentration en sel. De plus, l'addition

d'une faible quantité de sel peut amener une décomposition brutale de larges micelles en micelles plus petites, de façon similaire à l'effet de l'augmentation du pH de la solution.

### I.3. Les copolymères PS-*b*-PAA

Les copolymères PS-*b*-PAA sont des copolymères amphiphiles, le bloc PAA étant soluble dans l'eau et le bloc PS étant hydrophobe. En solution aqueuse, ces copolymères vont alors former des agrégats constitués d'un cœur de PS et d'une couronne de PAA. Si la longueur du bloc PS formant le cœur est similaire ou inférieure à celle du bloc PAA formant la couronne, il y a formation de micelles sphériques en étoiles constituées d'un cœur hydrophobe et d'une couronne polyélectrolyte. Eisenberg et al. ont eux étudié des copolymères PS-*b*-PAA dans lesquels la longueur du bloc PS était supérieur à la longueur du bloc PAA. Ils ont alors observé une multitude de structure de type « crew cut »<sup>20</sup>, ces structures allant des cylindres hexagonaux en forme de ver (« wormlike ») aux lamelles ainsi que des vesicules<sup>22-24</sup>. Le bloc PS est un bloc ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à la température ambiante (environ 80-100°C, voir chapitre 1). Cependant on peut considérer que la Tg du cœur de PS est plus faible que celle du bloc PS à l'état solide. Aux alentours de cette température, on a bien un équilibre entre les micelles et les uni-mères, équilibre influencé par les différents stimuli externes tels que le pH et la salinité. Cependant, à cause de cette valeur élevée de la Tg, à plus faible température et une fois la micelle formée, les cœurs de PS sont libres de tout solvant<sup>27-29</sup> et sont thermodynamiquement « gelés », la micelle devient stable et ne peut être dissociée sans passer au delà de la Tg du PS. Il n'y a donc plus d'équilibre entre les uni-mères et les micelles quand on refroidit la solution de polymères. Nous avons alors affaire à des micelles dites gelées (« frozen micelles »). Il faut noter que la contribution enthalpique, provenant des molécules de solvant et du bloc peu soluble est d'autant plus importante que le degré de polymérisation de ce bloc est grand. De ce fait, la sélectivité du solvant est forte à moins d'avoir des longueurs de blocs insolubles très faibles. Ainsi, pour des copolymères asymétriques PS-*b*-PAA, il a été montré que l'on forme des micelles sphériques gelées, sans présence de solvant dans leur cœur, pour des degrés de polymérisation du bloc de PS supérieurs à 10<sup>27-29</sup>.

Pour la préparation de nos échantillons, nous avons tenu compte du phénomène de non équilibre thermodynamique en dessous de la Tg du bloc de PS. Pour leur mise en solution, les polymères à l'état solide sont dissous dans de l'eau tri distillée en chauffant la solution à pH 9

au delà de 80°C et pendant une nuit afin de passer la Tg du bloc de PS et d'obtenir un équilibre entre les micelles et les uni-mères. La solution est ensuite refroidie lentement à température ambiante. Le pH est alors ajusté, à température ambiante, à celui voulu pour l'étude par ajout de NaOH solide ou de HCl concentré. Les dilutions sont réalisées à partir d'eau tri-distillée de même pH et de même concentration en sel. Les nouvelles solutions sont agitées plusieurs heures (> à 4 heures) avant leur caractérisation.

Les copolymères PS-*b*-PAA présentés dans le premier chapitre ne se sont pas révélés être de bons candidats pour notre étude du comportement associatif du fait de la formation d'agrégats lors de la modification chimique des unités PtBA en unité PAA. Nous avons dû trouver une nouvelle méthode de synthèse. Au même moment, Charleux et al. ont publié une méthode pour préparer des PAA par polymérisation radicalaire contrôlée par l'intermédiaire de nitroxyle. Nous avons donc décidé de préparer de nouveaux copolymères PS-*b*-PAA en utilisant la technique décrite par Charleux. De plus, la méthode de synthèse utilisée permet de préparer non seulement des copolymères di-blocs en polymérisant l'acide acrylique à partir de macro-amorceurs de PS mais aussi donne la possibilité de former des copolymères ayant des gradients de composition en PAA et PS le long de la chaîne. Ce type de polymère nous a paru pouvoir présenter des propriétés d'agrégation originales et intéressantes. Nous nous sommes donc ré-orientés sur une étude de l'agrégation en solution aqueuse de ce type de polymères. Nous présenterons dans ce deuxième chapitre la synthèse de ces copolymères à gradient ainsi que leurs propriétés en solution aqueuse que nous comparerons avec les propriétés de copolymères di-blocs. Nous montrerons dans un premier temps le caractère gelé des copolymères PS-*b*-PAA, ensuite on se focalisera sur le fait que ce caractère est modifié par l'incorporation d'unités PAA dans le bloc hydrophobe de PS (gradient de composition) et que l'agrégation de ces copolymères à gradient peut être modulée en fonction des paramètres externes tels que le pH.



## **II. Synthèse des copolymères à base d'acide acrylique par NMP**

### **II.1. Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique**

Comme expliqué dans le premier chapitre, au début de ces travaux de thèse, la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique était considérée comme impossible du fait de réactions secondaires avec les systèmes d'amorceurs utilisés ainsi que par sa très grande réactivité. Cependant au cours de ce travail, une publication a démontré la possibilité de polymériser l'acide acrylique de manière contrôlée par l'intermédiaire de nitroxyle selon certaines conditions<sup>30</sup>.

Premièrement, les polymérisations se font en voie solvant avec une concentration en monomère de 3 mol/L, au delà de laquelle des réactions exothermiques trop rapides se font, rendant le contrôle impossible. Le solvant utilisé est le 1,4-dioxane dans lequel le monomère, l'alcoxyamine, le contre radical nitroxyle ainsi que le polymère formé sont solubles. De plus ce solvant possède une faible constante de transfert. L'alcoxyamine utilisé est la MONAMS, sa température optimale de décomposition étant de 120°C toutes les polymérisations se feront à cette température. L'acide acrylique ayant une forte vitesse de propagation, il est nécessaire d'ajouter un excès de contre radical nitroxyle (SG1) pour tempérer la réaction. L'excès en contre radical permettant le meilleur contrôle possible est de 0,09 fois la concentration en amorceur.

En résumé, les conditions expérimentales permettant un contrôle de la polymérisation de l'acide acrylique sont les suivantes :

- Solvant : 1,4-dioxane
- $[AA]_0 = 3 \text{ mol/L}$
- $[SG1]/[MONAMS] = 0,09$
- Température = 120°C
- Dégazage par flux d'azote pendant environ 30 minutes

L'arrêt de la réaction de polymérisation se fait par refroidissement du milieu réactionnel. Le polymère est ensuite précipité dans l'éther à plusieurs reprises pour éliminer le

monomère résiduel puis séché sous vide dans une étuve. Ces copolymères sont analysés en RMN dans le DMSO deutéré car dans ces conditions on peut avoir un dosage quantitatif des unités acides (pas d'échange Hydrogène/Deutérium). Pour être analysé en Chromatographie d'Exclusion Stérique, les unités acide acrylique sont modifiées en unités acrylate de méthyle par action du trimethylsilyldiazométhane. Les PAA deviennent alors des poly(méthyl acrylate) organo-solubles et peuvent être passés en CES dans le THF. L'analyse en CES dans le THF nous donne alors une indication sur la polymolécularité du copolymère. Cette méthodologie est utilisée pour les copolymères PS-*b*-PAA ainsi que pour les copolymères à gradient PAA-*b*-(PAA-*grad*-PS).

## II.2. Synthèse de copolymères PS-*b*-PAA

A partir du macro-amorceur PS1 ( $M_n = 2200 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $DP_n = 17$ ,  $I_p = 1,30$ ) présenté dans le chapitre précédent, nous avons réalisé la synthèse de deux copolymères PS-*b*-PAA par réamorçage thermique de la fonction alcoxyamine en présence de monomère acide acrylique. Nous avons utilisé deux rapports monomères amorceurs différents (230 et 1620) tout en conservant des temps de réactions identiques pour obtenir deux blocs de PAA différents et ainsi deux copolymères avec des balances hydrophile/hydrophobe différentes. Nous présentons ces deux copolymères dans le tableau II.2.1.

	Temps (h)	[AA]/[PS1]	[SG1]/[PS1]	T (°C)	RMN				CES
					Mn (g/mol)	N <sub>S</sub>	N <sub>AA</sub>	%N <sub>AA</sub>	I <sub>p</sub>
<b>C1</b>	2	1620	0,09	120	88 100	17	1 200	99	1.20
<b>C2</b>	2	230	0,09	120	11 600	17	135	91	1.24

**Tableau II.2.1:** Conditions expérimentales et compositions des deux copolymères PS-*b*-PAA synthétisée par polymérisation radicalaire contrôlée directe de l'acide acrylique

On a obtenu deux copolymères ayant un bloc hydrophobe identique (17 unités PS) mais avec des blocs hydrophiles différents, l'un à 1200 unités PAA et l'autre à 135 unités PAA. Les deux copolymères ont un faible indice de polymolécularité voisin de 1.20 prouvant

que la polymérisation de l'acide acrylique dans les conditions utilisées et à partir d'un macro-amorceur de PS est bien contrôlée. L'étude des phénomènes de micellisation de ces deux copolymères par divers techniques sera par la suite présentée<sup>31</sup>. Leurs propriétés en solution aqueuse seront comparées à un deuxième type de copolymère que nous avons synthétisé, les copolymères à gradient.

### II.3. Synthèse de copolymères à gradient de composition

Un second type de copolymères à base de polystyrène et de poly(acide acrylique) a été élaboré au cours de ce travail de thèse. Ces nouveaux copolymères diffèrent des PS-*b*-PAA évoqués précédemment car ils ne sont pas constitués de deux blocs purs en unités PS et PAA. Ils consistent en un premier bloc pur de PAA et d'un deuxième bloc mixte PS-*co*-PAA résultant de la copolymérisation du styrène et de l'acide acrylique. La synthèse de ces copolymères est donc différente puisqu'elle ne fait pas intervenir de macro-amorceurs.

La synthèse se réalise de la façon suivante: on polymérise dans un premier temps l'acide acrylique en utilisant les conditions présentées dans la partie II.1 de ce chapitre, cela nous donne un premier bloc de PAA pur. Ensuite, on ajoute à un temps précis une quantité de monomère styrène qui permet une copolymérisation avec le monomère acide acrylique résiduel. On obtient ainsi un deuxième bloc mixte constitué d'unités PS et PAA, donnant un copolymère PAA-*b*-(PAA-*co*-PS).

#### a) Synthèse en utilisant la MONAMS

Nous avons réalisé un premier polymère de ce type en utilisant la MONAMS comme amorceur. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes :

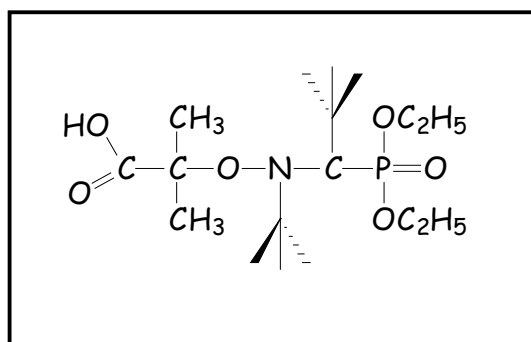
- *Polymérisation de l'acide acrylique à une concentration de 3 mol/L dans le 1,4-dioxane avec un rapport [monomère]/[MONAMS] égal à 230 et un léger excès de contre radical SG1 de 9% ([SG1]/[MONAMS]=0,09.*
- *Après deux heures de polymérisation, une conversion de 55% est obtenue (déterminée par gravimétrie), on ajoute une quantité de monomère styrène*

égale à la quantité de monomère acide acrylique résiduelle ( $[Sty]=1,35$  mol/L). La copolymérisation est maintenue pendant deux heures.

Par RMN, nous avons pu déterminer que la composition du copolymère (que nous nommerons par la suite C3) était : PAA<sub>130</sub>-*b*-( PAA<sub>55</sub>-*grad*-PS<sub>80</sub>) soit une masse molaire moyenne en nombre de 22000 g/mol. Par CES dans le THF, après méthylation des unités PAA en unité PMA, on trouve un indice de polymolécularité de 1,20 signe d'un polymère résultant d'une polymérisation contrôlée.

### b) Synthèses en utilisant la MAMA

Nous avons ensuite synthétisé d'autres copolymères de ce type à l'aide d'une nouvelle alcoxyamine, à base SG1 comme la MONAMS, développée et commercialisée par Arkema : la MAMA (figure II.3.1).



**Figure II.3.1** : Alcoxyamine appelée MAMA

La MONAMS commence à générer des radicaux de type acrylique à une température proche de 75°C. Cette alcoxyamine montre quelques limitations liées à la présence d'atomes de carbone chiraux donnant un mélange de diastéréoisomères ayant chacun sa propre température de dissociation. Cela entraîne alors des difficultés à avoir une initiation homogène et de ce fait une perte du contrôle de la polymérisation. Dans le but d'obtenir une alcoxyamine plus efficace, Arkema a développé une alcoxyamine capable de donner des radicaux de type méthacrylique et donc ne présentant plus de chiralité. Cette alcoxyamine est appelée MAMA. La température de dissociation de la MAMA en solution est de l'ordre de 35°C et permet de réaliser des polymérisations entre 45°C et 125°C, la température optimale

dépendant du monomère utilisé. A 120°C, la MAMA va se dissocier plus rapidement que la MONAMS, donnant de ce fait une concentration importante en contre-radicaux, l'effet du radical persistant s'installant alors plus vite qu'avec la MONAMS. De ce fait, nous avons décidé lors de la polymérisation de l'acide acrylique de ne pas ajouter d'excès de SG1.

Grâce à la MAMA, nous avons élaboré trois autres copolymères PAA-*b*-(PAA-*co*-PS). Nous avons voulu faire varier la longueur du premier bloc PAA pur, pour cela nous avons utilisé un rapport [AA]/[MAMA] identique pour les trois et égal à 230 mais en faisant varier le temps de polymérisation (2, 4 et 6 heures). Nous avons au bout de ce temps de polymérisation ajouté une quantité de styrène au milieu réactionnel afin d'obtenir le deuxième bloc mixte PAA-*co*-PS. La quantité de styrène ajoutée a été calculée en fonction de la quantité de monomères résiduels AA dans le milieu grâce à une cinétique préliminaire. Au final, la quantité de styrène ajoutée pour les trois copolymères équivaut à 30-40% du monomère acide acrylique encore présent.

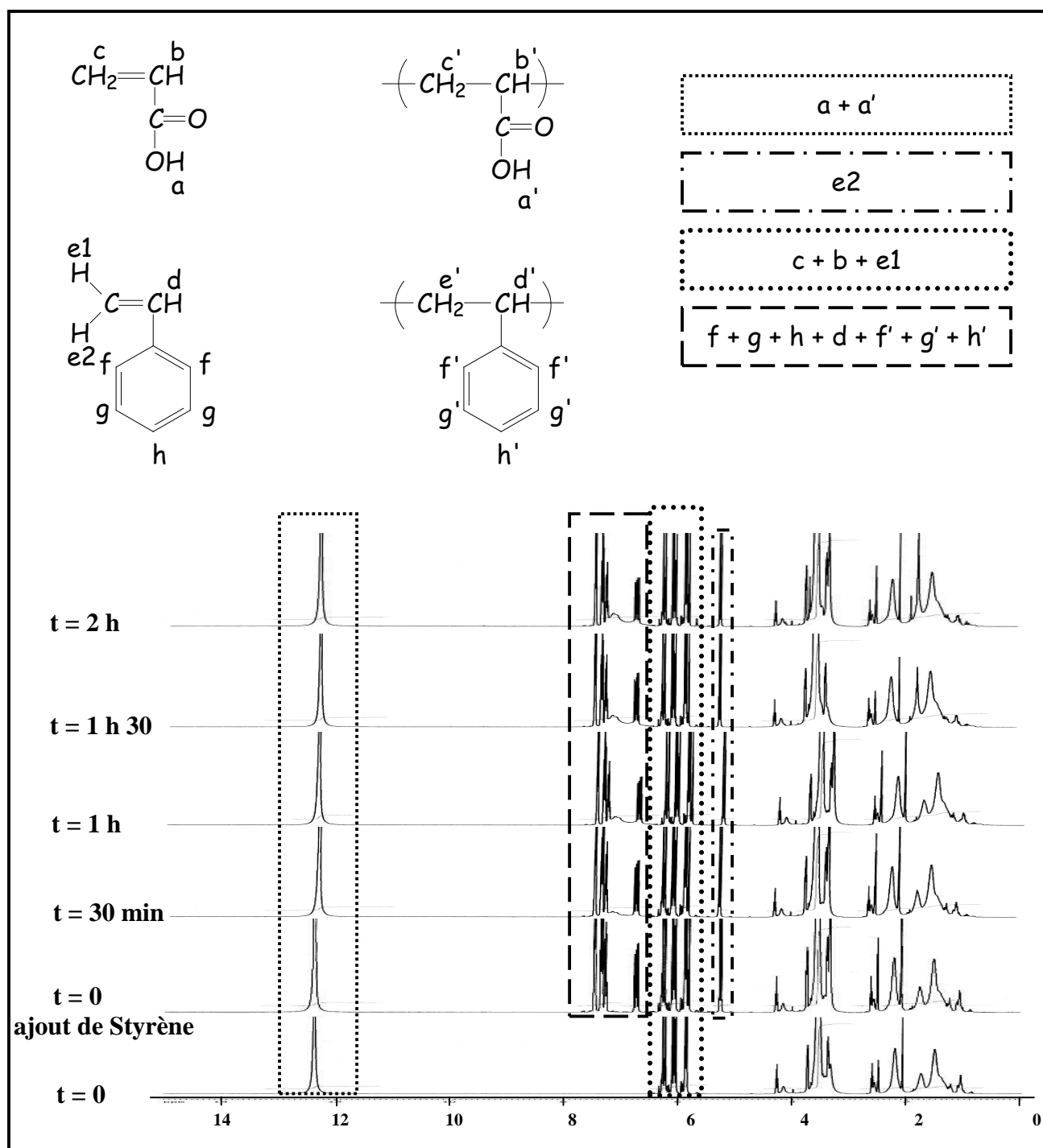
Nous avons réalisé des prélèvements au cours de la réaction. Ceux-ci ont été analysés par RMN du proton pour déterminer la composition de la chaîne de polymère au cours du temps. La figure III.3.2 montre les différents spectres RMN du proton lors de la synthèse d'un copolymère après 4 heures de polymérisation de l'acide acrylique puis deux heures de copolymérisations après ajout de styrène dans le milieu. Après 4 heures, on estime la conversion en acide acrylique et par la même le degré de polymérisation moyen du bloc de PAA. Après ajout du styrène, un second prélèvement nous permet de déterminer la quantité de styrène ajouté par rapport à la quantité de monomères acide acrylique résiduels (par la suite on considérera ce temps comme le temps  $t_0$  de la copolymérisation). Ensuite des prélèvements toutes les 30 minutes nous permettent de calculer la conversion en acide acrylique et en styrène ainsi que le nombre d'unités de chaque type à l'instant  $t$ .

#### Calcul de la composition au cours du temps :

- A  $t_0$ , avant ajout de styrène, on peut déterminer la conversion en acide acrylique : le massif composé de trois pic et situé entre 5,5 ppm et 6,5 ppm correspond aux trois protons du monomère acide acrylique. On divise l'intensité du massif par trois pour avoir la valeur d'un proton AA. A 12,3 ppm, le pic est dû à la fois aux proton acides de l'AA et du PAA. Le rapport de l'intensité d'un proton AA et de ce pic nous donne

alors le pourcentage de AA restant dans le milieu. On en déduit alors la conversion et connaissant le rapport  $[AA]_0/[MONAMS]$  et sachant que  $DP_n = Conversion * [AA]_0/[MONAMS]$ , on remonte au degré de polymérisation du bloc de PAA.

- A  $t_0$ , après ajout de styrène, on détermine la proportion des deux monomères présents dans le milieu. Le pic situé à 5,2 ppm est dû à un des protons du groupement  $CH_2$  du styrène. Le rapport de l'intensité d'un proton styrène sur la somme des valeurs des protons styrène et AA nous donne alors la proportion des deux monomères au début de la copolymérisation et le rapport  $[Styrène]_0/[MONAMS]$ .
- A  $t > t_0$  on détermine de la même façon que précédemment la conversion en AA et la proportion AA/Styrène dans le milieu. Cette fois ci, le massif situé entre 5,5 ppm et 6,5 ppm comprend un pic supplémentaire dû à la présence du 2<sup>e</sup> proton  $CH_2$  des monomères styrène. On calcule donc dans un premier temps la valeur d'un proton styrénique avec le pic à 5,2 ppm. On retranche cette valeur à l'intensité globale du massif entre 5,5 ppm et 6,5 ppm et on divise la valeur obtenue par trois pour avoir l'intensité d'un proton acide acrylique. On estime ensuite la conversion en acide acrylique de la même façon que précédemment à partir du pic à 12,3 ppm. Entre 6,7 ppm et 7,5 ppm un massif supplémentaire apparaît du fait de la formation d'unités PS. L'intensité globale dans cette zone est alors due à la présence des cinq protons benzéniques du styrène, des cinq protons benzéniques du PS et d'un proton acide acrylique. On calcule alors la valeur de l'intensité d'un proton PS en soustrayant à l'intensité totale de cette zone la valeur de cinq protons styrène et d'un proton acide acrylique puis on divise le résultat par cinq. On estime ensuite la conversion de la polymérisation des monomères styrène. A partir des conversions et des rapports monomères sur amorceur on détermine pour chaque prélèvement le nombre d'unités de chacun des deux monomères. On peut vérifier le résultat obtenu en faisant le rapport d'intensité des protons des deux types d'unités monomères pondérés par la masse molaire de l'unité.



**Figure III.3.2 :** Cinétique de copolymérisation par RMN  $^1\text{H}$  : détermination de la variation de la composition au cours du temps

Les polymères finaux sont ensuite méthylés et injectés en chromatographie d'exclusion stérique dans le THF pour connaître leur indice de polymolécularité. Le tableau II.3.1 rassemble les résultats obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et CES et montre l'évolution de la composition du bloc mixte en PS et PAA au cours du temps. Nous avons pris comme temps  $t_0$

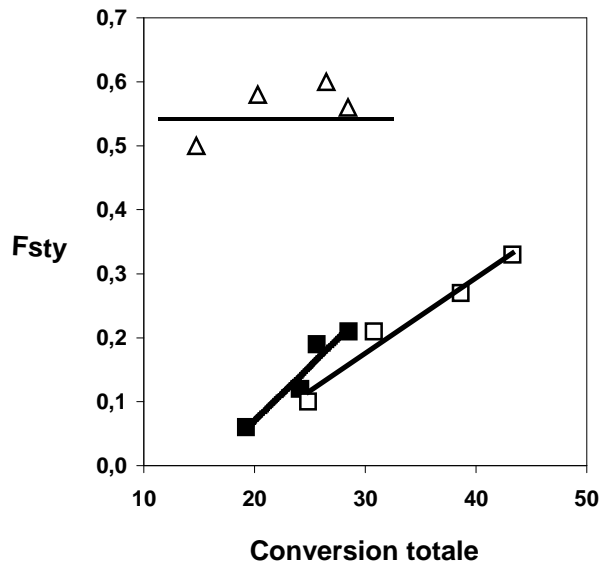
le moment où nous avons ajouté le styrène dans le milieu réactionnel, et la conversion totale correspond à la conversion des deux monomères réunis à partir de ce temps  $t_0$ . Nous avons ainsi pu calculer l'évolution du nombre d'unités monomères PS et PAA le long de la chaîne au cours du temps, de laquelle découle la fraction instantanée en styrène et en acide acrylique dans ce bloc.

		Second Bloc mixte (PS/PAA)							
		Temps (min)	Conv. Tot.	Ip (CES)	Mn (RMN) (g/mol)	$N_{sty}$	$N_{AA}$	$F_{sty}$	$F_{AA}$
C4	PAA <sub>75</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>72</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>35</sub> )	0	0	N/A	5800	0	75	0,00	1
		30	25	N/A	10400	6	56	0,10	0,9
		60	31	N/A	12000	16	60	0,21	0,79
		90	39	N/A	13500	26	69	0,27	0,73
		120	43	1,36	14600	35	72	0,33	0,67
C5	PAA <sub>106</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>37</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>10</sub> )	0	0	N/A	8000	0	106	0,00	1
		30	19	N/A	10400	2	30	0,06	0,94
		60	24	N/A	11000	5	35	0,12	0,88
		90	26	N/A	11300	8	35	0,19	0,81
		120	29	1,25	11700	10	37	0,21	0,79
C6	PAA <sub>175</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>12</sub> - <i>co</i> -PS <sub>15</sub> )	0	0	N/A	13000	0	175	0,00	1
		30	15	N/A	14200	7	7	0,50	0,5
		60	20	N/A	14700	11	8	0,58	0,42
		90	26	N/A	15300	15	10	0,60	0,4
		120	28	1,46	15400	15	12	0,56	0,44

**Tableau II.3.1 :** Cinétique et composition du bloc mixte PAA-PS déterminées par RMN  $^1H$  et Chromatographie d'Exclusion Stérique

Si on trace la fraction en styrène avec la conversion (Figure II.3.3) on remarque que pour les copolymères C4 et C5, cette fraction augmente linéairement avec la conversion, signe d'un enrichissement du second bloc en unités PS. On a apparition d'un gradient de composition le long de la chaîne. On observe une augmentation de 33% unités styréniques au bout de 2 heures contre une variation de 31% pour C5, signifiant que le gradient est plus marqué pour C4. Pour le copolymère C6 nous avons à faire à un bloc statistique puisque la variation de la fraction en styrène dans le bloc n'augmente pas avec la conversion. De plus la dernière séquence ne montre pas de variation significative de la composition au cours de dernière heure de polymérisation



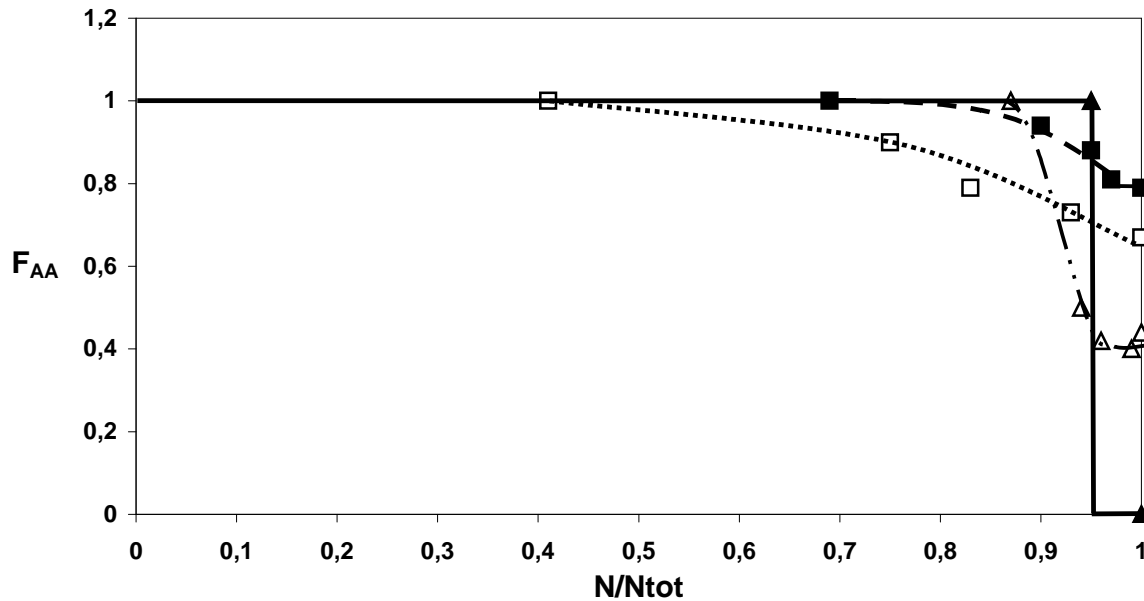


**Figure II.3.3 :** Evolution de la fraction en styrène dans le second bloc avec la conversion :

□ PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>), ■ PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>)

et △ PAA<sub>175</sub>-b-(PAA<sub>12</sub>-co-PS<sub>15</sub>)

Une autre représentation permet de visualiser de façon plus explicite le gradient de composition (figure II.3.4). Sur ce graphique, on a tracé l'évolution de la fraction en unités acide acrylique dans le copolymère le long de la chaîne. On voit qu'au début on a un bloc pur en acide acrylique dans le copolymère le long de la chaîne. On voit qu'au début on a un bloc pur en acide acrylique ( $F_{AA} = 1$ ) pour C4, C5 et C6 ainsi que pour PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub>. Puis pour les deux copolymères C4 et C5 la fraction en acide acrylique diminue progressivement. Pour le copolymère C4 la diminution de  $F_{AA}$  est plus diffuse le long de la chaîne pour atteindre au final une valeur de 0,59. Le gradient de composition est plus diffus pour ce copolymère. Le gradient de composition du copolymère C5 présente une particularité. Si le bloc amphiphile a un caractère hydrophile marqué (environ 70%), la dernière séquence (entre 60 et 120) voit sa composition augmentée de 5 unités PS pour 2 unités PAA (plateau terminal sur la figure III.3.2). Pour le copolymère C6, on a une chute brutale de la fraction en acide acrylique pour atteindre ensuite une valeur constante de 0,36. Le profil du gradient de composition de ce copolymère se rapproche de celui d'un copolymère di-blocs avec dans le deuxième segment une forte hydrophobie (65%).



**Figure II.3.4 :** Evolution de la fraction en unités acide acrylique le long de la chaîne

▲ PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub> (C2), □ PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) (C4),

■ PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>)(C5) et △ PAA<sub>175</sub>-b-(PAA<sub>12</sub>-co-PS<sub>15</sub>) (C6)

En conclusion de la partie synthèse de ce deuxième chapitre nous récapitulons les différents copolymères synthétisés :

- C1 : PAA<sub>1200</sub>-b-PS<sub>17</sub>, Mn = 88 000 g/mol, Ip = 1,20
- C2: PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub>, Mn = 11 600 g/mol, Ip = 1,25
- C3: PAA<sub>130</sub>-b-( PAA<sub>55</sub>-grad-PS<sub>80</sub>), Mn = 22 000 g/mol, Ip = 1,20
- C4 : PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>), Mn = 14 600 g/mol, Ip = 1.36
- C5 : PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>), Mn = 11 700 g/mol, Ip = 1.25
- C6 : PAA<sub>175</sub>-b-(PAA<sub>12</sub>-co-PS<sub>15</sub>), Mn = 15 400 g/mol, Ip = 1,46

Ils ont des compositions bien différentes mais sont relativement bien définis ( Ip < 1.5). De plus, les copolymères C4, C5, C6 présentent peu d'unités styréniques et celles-ci sont dans un environnement hydrophile puisque entourées d'unités acide acrylique. On peut donc se demander s'ils vont présenter des propriétés associatives et si oui comment ils vont se

comporter sous l'effet de stimuli tels que le pH et la salinité. Dans la suite de ce chapitre nous allons donc étudier le comportement associatif de ces copolymères et comparer les copolymères di-blocs et les copolymères à gradient de composition. Nous nous focaliserons surtout sur les copolymères C2, C4 et C5 qui présentent des composition similaires alors que C3 est très loin en composition et que C6 ne présente pas de réel gradient.

### **III. Comportement associatif des copolymères di-blocs PS-*b*-PAA**

Nous avons étudié le comportement en solution aqueuse des copolymères C1 (PAA<sub>1200</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>) et C2 (PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>) par diverses techniques telles que la diffusion de neutrons aux petits angles, la spectroscopie de fluorescence et la diffusion de lumière. Le but était de montrer que les agrégats formés sont bien cinétiquement gelés et de pouvoir ensuite comparer ce comportement avec celui des copolymères à gradient.

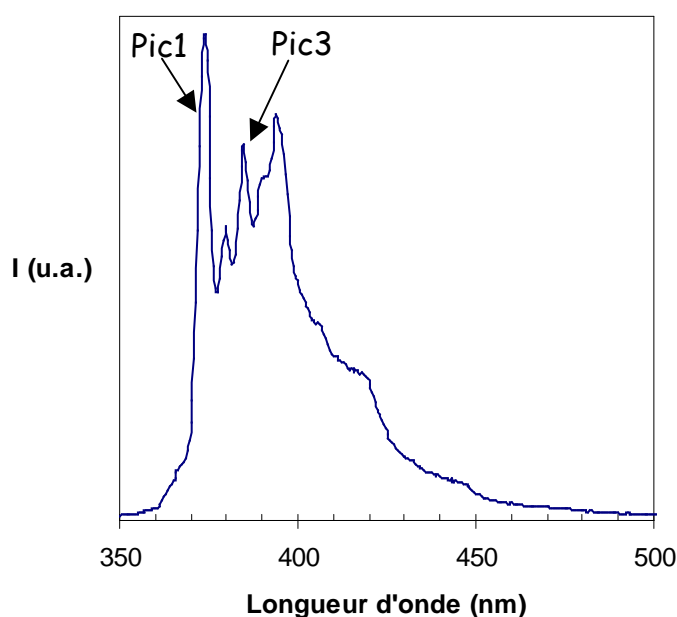
#### **III.1. Etude par spectroscopie de fluorescence**

##### **a) La spectroscopie de fluorescence et le pyrène**

Plusieurs techniques sont utilisables pour déterminer la concentration micellaire critique de solutions de tensioactifs. Elles sont basées sur la variation de propriétés physiques qui dépendent de la taille des particules ou du nombre de particules. Généralement, ces variations de propriétés s'accompagnent d'une rupture ou d'une discontinuité de leur tracé en fonction de la concentration comme la tension de surface, la tension inter faciale, la conductivité électrique, la diffusion de la lumière... Cependant, du fait que les copolymères présentent des CMC beaucoup plus faibles que les tensioactifs, ces techniques ne sont pas toujours utilisables aux concentrations envisagées comme par exemple la diffusion de lumière.

Les CMC peuvent aussi être déterminées par des changements dans le spectre caractéristique d'une sonde ajoutée dans le milieu. Cette méthode est largement utilisée pour étudier l'agrégation de copolymères amphiphiles. C'est le cas notamment de la spectroscopie de fluorescence<sup>32-38</sup>. Pour l'utiliser, on ajoute une sonde de fluorescence aux solutions de copolymères qui va donner un spectre de fluorescence différent en fonction de son environnement. La sonde choisie dans notre cas est le pyrène du fait de sa forte hydrophobie donc de sa faible solubilité dans l'eau. Il va avoir tendance à aller se loger dans le cœur des micelles quand celles ci vont commencer à apparaître. De plus, le spectre de fluorescence du pyrène dépend fortement de la polarité de son micro-environnement et va donc nous permettre de localiser le pyrène<sup>33</sup>. La figure III.1.1. montre un spectre d'émission caractéristique du pyrène composé de structures fines. Nakajima<sup>39</sup> et Kalyanasundaram<sup>40</sup> ont montré que ces fines structures vibrationnelles subissent de significatives modifications quand on passe de

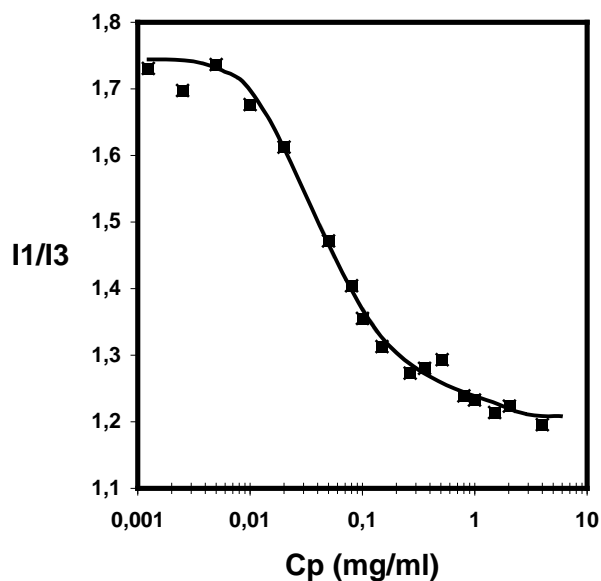
solvants non polaires à des solvants polaires ayant des moments dipolaires et des constantes diélectriques importants. Le rapport des intensités de la première et de la troisième fréquence d'émission (pic1 et pic3 sur la figure III.1.1) noté  $I1/I3$  peut être corrélé avec la polarité du solvant. Le 1<sup>er</sup> pic est dû à une transition à partir du plus bas état électronique excité, une transition symétrique interdite. L'intensité de ce type de bandes vibrationnelles interdites est, pour de faibles transitions, très dépendante de la polarité (effet Hamm) tandis que le troisième pic n'est pas dû à une transition interdite et est donc relativement insensible au solvant. De ce fait, le rapport  $I1/I3$  peut servir à mesurer la polarité du milieu<sup>40</sup> ; la valeur de  $I1/I3$  pouvant aller de 1.9 pour de l'eau à 0.95 pour des films de polystyrène.



**Figure III.1.1 :** Spectre d'émission du pyrène

Eisenberg a largement utilisé cette méthode pour déterminer les CAC apparentes de solutions aqueuses de PS-*b*-PAA<sup>41,42</sup>. Pour ces mesures en fluorescence, il prépare une solution mère de copolymères par dissolution directe du copolymère dans une solution aqueuse saturée en pyrène. Ensuite des dilutions sont effectuées à partir de cette solution « mère ». Les spectres d'émission du pyrène sont mesurés pour chacune des solutions et au final on obtient un tracé  $I1/I3$  en fonction de la concentration en polymère comme celui présenté sur la figure III.1.2. On considère qu'aux faibles concentrations il n'y a pas de micelles dans le milieu, tout le pyrène se trouve dans l'eau et on a donc un rapport  $I1/I3$  voisin de 1.8-1.7. Quand on augmente la concentration en polymère, les premières micelles vont

apparaître et le rapport I1/I3 va commencer à diminuer jusqu'à atteindre une valeur stable quand les micelles seront en équilibre avec les uni-mères.



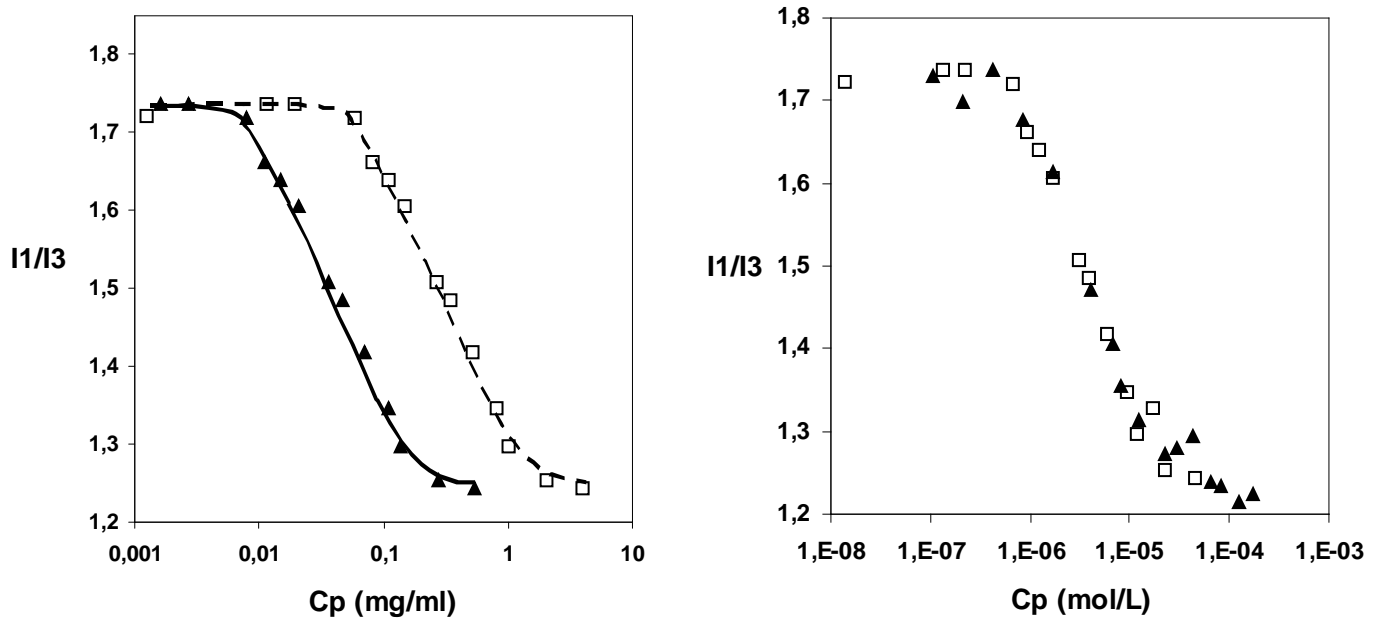
**Figure III.1.2** : Exemple de tracé de I1/I3 en fonction de la concentration en polymère

Cependant nous avons vu que les micelles formées par ces copolymères peuvent être dynamiquement gelées du fait de la présence d'un cœur de PS à l'état vitreux et de l'absence de solvant dans le cœur. On peut donc se demander si la variation de la valeur de I1/I3 du spectre d'émission du pyrène est vraiment due à une démicellisation progressive lorsque la concentration en polymère diminue ou si on ne voit pas tout simplement une partition du pyrène entre la solution et les micelles préformées. Malheureusement, aucune expérience n'a été réalisée en augmentant la concentration. Alors, la variation du I1/I3 serait due à une différence de concentration en micelles. Les micelles étant vraiment gelées, la dilution ne devrait pas entraîner de dissociation des agrégats mais plutôt leur dilution. La concentration en micelle diminue alors avec la dilution et le rapport I1/I3 augmente. Aux faibles concentrations en polymère, la concentration en micelles étant très faible, on mesure un rapport I1/I3 égal à celui du pyrène seul en solution aqueuse. De ce fait, pour ces copolymères PS-*b*-PAA, la spectroscopie de fluorescence nous informerait alors sur l'environnement dans lequel se situe le pyrène, c'est à dire la polarité du milieu. De cette façon, on considère que ces copolymères PS-*b*-PAA ne présentent pas de concentration micellaire critique. Ce type de mesure ne donne qu'une CMC apparente mais ne prouve pas l'existence d'une vraie CMC qui existerait si les micelles avaient un caractère dynamique.

Pour les manipulations en spectroscopie de fluorescence, il est nécessaire d'avoir une large gamme de concentration en polymère. Pour réaliser nos solutions, nous avons au préalable préparé une solution aqueuse saturée en pyrène, pour ce faire nous avons mis du pyrène en solution et laissé agité 48 heures. Le pyrène étant hydrophobe, seule une infime quantité va se solubiliser jusqu'à saturation de la solution ( $C \approx 10^{-7}$  mol/L). Le pH de la solution de pyrène est ajusté par ajout de HCl ou de NaOH, du NaCl est ajouté si on souhaite étudier le polymère en présence de sel. A partir de cette solution, nous préparons une solution mère de polymère suivant le protocole décrit dans la partie I.2, le pH de cette solution mère est réajusté par ajout de NaOH ou d'HCl concentré. Nous réalisons ensuite des dilutions à partir de cette solution mère et de la solution de pyrène de même pH et de même salinité. Ce protocole utilisé sera le même pour toutes nos analyses en spectroscopie de fluorescence. Toutes les mesures ont été effectuées en spectroscopie d'émission à une vitesse de balayage de  $50 \text{ nm.mn}^{-1}$  et une longueur d'excitation de 335 nm sur des solutions thermostatées à  $25^\circ\text{C}$ .

### **b) Effet de la longueur du bloc hydrophile**

Dans un premier temps nous avons voulu comparer les copolymères C1 (PAA<sub>1200</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>) et C2 (PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>) à un pH égal à 9, pH auquel le taux d'ionisation des unités d'acide acrylique est pratiquement maximal. La figure III.1.3 montre le tracé de I1/I3 en fonction de la concentration pour ces deux copolymères. On peut voir qu'on a bien une diminution de la valeur I1/I3 prouvant que l'environnement du pyrène est modifié avec la concentration. Si on compare les deux courbes, on voit que la chute de la valeur de I1/I3 intervient à une concentration plus grande pour C1 que pour C2. Le fait que I1/I3 diminue veut dire que le pyrène se trouve dans un environnement moins polaire ou moins hydrophile.



**Figure III.1.3 :** Tracé de  $I1/I3$  en fonction du log de la concentration d'une solution aqueuse de  $\square$  C1 ( $PAA_{1200}-b-PS_{17}$ ) et  $\blacktriangle$  C2( $PAA_{135}-b-PS_{17}$ ) à  $pH=9$  et sans sel

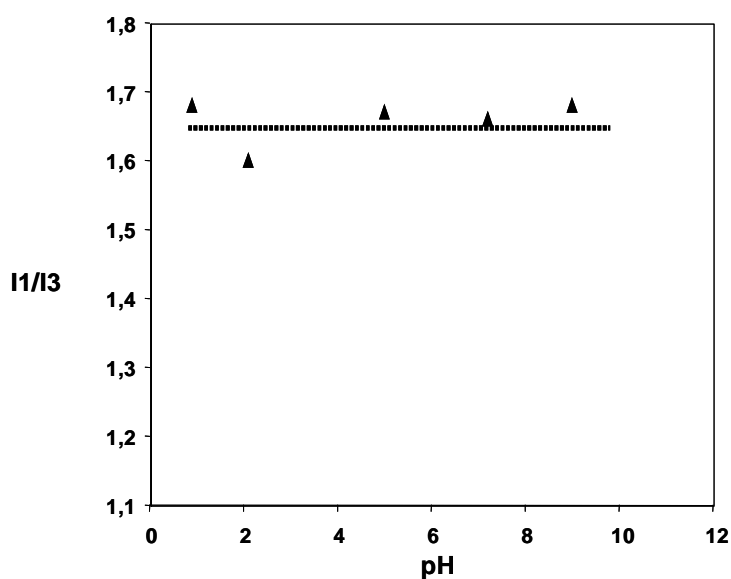
Pour vérifier s'il s'agissait vraiment d'une phénomène dû à la présence d'une CMC sur ces copolymères, nous avons tracé les valeurs de  $I1/I3$  en fonction de la concentration exprimé en mol/L cette fois-ci (figure III.1.3) . Selon cette représentation, on voit que les deux courbes sont similaires. La chute de la valeur de  $I1/I3$  intervient à la même concentration molaire pour les deux copolymères. Or si on avait réellement une CMC, on aurait des valeurs différentes puisque les deux copolymères ont une hydrophilie très différente. Cette courbe est une forte confirmation que les agrégats formés sont gelés. De ce fait on peut donc dire par spectroscopie de fluorescence nous ne mesurons pas de CMC pour ces copolymères mais bien une partition du pyrène.

Pour la suite de notre étude en fluorescence nous nous sommes limités au polymère C2 ( $PAA_{135}-b-PS_{17}$ ) qui avait des dimensions et une composition voisine des copolymères à gradient auxquels nous voulions le comparer.



### c) Effet du pH et du sel

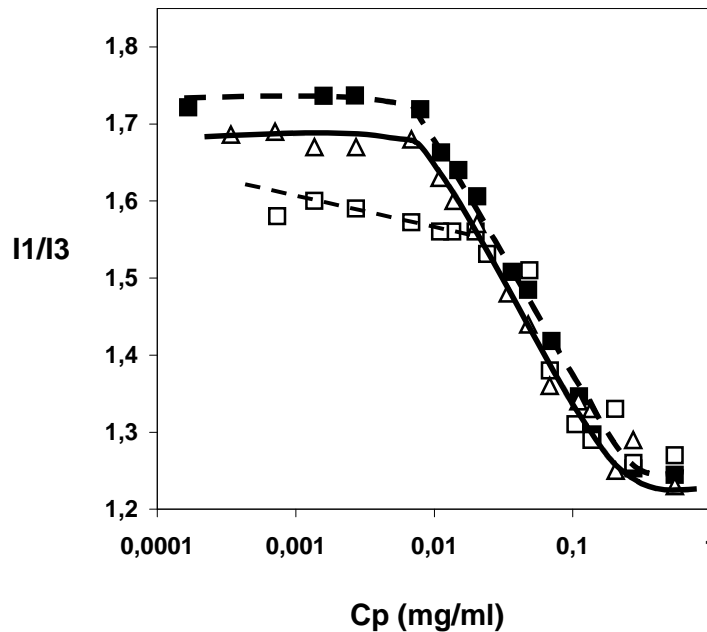
Nous avons préparé deux autres séries de solution de PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>, une série à pH 7 et une série à pH 9 mais comprenant du NaCl à la concentration de 0,5 mol/L. Les solutions à pH 9 ont été chauffées à 80°C pendant une nuit pour permettre un équilibre des micelles. Pour obtenir la solution à pH 7, nous avons ajusté le pH par ajout de HCl à température ambiante et nous avons maintenu une agitation pendant une journée. Nous avons choisi le NaCl comme sel car il amène les mêmes ions que ceux apportés lors de l'ajustement du pH avec la soude et l'acide chlorhydrique. Dans un premier temps nous avons regardé si le pH de la solution aqueuse modifiait le ratio I1/I3 du spectre d'émission du pyrène. Nous avons mesuré ce spectre d'émission à plusieurs pH et nous n'avons pas vu d'influence du pH sur les rapports des intensités des bandes 1 et 3 (figure III.1.4).



**Figure III.1.4 :** Valeur du ratio I1/I3 d'une solution saturée en pyrène en fonction du pH

Les tracés de I1/I3 en fonction de la concentration sont présentés sur la figure III.1.6. Si on compare les deux courbes obtenues à pH 9, aux faibles concentrations en polymère, on voit que la présence de 0,5 mol/L de sel a une légère influence sur l'hydrophobicité de l'environnement visible dans lequel se trouve le pyrène puisqu'en présence de sel la valeur de I1/I3 est plus faible. Pour les polyélectrolytes, l'ajout de sel de faible masse molaire décroît la

qualité du solvant et écrante les interactions électrostatiques entre les blocs de PAA chargés. Alors, on peut attendre que les micelles formées à 80°C (dans des conditions d'équilibre) aient un nombre d'agrégation plus grand, entraînant alors des domaines hydrophobes plus importants et une diminution du ratio I1/I3. Cette augmentation du nombre d'agrégation lorsqu'on ajoute du sel dans la solution a été montré de façon théorique par Zhulina et Borisov<sup>15</sup> (équation 2 de la partie I.2).



**Figure III.1.5** : Tracé de I1/I3 en fonction du log de la concentration en PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub>

■ pH= 9 sans sel, □ pH=7 sans sel et △ pH=9 avec 0,5 mol/L de NaCl

La différence du ratio I1/I3 aux faibles concentrations en polymère à pH 9 en présence et sans sel peut donc s'expliquer par des différences de tailles des domaines hydrophobes. La présence de sel va entraîner des domaines hydrophobes plus importants (nombre d'agrégation plus grand donc taille du cœur plus grand) ainsi la valeur de I1/I3 diminue. Une autre explication peut être donnée si on considère que la dilution entraîne une expulsion de quelques uni-mères de la micelle. Cette expulsion pourrait être provoqué par la présence de fortes ionisations des blocs PAA à pH 9 qui vont tirer quelques uni-mères hors de la micelle et diminuer le nombre d'agrégation. Si on ajoute du sel l'ionisation va être plus faible et donc cette expulsion sera moins importante. Selon ce modèle de micelles dynamiques, l'ajout de sel entraîne un écart des tailles des agrégats encore plus important.

Lorsqu'on augmente la concentration en polymère ce phénomène dynamique disparaît et on retrouve des valeurs de I1/I3 identiques.

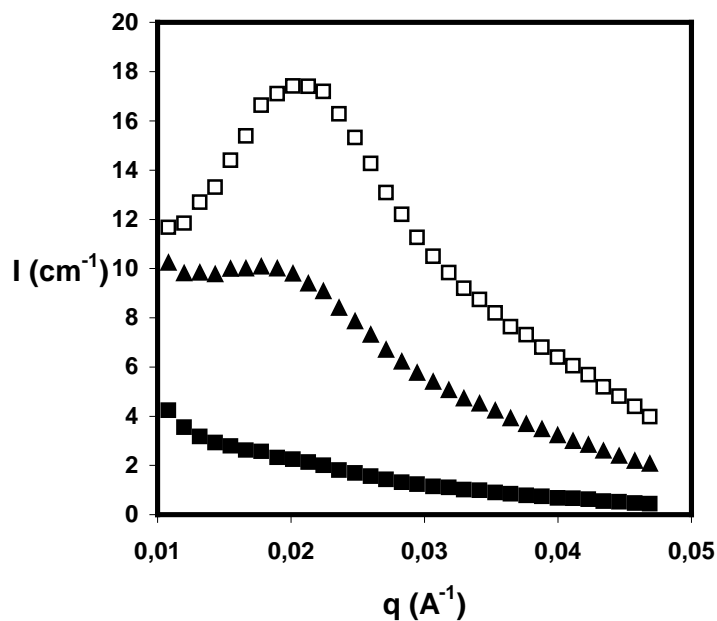
Si on compare les courbes obtenues à pH 7 sans sel et à pH 9 sans sel, on voit cette fois-ci un écart plus conséquent que précédemment. Aux faibles concentrations, la valeur de I1/I3 est beaucoup plus faible pour le pH 7. A ce pH, les unités PAA sont faiblement ionisées. On peut penser que dans ce cas, le phénomène dynamique d'expulsion d'uni-mères ne peut se produire car les répulsions électrostatiques entre les chaînes d'une micelle ne sont pas assez importantes. La seule explication ne peut donc être qu'une explication non dynamique. De plus, pour ce pH il semblerait qu'aux faibles concentrations en polymère les valeurs de I1/I3 n'atteignent pas un plateau mais continuent à augmenter quand on abaisse la concentration. Ce comportement peut nous laisser penser que l'on voit une partition du pyrène entre les micelles et la solution. De plus quand on diminue le pH à 7, les unités PAA proches du cœur deviennent plus hydrophobes et les chaînes ont alors la possibilité de solubiliser le pyrène qui se trouve alors dans un environnement légèrement hydrophobe.

Enfin, on peut voir qu'à partir d'une certaine concentration en polymère les trois courbes se rejoignent et sont alors identiques ( $I1/I3 \approx 1,25$  pour  $C_p \approx 1\text{mg/mL}$ ). L'environnement dans lequel se trouve le pyrène est identique dans les trois cas. Les agrégats formés sont donc de même nature.

En conclusion de cette étude en spectroscopie de fluorescence, on peut dire qu'aux fortes concentrations en polymère, le pH et la salinité n'ont pas d'influence sur les micelles et que les micelles formées sont bien gelées. On confirmera cela par diffusion de neutrons aux petits angles. De plus il est possible de penser que la dilution entraîne une dynamique de ces micelles et qu'il est possible d'expulser quelques uni-mères de la micelle sans réellement parler de dé-micellisation.

### III.2. Etude en diffusion de neutrons aux petits angles

Pour appréhender le comportement des micelles formées par le copolymère PS<sub>17</sub>-*b*-PAA<sub>135</sub>, nous avons réalisé la diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions de ce copolymère. Ces mesures ont été effectuées sur l'appareil PAXY du Laboratoire Léon Brillouin situé au CEA de Saclay. Dans un premier temps nous avons étudié des solutions de plusieurs concentrations allant de 10 mg/mL à 100 mg/mL. Les plus faibles concentrations donnant un signal peu intense nécessitaient un temps d'acquisition plus long (figure III.2.1). Par la suite, nous avons donc réalisé toutes nos analyses en DNPA à la concentration de 100mg/mL. Nous avons étudié les solutions de polymères dans le D<sub>2</sub>O à différents pH, le pH étant ajusté par ajout de DCl ou de NaOD.

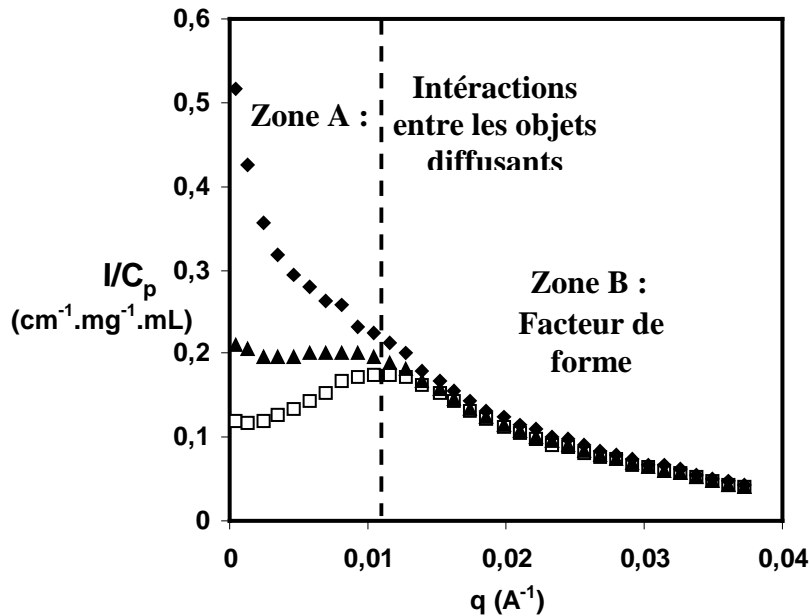


**Figure III.2.1 :** Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde  $q$  en diffusion de neutrons aux petits angles de solution de PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub> à pH 9 sans sel

■  $C_p = 10\text{mg/mL}$ , ▲  $C_p = 50\text{mg/mL}$  et □  $C_p = 100\text{mg/mL}$

On peut voir sur le spectre de diffusion de neutrons aux petits angles (figure III.2.1), la présence d'un pic. L'existence d'un tel pic sur les courbes de diffusion de neutrons aux petits

angles de solution de polymère est associé à la présence d'agrégats dans le milieu, généralement des micelles sphériques pour ce type de copolymères. En traçant l'intensité diffusée normalisée à la concentration en polymère en fonction du vecteur de diffusion  $q$ , on peut distinguer deux zones distinctes (figure II.2.2).

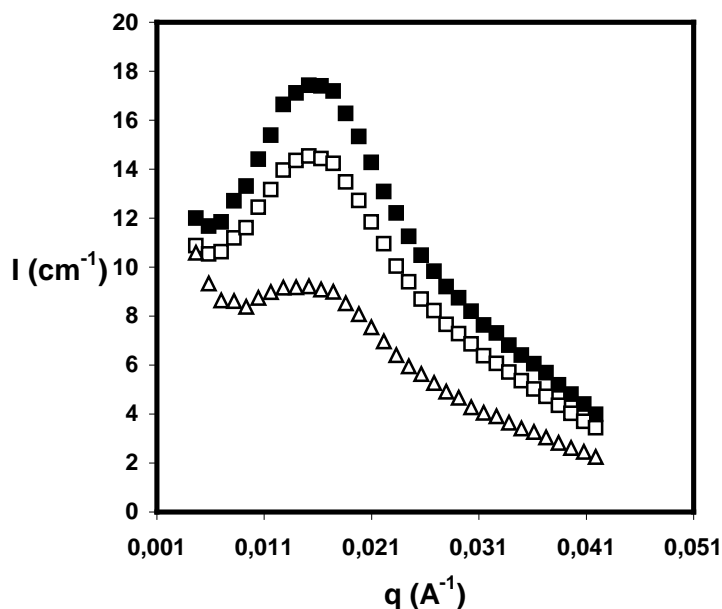


**Figure III.2.2 :** Intensité diffusée normalisée à la concentration en fonction du vecteur d'onde  $q$  en diffusion de neutrons aux petits angles de solution de PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub> (sans sel à pH 9) ♦  $C_p = 10 \text{ mg/mL}$ , ▲  $C_p = 50 \text{ mg/mL}$  et □  $C_p = 100 \text{ mg/mL}$

Aux très petites valeurs de  $q$  ( $\leq 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ ) (zone A sur la figure III.2.2) l'intensité diffusée est due aux interactions entre les micelles, l'intensité dépend alors de la concentration, plus la concentration est grande plus les interactions entre les objets diffusants sont importantes. On voit bien la présence d'un pic pour les deux concentrations les plus fortes, ce pic disparaissant pour la plus faibles concentrations. La deuxième zone (zone A sur la figure III.2.2) située pour des valeurs de  $q$  supérieure à  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ , la diffusion de neutrons rend compte du facteur de forme des objets diffusants. On peut voir que ce facteur de forme est indépendant de la concentration. Cela montre bien que la dilution à ces concentrations n'influe pas sur les micelles. Les micelles sont bien gelées. Si les micelles étaient dynamiques, on s'attendrait, au dessus de la CMC, à une faible augmentation du nombre d'agrégation en fonction de la concentration.

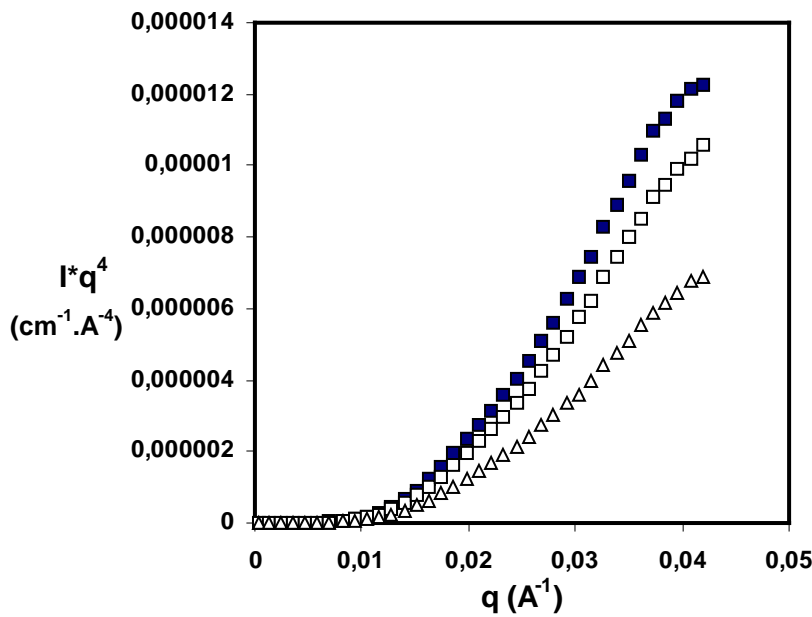
Pour vérifier ce caractère gelé vis à vis du pH, nous avons réalisé des mesures sur des solutions à la concentration de  $100 \text{ mg/mL}$  à trois pH différents ajustés à température

ambiante. Sur la figure III.2.3 nous présentons les résultats obtenus pour les trois pH (pH 4, pH 6, pH 9). Nous avons réalisé dans un premier temps la solution à pH 9 puis à partir de cette solution nous avons abaissé le pH par ajout de DCL concentré.



**Figure III.2.3 :** Diffusion de neutrons aux petits angles de solution de PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub> à 100 mg/mL (sans sel): ■ pH=9, □ pH=6 et △ pH=4

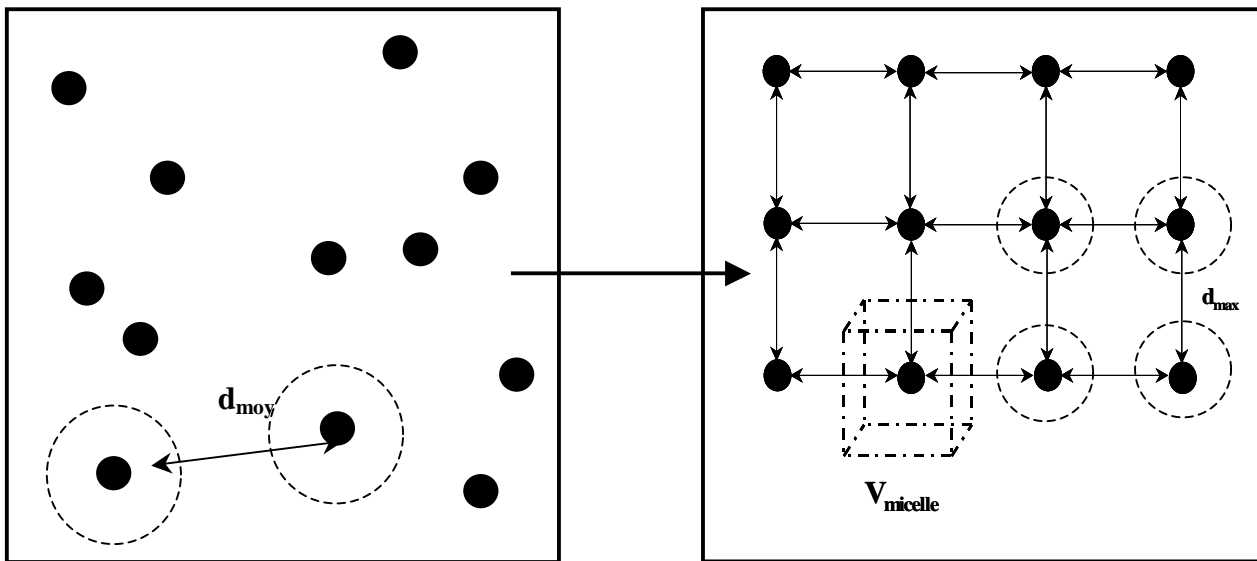
Pour ces trois pH, un seul pic de corrélation est présent avec un maximum au vecteur d'onde  $q_{\text{max}}$ . Un traitement des courbes selon le modèle de Porod peut révéler le facteur de forme en faisant apparaître des oscillations suivi d'un plateau aux grandes valeurs de  $q$ . La présence d'un tel plateau est généralement associé à la présence d'un cœur avec une interface bien défini. Nous avons traité nos résultats selon cette représentation modèle qui consiste à tracer  $I(q) \cdot q^4$  en fonction du vecteur de diffusion  $q$  (figure III.2.4).



**Figure III.2.4 :** Tracé  $I \cdot q^4$  en fonction du vecteur de diffusion  $q$  pour une solution de PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub> à 100 mg/mL (sans sel): ■ pH=9, □ pH=6 et △ pH=4

Le traitement de nos résultats selon la représentation de Porod ne met pas en évidence clairement de cœur sphérique bien défini. Cependant on peut voir que les courbes amorcent ce qui pourraient être considéré comme une oscillation. Le domaine de  $q$  de notre étude n'est donc pas suffisant pour pouvoir déterminer les facteurs de formes de nos agrégats. Nous avons donc considéré que les agrégats formés par le copolymère PS<sub>17</sub>-b-PAA<sub>135</sub> devaient être des micelles sphériques en étoiles ce qui est prédit par la théorie pour des copolymères de cette composition et ce qui a été observé expérimentalement par d'autres équipes pour des copolymères similaires. Nous nous sommes donc limités à une exploitation préliminaire qualitative plutôt qu'à une étude quantitative, notre but étant surtout de mettre en évidence des différences de comportement entre les copolymères di-blocs et les copolymères à gradient.

Sur les spectres de diffusion des solutions aux différents pH, on voit que le pic de corrélation se situe à la même valeur de  $q$ ,  $q_{\text{max}}$ . La position  $q_{\text{max}}$  du pic peut être corrélée à la distance moyenne entre deux centres adjacents d'objets diffusants. Les agrégats diffusants sont répartis aléatoirement dans la solution (schéma III.2.1).



**Schéma III.2.1** : Répartition des micelles en solution selon  
a) un ordre liquide et b) un réseau cubique

Cependant, la distance moyenne peut être calculée d'une façon approximative en considérant que les micelles sphériques sont distribuées au sommet d'un réseau cubique simple (schéma III.2.1). Ce modèle structural très simpliste est souvent adopté par commodité dans le cas de systèmes micellaires malgré quelques controverses persistantes. Il demeure cependant pratique pour la comparaison de différents systèmes micellaires ne présentant qu'un ordre dit « liquide » sans organisation à longue distance (schéma III.2.1) caractérisé par un deuxième pic de structure (comme observé sur les copolymères en masse au chapitre 1).

Selon ce modèle, la distance  $d$  peut aussi être directement corrélée avec le nombre d'agrégation en considérant que la micelle occupe le volume d'un cube de volume  $d^3$ .

- soit le volume d'une micelle :  $V_{micelle} = d^3 = (2\pi/q_{max})^3$  avec  $q_{max}$  en  $\text{\AA}^{-1}$  et  $V_{micelle}$  en  $\text{\AA}^3$
- alors la masse de la micelle égale  $M_{agg} = C_p \times V_{micelle} \times N_{av} \times 10^{-27}$  avec  $C$  la concentration en copolymère en mg/ml,  $N_{av}$  le nombre d'Avogadro et  $M_{agg}$  en g/mol
- or  $N_{agg} = M_{agg}/M_u$  avec  $M_u$  la masse molaire de l'uni-mère en g/mol déterminé par RMN  $^1H$

On a alors :

$$N_{agg} = (2\pi/q_{max})^3 * C * N_{av} * 10^{-27} / M_u \quad (3)$$



A partir de la valeur du nombre d'agrégation, il est possible d'estimer le rayon du cœur de la micelle. Ces deux grandeurs sont reliées selon la formule suivante :

$$(4\pi/3) \cdot R^3_{\text{cœur}} \cdot \rho_{\text{PS}} = N_{\text{agg}} \cdot M_{\text{PS17}} / N_{\text{av}} \quad (4)$$

Dans le tableau III.2.1 nous avons rassemblé les valeurs obtenues grâce aux relations présentées ci-dessus.

pH	$q_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	$N_{\text{ag}}$	$d \text{ (nm)}$	$R_{\text{c}} \text{ (nm)}$
9	1,58E-02	326	40	6
6	1,52E-02	365	41	6,2
4	1,52E-02	365	41	6,2

**Tableau III.2.1** : Résultats obtenus par DNPA pour des solutions de PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub> à  $C_p = 100 \text{ mg/mL}$  sans sel

On remarque sur les spectres de diffusion de neutrons que la position du pic ne varie quasiment pas quand on abaisse le pH. Cela indique que la distance entre deux centres de cœurs de micelles adjacentes ainsi que le nombre d'agrégation ne sont pas influencés par le pH. Cela confirme bien que ces micelles à cœur de PS sont gelées et qu'il n'y a pas d'équilibre uni-mères/micelles. Si on regarde les valeurs des rayons des cœurs des agrégats calculées, on voit que ses valeurs sont supérieures à la longueur d'un PS trans étiré constitué de 17 unités ( $\approx 4,25 \text{ nm}$ ). Ces valeurs sont légèrement trop grandes pour être compatibles avec des micelles totalement sphériques. On peut donc penser que l'on surestime ces valeurs ou que les agrégats ne sont pas vraiment sphérique mais plutôt oblate ou prolate. Cependant, il faut noter que Charleux et al. ont déterminé, pour des solutions de PS<sub>15</sub>-b-PAA<sub>55</sub> en présence de sel, par diffusion de la lumière des nombres d'agrégations supérieures à 300 correspondant à des rayon de cœur des micelles sphériques proches de  $6 \text{ nm}$ <sup>27</sup>. On peut noter aussi une légère diminution du nombre d'agrégation quand le pH augmente. Or récemment Jiang et al. ont observé, pour des micelles formées par des copolymères PS<sub>200</sub>-b-PAA<sub>78</sub>, qu'au delà de pH 8 et malgré un cœur de PS vitreux et des micelles considérées comme gelées, une expulsion

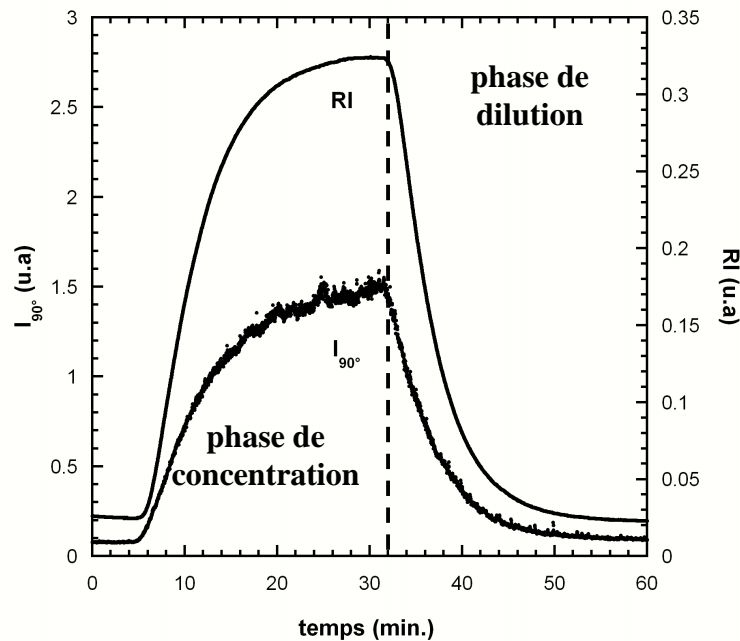
d'uni-mères pouvaient avoir lieu<sup>44</sup>. Ce phénomène avait été envisagé précédemment pour expliquer les courbes de fluorescence.

En plus du pic principal, on peut voir aux petites valeurs de  $q$  une remontée de l'intensité. Des différences notables sur ces courbes se situent au niveau de cette remontée qui est plus importante à pH 4, mais aussi au niveau de l'intensité du pic principal. Cette remontée peut être due à la présence de plus gros agrégats (« clusters »). Les différences d'intensité des pics de corrélation sont dues aux différences d'énergie des répulsions électrostatiques entre les micelles. Plus les répulsions entre micelles sont importantes, plus l'intensité diffusée est grande. A pH 4 on peut considérer que quasiment aucunes des unités PAA ne sont ionisées mais ils restent des répulsions stériques. Quand on augmente le pH, on ionise de plus en plus les chaînes de PAA et les répulsions électrostatiques inter et intra chaînes commencent à apparaître. L'intensité diffusée devient alors plus importante.

### **III.3. Etude en diffusion de lumière**

Pour déterminer les caractéristiques du copolymère C2, nous avons réalisé une étude par diffusion de lumière statique. Cette étude a été effectuée grâce à un appareil de caractérisation en continu (Automatic Continuous Mixing) présenté en annexe, mis au point par Wayne Reed<sup>45-47</sup> et développé au sein du LPCP par Bruno Grassl<sup>48-50</sup>. Cette technique consiste en la mise en série de plusieurs appareils de caractérisation, dans notre cas un appareil de diffusion de la lumière, une réfractomètre, un pH-mètre et un viscosimètre placés en sortie d'une chambre de mélange. Cette chambre de mélange nous permet de concentrer ou de diluer la solution de polymère et ainsi réaliser un ensemble de mesures importantes en une seule manipulation.

Nous avons passé le copolymère C2 (PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>) sur cet appareil dans une solution tampon de pH égal à 11 (solution de tétraborate de sodium). Dans un premier temps une phase de concentration est réalisée suivie par une phase de dilution, la figure III.3.1 montre les résultats bruts obtenus par cette technique de caractérisation en continu.



**Figure III.3.1** : Signaux bruts obtenus par ACM

Sur le viscosimètre nous n'avons pas décelé de variation des valeurs de  $\eta$  avec la concentration. Aux concentrations balayées lors de la manipulation, la viscosité d'un polymère linéaire libre, de même masse que celle du polymère étudié, devrait augmenter avec la concentration. Le fait qu'on ne voit pas de variation de cette viscosité laisse présager qu'on a bien la présence d'agrégats denses ou d'objets colloïdaux.

Les mesures faites en diffusion de la lumière statique vont nous permettre de déterminer divers paramètres structuraux tels que la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ), le rayon de giration  $R_g$  des particules diffusantes. De plus des paramètres thermodynamiques sont accessibles comme le second coefficient du Viriel  $A_2$ . Pour des solutions micellaires de copolymères di-blocs, Winnik<sup>51</sup> a utilisé l'excès d'intensité diffusée  $I_\theta$  pour une concentration donnée en polymères  $C_p$  et à un angle  $\theta$  pour déterminer la masse  $M_w$  apparente des micelles diffusantes selon la relation suivante :

$$HC_p/I_\theta = (1/M_{w,app})(1 + q^2 \langle Rg \rangle_{app}^2 / 3) + 2A_2(Cp - CMC) \quad (5)$$

Avec  $H = (4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_{av} \lambda_0^4))$ , avec  $N_{av}$  le nombre d'Avogadro,  $I_\theta = I_{mesurée} - I_{solvant}$ ,  $n$  l'indice de réfraction du solvant pur,  $q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$  et  $\lambda_0$  la longueur d'onde utilisé.

Or dans notre cas nous n'avons pas de CMC, la relation (5) devient alors :

$$HC_p/I_\theta = (1/M_{w,app})(1 + q^2 \langle Rg \rangle_{app}^2 / 3) + 2A_2 Cp \quad (6)$$

La masse molaire moyenne en poids apparente  $M_{w,app}$  est reliée à la vraie masse moyenne en poids  $M_w$  selon la relation suivante :

$$M_{w,app} (dn/dc)^2 = M_w (dn/dc)_A (dn/dc)_B + ((dn/dc)_A^2 - (dn/dc)_A (dn/dc)_B) W_A M_w^A + ((dn/dc)_B^2 - (dn/dc)_A (dn/dc)_B) W_B M_w^B \quad (7)$$

où  $M_w^A$  et  $M_w^B$  sont les masses molaires moyenne en poids des blocs A et B et sachant que pour un copolymère di-blocs l'incrément d'indice de réfraction s'exprime de cette façon :

$$(dn/dc) = W_A (dn/dc)_A + W_B (dn/dc)_B \quad (8)$$

où  $(dn/dc)$ ,  $(dn/dc)_A$ ,  $(dn/dc)_B$ ,  $W_A$  et  $W_B$  sont respectivement les incréments d'indice de réfraction du copolymère et des homopolymères A et B, et les fractions massiques de A et B dans le copolymère.

Si les micelles ont une faible polydispersité, alors on peut déterminer les nombres d'agrégaions ( $N_{agg}$ ) en première approximation on peut réarranger l'équation (2) selon cette forme :

$$M_{w,app} / N_{agg} = M_n (dn/dc)_A (dn/dc)_B + ((dn/dc)_A^2 - (dn/dc)_A (dn/dc)_B) W_A M_n^A + ((dn/dc)_B^2 - (dn/dc)_A (dn/dc)_B) W_B M_n^B \quad (9)$$

Si on considère que les  $dn/dc$  ne varient pas avec  $N_{agg}$  on peut déterminer le nombre d'agrégaion de la manière suivante :

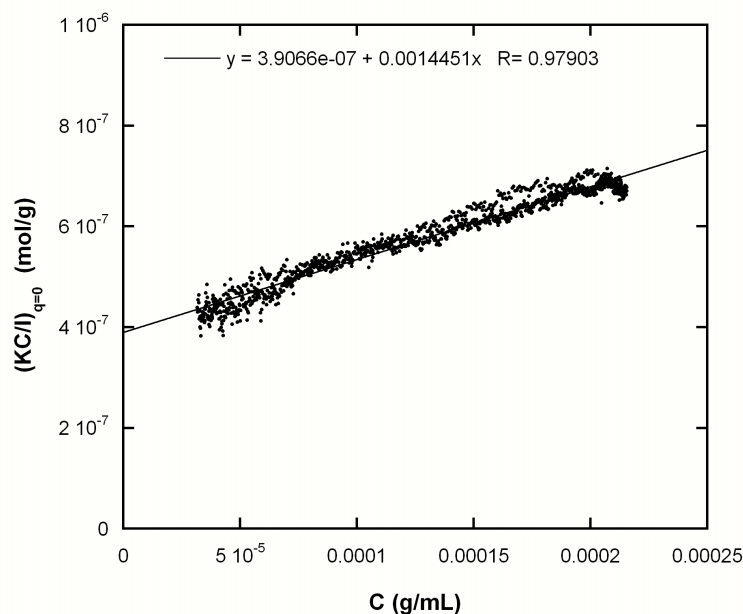
$$N_{agg} = M_{w,app}/M_{w,unimère} \quad (10)$$

On peut alors traiter les résultats selon deux méthodes:

- en tenant compte de la dépendance angulaire et en traitant selon la méthode de Zimm-Debye ce qui nous permet de déterminer  $R_g$ ,  $A_2$ ,  $M_w$  ...
- ou en ne tenant compte que de l'intensité diffusée à  $90^\circ$ . Dans ce cas on fait l'hypothèse qu'à  $90^\circ$   $qR_g \ll 1$  et la relation (2) devient

$$HC_p/I_\theta = (1/M_{w,app}) + 2A_2Cp \quad (11)$$

Pour ce copolymère, nous avons traité les résultats selon la première méthode. Ce traitement Zimm-Debye nous a permis de déterminer un rayon de giration apparent de 50 nm, taille relativement importante pour des micelles qui est en fait un  $R_g$  apparent<sup>51</sup>. En traçant la valeur du  $KC/I$  à angle nul en fonction de la concentration et en extrapolant à concentration nulle, on peut estimer la masse molaire apparente des objets diffusants. Ainsi nous avons trouvé une masse molaire moyenne en poids apparente de 2 600 000 g/mol (figure III.3.2).



**Figure III.3.2** : Traitement Zimm-Debye

Si on divise cette masse molaire apparente par la masse molaire moyenne en poids de l'uni-mère, qui est de 14 500 g/mol (masse déterminée à l'aide du Mn calculé par RMN du proton et de l'indice de polymolécularité obtenu par CES dans le THF), on peut estimer le nombre d'agrégation de ces micelles. On obtient alors un  $N_{agg}$  de 180. Ce  $N_{agg}$  obtenu est deux fois plus petit que ceux obtenus pour de plus faibles pH en diffusion de neutrons, ce qui laisse penser qu'en diffusion de neutrons la valeur de  $N_{agg}$  est surestimé. Cependant, cette valeur du  $N_{agg}$  correspond à un rayon de cœur de 4,9 nm si on considère une micelle sphérique. Cette valeur est encore trop grande par rapport à la longueur d'un PS identique à celui formant le cœur et se trouvant dans une conformation totalement étiré. Or, en diffusion de la lumière, on peut considérer que l'on sous-estime ces valeurs car les interactions électrostatiques ont tendance à diminuer l'intensité diffusée. Donc, même en sous estimant la valeur, cette valeur reste trop grande pour un modèle de micelle sphérique. On peut donc penser que ces agrégats ne sont pas totalement sphériques mais légèrement oblates ou prolates

Il faut noter que l'appareil à une sensibilité de détection allant jusqu'à des concentrations en polymères de  $10^{-3}$  mg/mL et que dans cette zone de concentration nous n'avons pas vu de chute de l'intensité diffusée. On peut donc penser que même à ces faibles concentrations nous avons toujours la présence d'agrégats et que nous n'avons pas de concentration micellaire critique. Or en spectroscopie de fluorescence, nous avons observé une rupture de pente de la valeur de  $I_2/I_3$  pour une concentration 0,1 mg/mL. Cette rupture de pente est généralement associée à une concentration micellaire critique, dans notre cas il semble donc bien vrai que par cette technique nous ne mesurons pas une CMC mais bien une partition du pyréne entre le solvant et les micelles.

Nous rassemblons les valeurs déterminées par diffusion de lumière pour PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub> dans le tableau III.3.1.

	Diffusion de la Lumière				SANS		
	A2	Rg (nm)	Mw <sub>app</sub> (g/mol)	N <sub>agg</sub> pH=11	N <sub>agg</sub> pH=9	N <sub>agg</sub> pH=6	N <sub>agg</sub> pH=4
PAA <sub>135</sub> - <i>b</i> -PS <sub>17</sub>	7,2.10 <sup>-4</sup>	50	2,6.10 <sup>6</sup>	180	326	365	365

**Tableau III.3.1** : Résultats obtenus par diffusion de lumière et diffusion de neutrons aux petits angles pour PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>

## **IV. Comportement associatif de copolymères à gradient de composition**

Les micelles formées en solution aqueuse par les polymères PS-*b*-PAA, ce sont révélées comme étant thermodynamiquement « gelées ». Nous pensions que le fait d'incorporer des unités hydrophiles de type polyélectrolytes dans le bloc de PS formant le cœur de ces micelles pouvait avoir une influence sur le comportement associatif et que nous pouvions obtenir une association stimulable ou modulable par le pH ou par la présence de sel.

### **IV.1. Micellisations stimulables**

La synthèse et l'étude en solution aqueuse de nouveaux copolymères stimulables font l'objet d'un nombre croissant de recherches de part leur potentiel important, notamment dans les domaines pharmaceutique et environnemental, par leur capacité à capter puis libérer des molécules sous l'influence de stimuli mais aussi par leur propriété à « mimer » la nature (biomimétique).

De nombreux systèmes sensibles à divers stimuli tels que la température, le pH et la force ionique, sont décrits dans la littérature. Généralement, ces systèmes sont des copolymères où l'un des bloc est hydrophile quelques soient les conditions du milieu alors que l'hydrophilie et l'hydrophobie du second bloc sont modulables (dit « smart »)<sup>52</sup>. Alors, le copolymère peut être dissout dans l'eau sous certaines conditions (température, pH) où les deux blocs sont hydrophiles. Une modification du milieu (hausse de la température, variation du pH....) entraîne un changement de phase du bloc « smart » et une auto association en micelles. Les stimuli peuvent avoir un effet sur la couronne de la micelle, c'est le cas classique des couronnes formés par un polyélectrolyte qui en fonction de leur ionisation, variant selon le pH et la salinité, se retrouvent plus ou moins étirées. De la même façon ces stimuli peuvent aussi avoir un effet sur le cœur. Dans notre cas, le cœur et la couronne sont potentiellement stimulables par le pH et la présence de sel.

La majorité des copolymères étudiés présentant un caractère stimulable par le pH sont à base de séquence de poly(oxyethylene). Par exemple Webber et al. ont montré la dépendance au pH de la micellisation de copolymères d'oxyethylene et de 2-vinylpyridine<sup>53</sup>.

A pH acide, ces copolymères existent en solution aqueuse sous forme d'uni-mères alors qu'aux pH basiques ils forment des micelles. Fréchet et al. ont aussi synthétisé des copolymères, à base de POE et de polyester dendritique, qui présentent le même type de micellisation avec le pH<sup>54</sup>. Quand le pH diminue, les groupements acétal labiles formant le cœur de la micelle sont hydrolysés et la micelle se dissocie.

Un effet inverse du pH sur la micellisation de certains copolymères a été montré par Mc Cormick et al.. Ils ont décrit plusieurs copolymères ayant une micellisation réversible induite par le pH comme les copolymères de 4-vinylbenzoate de sodium et de 4-styrènesulfonate de sodium<sup>55</sup> ainsi que les copolymères de 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonate et de 3-acrylamido-3methylpropanebutanoate<sup>56</sup>. Ces copolymères sont solubles à pH basique et micellent à des pH faibles. La sensibilité au pH de ces différents systèmes est due à la protonation sélective des groupement carboxyliques. Des propriétés similaires pourraient être obtenues avec des fonctions amines.

Une sensibilité à la fois au pH et à la température permet d'obtenir une inversion entre le cœur et la couronne de la micelle en fonction de ces deux paramètres. De telles micelles ont été décrites comme schizophréniques par Armes<sup>57-59</sup>. Les copolymères les plus étudiés présentant de telles caractéristiques sont des copolymères à base de poly(N-isopropylacrylamide) (PNiPAAm). Le PNiPAAm a une LCST de 32°C dans l'eau, il présente donc une transition de phase à cette température. Müller et al. ont préparé des copolymères PNiPAAm-*b*-PAA par RAFT<sup>60</sup>. A pH supérieur à 4 et à une température supérieure à la LCST, ce copolymère va former une micelle avec un cœur de PNiPAAm et une couronne de PAA. Cette micelle sera inversée à un pH en dessous de 4 et une température inférieure à 32°C. Une autre famille de copolymères permet d'obtenir des micelles schizophréniques, ce sont les copolymères zwitterioniques constitués d'un bloc acide faible et d'un bloc base faible. Généralement, ces copolymères sont synthétisés à partir d'amines tertiaires méthacryliques formant le bloc basique faible, des fonctions carboxyliques formants le bloc acide faible. Armes et al. ont préparé de tels copolymères en polymérisant le 2-hydroxyethyl méthacrylate avec des amines tertiaires méthacryliques, copolymères qui sont ensuite traités par de l'anhydride succinique pour donner des copolymères zwitterioniques<sup>58</sup>. Tan et al. ont aussi préparé des copolymères zwitterioniques donnant des micelles schizophréniques<sup>61</sup>. Leurs copolymères sont composés de poly(acide methacrylique) (PMAA) et de poly(2-

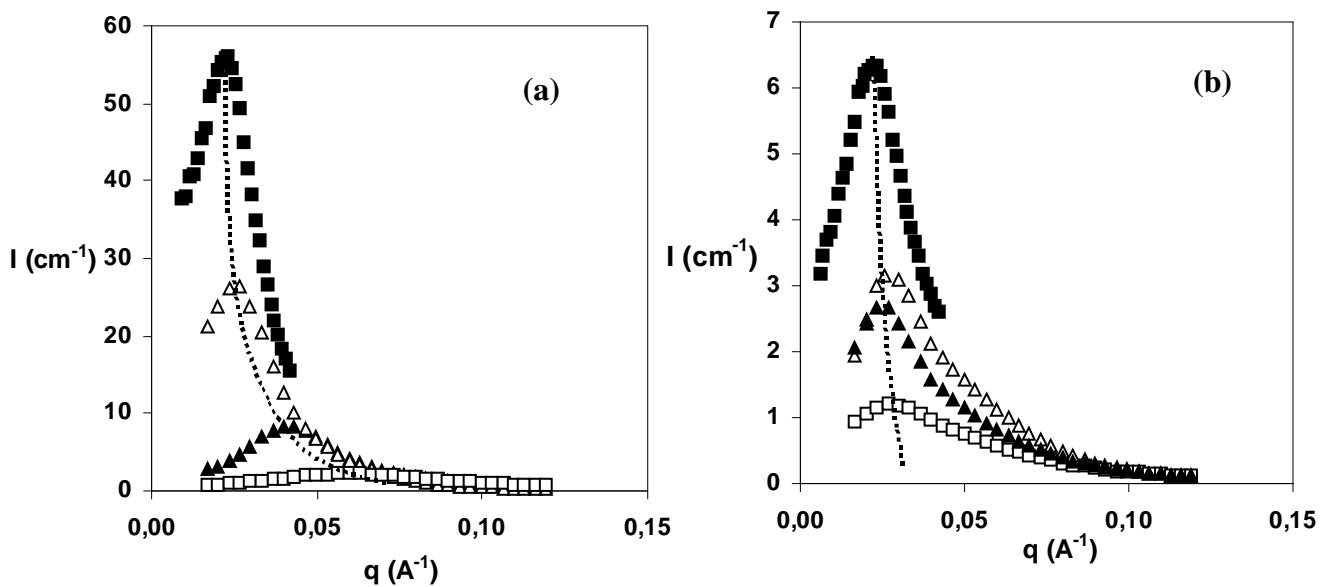


(diethylamino)ethylmethacrylate) (DEAEMA). A pH acide, ils donnent des micelles à cœur de MAA et couronne de DEAEMA et à pH basique la micelle est inversée.

Dans la suite de ce chapitre nous montrerons pour la première fois la sensibilité de l'agrégation des copolymères à gradient à base PS et de PAA vis à vis du pH et de la salinité.

## IV.2. Etude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles sur les copolymères C4 PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) et C5 PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>) à différents pH dans les mêmes conditions que celles utilisées pour C2 (PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub>) (concentration en polymères de 100 mg/mL). Les courbes intensités diffusées en fonction du vecteur d'onde  $q$  sont présentées sur la Figure IV.2.1.



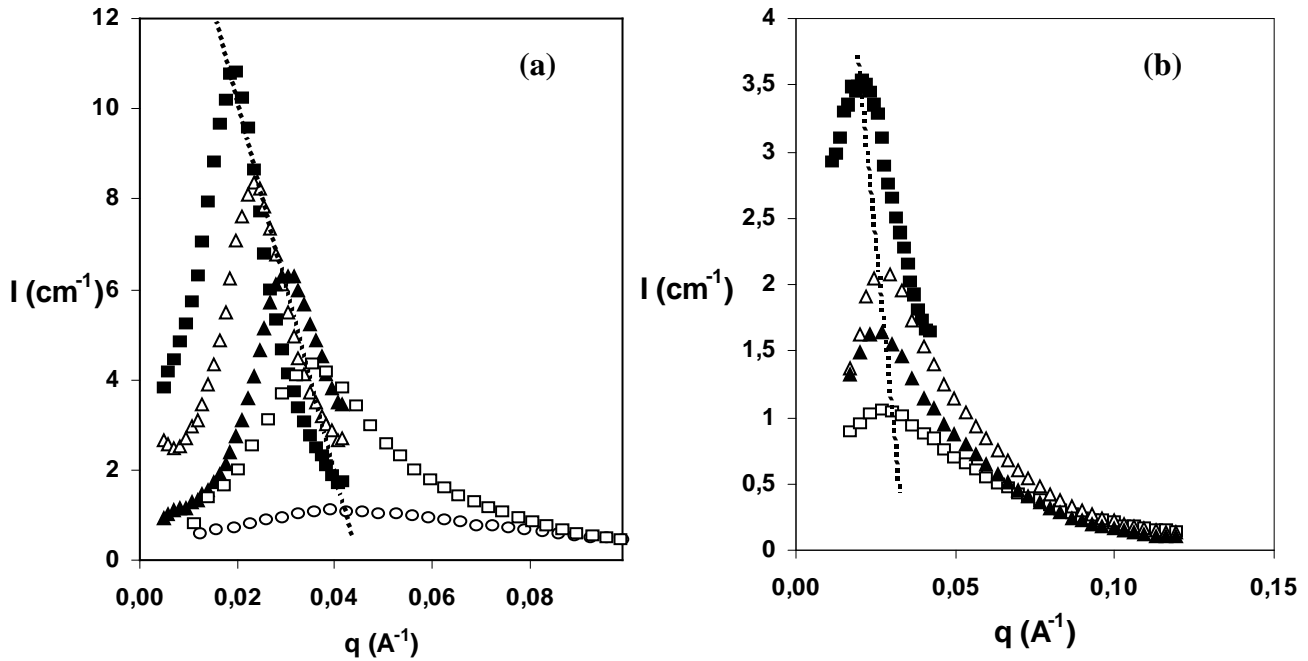
**Figure IV.2.1** : Diffusion de neutrons aux petits angles de solutions de  
 a) PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) et b) PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>)  
 (sans sel) à  $C_p=100\text{mg/mL}$  : ■ pH=3,5, △ pH=4,5, ▲ pH=5,5 et □ pH=7

Pour les deux copolymères on observe bien des pics de corrélation, preuve qu'il y a bien présence d'agréations. La forme des pics obtenus est similaire à celle des pics observés pour PAA<sub>135</sub>-b-PS<sub>17</sub>, on peut donc supposer que les agrégats sont des micelles de formes sphériques. Pour le copolymère PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) (figure IV.3.1.a) on voit que le

pic diminue en intensité et se déplace vers les grandes valeurs de  $q$  quand on augmente le pH. Ce phénomène est aussi observé pour  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$  (figure IV.3.1.b)) mais de manière moins prononcée. Ce résultat est totalement différent de ce qu'on avait observé pour le copolymère  $PAA_{135}\text{-}b\text{-}PS_{17}$  pour lequel on ne voyait pas de modification de la position du pic avec le pH, phénomène qui confirmait la formation de micelles gelées. De plus on peut voir une autre différence, pour les copolymères  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-}grad\text{-}PS_{35})$  et  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$ . Les intensités diffusées sont plus fortes pour les faibles pH alors que pour le copolymère  $PAA_{135}\text{-}b\text{-}PS_{17}$  l'intensité diminuait avec le pH.

On peut penser que pour ces deux nouveaux copolymères, la présence d'unités PAA dans le bloc hydrophobe affecte la force de l'association en fonction du pH. Quand on augmente le pH, ces unités vont s'ioniser et des répulsions électrostatiques vont apparaître au niveau du cœur de la micelle. Ces répulsions vont s'opposer aux attractions hydrophobes jusqu'à un certain pH où elles vont l'emporter et il va y avoir dissociation de la micelle. Les micelles ne sont plus alors dynamiquement « gelées ».

Le fait que ce phénomène soit moins marqué pour  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$  pourrait s'expliquer par le fait que le gradient de composition de ce copolymère est moins marqué que celui de  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-}grad\text{-}PS_{35})$  ou par une différence de composition dans le cœur. Pour vérifier ces deux hypothèses, on a passé dans les mêmes conditions le copolymère  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$  qui possède une structure de gradient et le copolymère  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$  qui ne s'est pas révélé posséder de gradient. La figure IV.2.2 montrent les résultats obtenus pour ces deux autres copolymères.



**Figure IV.2.2 :** Diffusion de neutrons aux petits angles de solutions de

a)  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$  et b)  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$

(sans sel) à  $C_p=100\text{mg/mL}$  : ■ pH=3,5, △ pH=4,5, ▲ pH=5,5, □ pH=7 et ○ pH=9

Pour le copolymère  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$  on retrouve une très légère variation de la position du pic de corrélation avec le pH alors que pour  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$  cela est beaucoup plus marqué. Les blocs hydrophobes des copolymères PS  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$  et  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$  sont majoritairement constitués de PS contrairement à  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-}grad\text{-}PS_{35})$  et  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$ , malgré cela les comportements sont différents. La différence de comportement semble plutôt provenir de la nature du gradient puisque pour  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$ , qui présente bien un gradient de composition dans le bloc hydrophobe, la variation de la position du pic est très marquée alors que pour  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$ , qui ne présente pas de gradient, il y a une faible modification de la position du pic. Pour vérifier cela il faudrait synthétiser de nouveaux copolymères avec des compositions identiques en PS et PAA mais ayant des gradients différents ou à l'inverse des gradients de compositions identiques mais avec des dimensions différentes.

En considérant qu'on a bien des micelles sphériques mono disperses, ce que l'on montrera par la suite grâce à de l'imagerie par cryo-TEM, on a calculé les nombres d'agrégation de ces micelles en procédant de la même façon que pour PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>. On utilise la relation suivante :

$$N_{\text{agg}} = (2\pi/q_{\text{max}})^3 * C * N_{\text{av}} * 10^{-27} / M_{\text{u}}$$

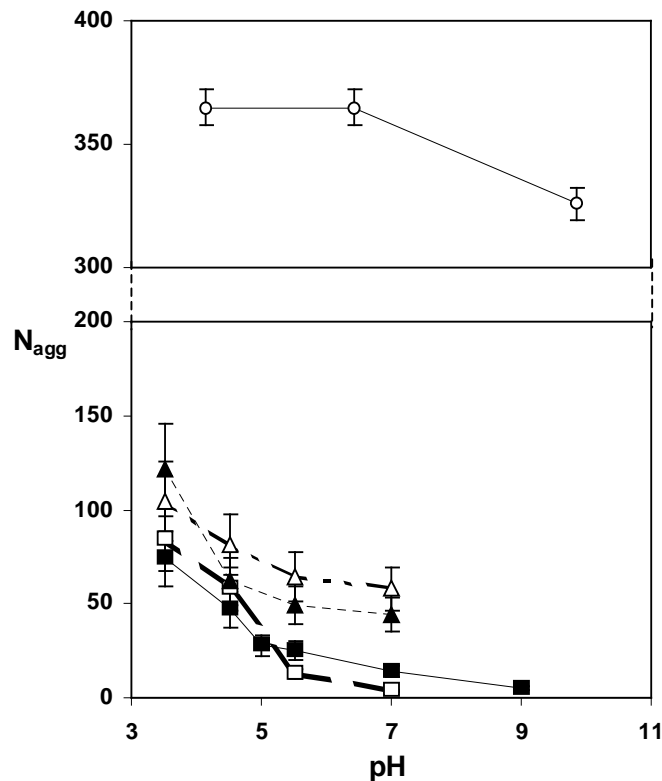
Ainsi nous avons estimé les nombres d'agrégation des copolymères de C3, C4, C5 et C6 ainsi que la distance entre deux cœurs d'agrégats adjacents par la relation  $d = 2\pi/q_{\text{max}}$ . Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.2.1.

		pH	$q_{\text{max}}(\text{Å}^{-1})$	$N_{\text{agg}}$	$d$ (nm)
C3	PAA <sub>130</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>55</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>80</sub> )	9	0,05	5	13
		7	0,0362	14	17
		5,5	0,0301	25	21
		5	0,029	28	22
		4,5	0,0243	47	26
		3,5	0,0209	74	30
C4	PAA <sub>75</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>72</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>35</sub> )	7	0,066	4	10
		5,5	0,043	13	15
		4,5	0,026	58	24
		3,5	0,023	84	27
C5	PAA <sub>106</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>37</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>10</sub> )	7	0,028	58	22
		5,5	0,027	65	23
		4,5	0,025	81	25
		3,5	0,023	105	27
C6	PAA <sub>175</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>12</sub> - <i>co</i> -PS <sub>15</sub> )	7	0,028	44	22
		5,5	0,027	49	23
		4,5	0,025	62	25
		3,5	0,02	121	31

**Tableau IV.2.1** : Résultats obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles

On remarque que le nombre d'agrégation des micelles augmente de manière importante quand le pH diminue contrairement à ce qu'on a observé pour le copolymère PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub>. En traçant l'évolution de  $N_{\text{agg}}$  avec le pH (figure IV.2.3), on peut s'apercevoir qu'il y a un saut dans l'évolution de ce nombre d'agrégation pour des pH compris entre 5 et

5,5. Cette valeur de 5-5,5 est proche du pKa des unités PAA et c'est à partir de ces pH qu'on commence à ioniser les unités PAA. A ce pH il semblerait donc que les interactions commencent à devenir plus importantes que les répulsions électrostatiques et que l'ont forment donc des micelles plus grosses.



**Figure IV.2.3** : Evolution du nombre d'agrégation et de la distance inter micellaire en fonction du pH pour des solutions sans sel à  $C_p = 100 \text{ mg/mL}$  :

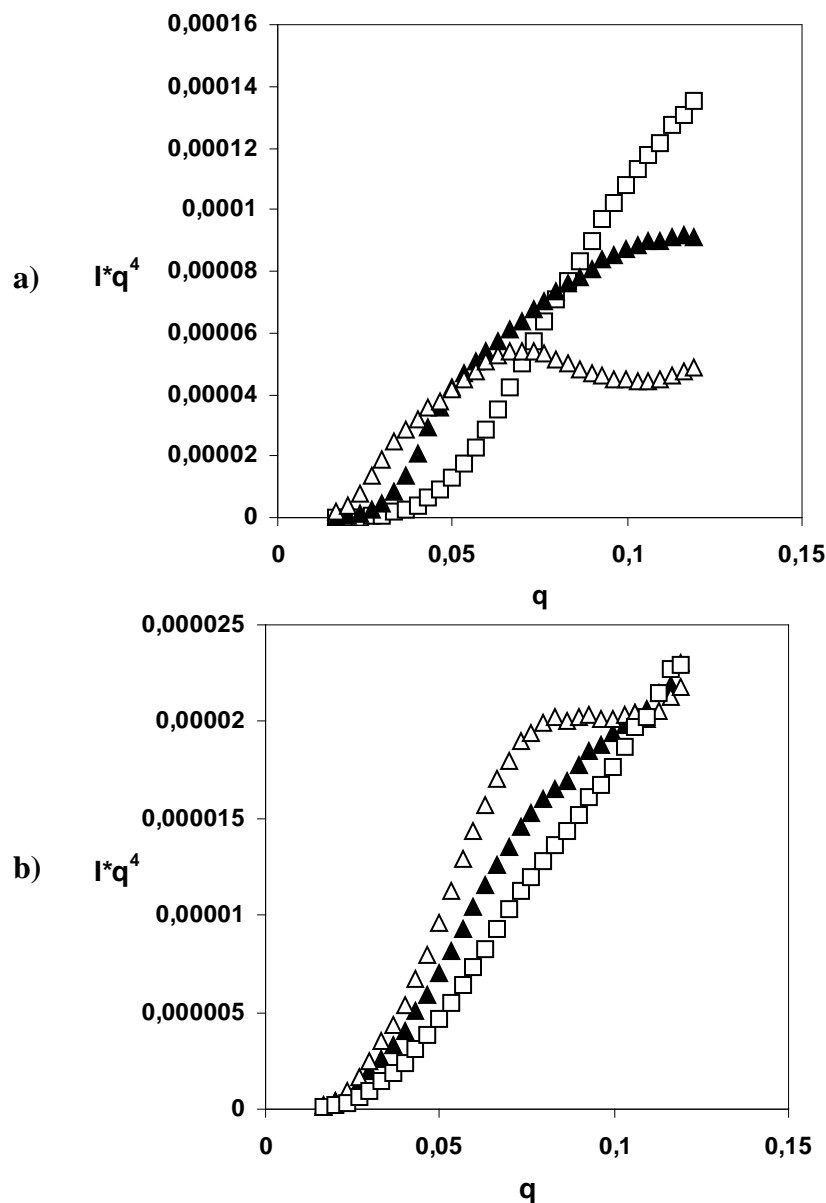
○  $PAA_{135}\text{-}b\text{-}PS_{17}$ , ■  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$ , □  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-}grad\text{-}PS_{35})$ ,  
 △  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$  et ▲  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$

On peut voir aussi qu'aux pH supérieurs à 5,5, les micelles des copolymères  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$  et  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$  ont des nombres d'agrégation plus importants que celles de  $PAA_{130}\text{-}b\text{-}(PAA_{55}\text{-}grad\text{-}PS_{80})$  et  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-}grad\text{-}PS_{35})$  malgré un nombre d'unités PS plus faible. Pour des micelles formées par des copolymères PS- $b$ -PAA, Einsenberg avait montré, en accord avec la théorie (équations 1 et 2), qu'à longueur de PAA égale, le nombre d'agrégation augmentait avec la longueur du bloc PS. Dans notre cas on observe l'inverse. Le fait que le gradient soit moins marqué pour le  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-}co\text{-}PS_{15})$ , qui a un profil proche d'un copolymère di-blocs, et le fait que le copolymère

PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>), comme nous l'avons mentionné précédemment, la structure du segment terminal soit hydrophobe (environ 50%) semblent jouer un rôle non négligeable sur la micellisation et les dimensions des micelles formées

Nous avons tracé nos résultats selon la représentation de Porod, ces tracés sont sur la figure IV.2.4. Pour les deux copolymères PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) et PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>), on observe un comportement relativement similaire. A pH 7 et dans la gamme de  $q$  utilisée lors de nos analyses, on ne peut voir ni d'oscillation ni de plateau, cependant il semble que la courbe amorce une redescente qui pourrait correspondre à une petite oscillation. Quand on abaisse le pH, la courbe s'aplatit (pH 5,5 notamment pour PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) jusqu'à laisser apparaître une oscillation à pH 4,5. Au vu de ces tracés on peut conclure que nos agrégats sont formés d'un cœur plus ou moins dense avec une interface pas très bien définie seulement à des pH suffisamment bas, c'est à dire quand les unités PAA dans le cœur sont protonées et moins solvatées.

Ces analyses qualitatives en diffusion de neutrons nous ont permis de révéler un caractère associatif influençable par le pH. Les micelles formées ne sont pas thermodynamiquement « gelées » malgré une agrégation provoquée par des unités de PS vitreuses. Pour confirmer cet effet du pH sur les solutions micellaires, nous avons effectué des analyses en diffusion de lumière.



**Figure IV.2.4 :** Diffusion de neutrons aux petits angles de solutions (sans sel) de  
 a)  $PAA_{75}-b-(PAA_{72}-grad-PS_{35})$  et b)  $PAA_{106}-b-(PAA_{37}-grad-PS_{10})$   
 à  $C_p=100\text{mg/mL}$  :  $\triangle$  pH=4,5,  $\blacktriangle$  pH=5,5,  $\square$  pH=7

### IV.3. Etude par diffusion de la lumière

Dans un premier temps nous avons regardé le comportement associatif en milieu aqueux par diffusion de lumière. Nous avons réalisé des mesures à  $90^\circ$  en fonction du pH à une concentration de 5 mg/mL en solution et cela pour des solutions sans sel et ou en présence

de NaCl. La figure IV.4.1 montre l'évolution de l'intensité diffusée à 90° en fonction du pH pour PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>), PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>) et PAA<sub>175</sub>-*b*-(PAA<sub>12</sub>-*co*-PS<sub>15</sub>). Nous avons traité les résultats selon la méthode décrite dans la partie III.3 de ce chapitre. Nous avons alors l'équation suivante 11 décrite précédemment :

$$HC_p/I_{\theta} = (1/M_{w,app}) + 2A_2C_p$$

Aux concentrations utilisées pour ce mesures en diffusion de lumière et en faisant l'hypothèse qu'en présence de sel le A<sub>2</sub> est très petit (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> comme nous le montrerons par la suite) on peut négliger le second terme, on obtient alors:

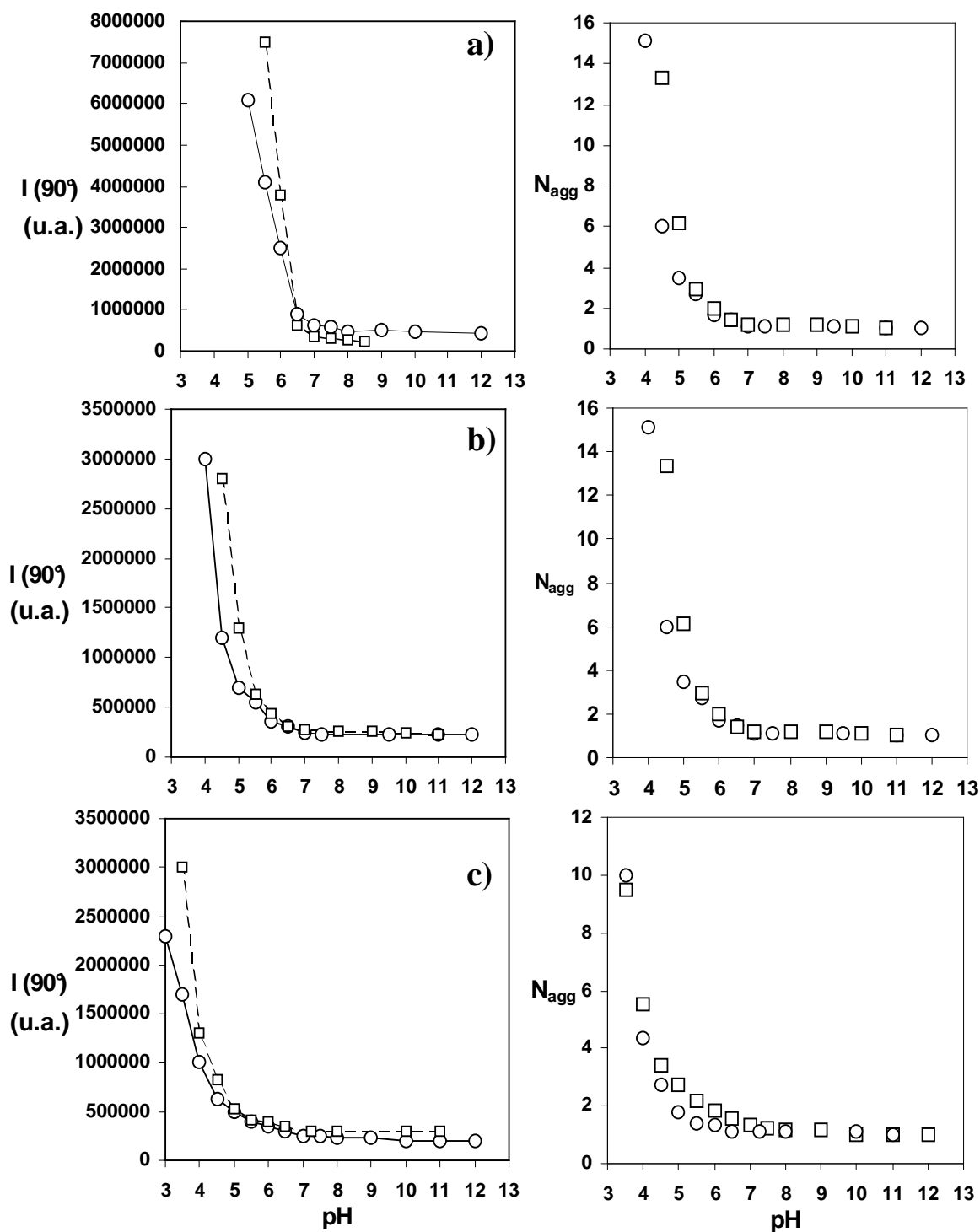
$$HC_p/I_{\theta} = (1/M_{w,app}) \quad (12)$$

En considérant qu'à pH 12 nous n'avons pas d'agrégats (puisque l'intensité diffusée est faible) et donc que l'intensité diffusée à 90° est seulement due à la présence de chaînes isolées et en considérant que le dn/dc de la micelle ne varie pas avec le nombre d'agrégation puisqu'il est égale au dn/dc du copolymère libre, nous avons estimé le nombre d'agrégation en fonction du pH en faisant le rapport des intensités à chaque pH avec l'intensité à pH = 12.

$$N_{agg} = I_{90^{\circ}}(pH) / I_{90^{\circ}}(pH=12) \quad (13)$$

La figure IV.3.1 montre l'évolution des intensités diffusées et des nombres d'agrégations avec le pH.





**Figure IV.3.1** : Intensité diffusée à  $90^\circ$  et nombre d'agrégation en fonction du pH

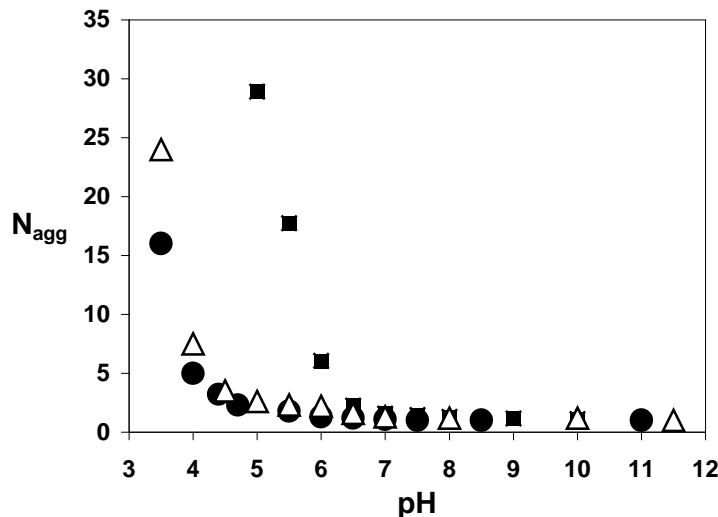
pour des solutions à  $C_p=5\text{mg/mL}$

a)  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-grad-}PS_{35})$ , b)  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-grad-}PS_{10})$

et c)  $PAA_{175}\text{-}b\text{-}(PAA_{12}\text{-co-}PS_{15})$

○  $C_s = 0,15 \text{ mol/L}$  et □  $C_s = 0,5 \text{ mol/L}$  en NaCl

On peut voir que le sel ne semble avoir qu'une faible influence sur le pH auquel se situe ce saut d'intensité (décalage de quelques dixième d'unités pH entre  $C_s = 0,15M$  et  $C_s = 0,5M$ ) mais a une plus grande influence sur le nombre d'agrégation. Les agrégats diffusent de manière plus importantes en présence de sel, ce qui tendrait à prouver qu'ils ont des tailles supérieures. Il faut noter que les nombres d'agrégations estimés par diffusion de lumière sont plus faibles que ceux obtenus en diffusion de neutrons aux petits angles. Ceci peut s'expliquer par un phénomène de concentration puisque les mesures faites en neutrons sont réalisées avec des concentrations vingt fois plus importantes que celles en diffusion de lumière. Il semblerait donc que la concentration joue aussi un rôle sur les dimensions des agrégats. Pour vérifier l'effet de la concentration, nous avons tracé l'évolution du nombre d'agrégation en fonction du pH pour trois concentrations en polymères. La figure IV.3.2 représente les résultats obtenus pour le copolymère PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>).



**Figure IV.3.2 :** Nombre d'agrégation en fonction du pH pour des solutions de PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) en présence de 0,15 mol/L de NaCl et à  
 ■  $C_p = 5 \text{ mg/mL}$ ,  $\triangle$   $C_p = 0,1 \text{ mg/mL}$  et  $\bullet$   $C_p = 0,05 \text{ mg/mL}$

On peut voir qu'aux pH basiques ( $\text{pH} > 8$ ), quelque soit la concentration, on n'a pas d'agrégats ( $N_{agg} = 1$ ). L'agrégation commence réellement à pH 6,5 pour toutes les concentrations mais cette transition est plus marquée pour les fortes concentrations. Les nombres d'agrégations sont d'autant plus importants que la concentration en polymère est grande et pour les faibles concentrations les nombres d'agrégation sont petits. On peut supposer qu'on a un effet à la fois du pH et de la concentration, et qu'on a bien à faire à des micelles dynamiques.

Ces mesures préliminaires sur un appareil de diffusion de la lumière statique classique nécessite un temps important et des conditions d'analyse très contraignantes notamment en terme propreté des solutions (absence de poussière). Nous avons par la suite décidé de faire ces analyses sur l'appareil de caractérisation en continu qui permet un gain de temps et d'information important. Dans un premier temps, nous avons passé ces trois copolymères en concentration/dilution à pH égal à 10 pour regarder en diffusion de lumière statique si l'on pouvait déceler une association. Un traitement classique (Zimm-Debye ; Huggins) nous a permis de calculer la masse molaire moyenne apparente, le  $A_2$ , le  $dn/dc$  et  $[\eta]$ . Ces résultats sont rassemblés dans le tableau IV.3.1.

		$dn/dc$	Mw (g/mol)	$A_2 \times 10^{+4}$	$[\eta]$	Mw*
C4	PAA <sub>75</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>72</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>35</sub> )	0,246	34700	5,2	14	19900
C5	PAA <sub>106</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>37</sub> - <i>grad</i> -PS <sub>10</sub> )	0,226	36800	7,6	16,3	14600
C6	PAA <sub>175</sub> - <i>b</i> -(PAA <sub>12</sub> - <i>co</i> -PS <sub>15</sub> )	0,228	60700	7,1	16,7	22500

\* Mw calculé à partir du Mn estimé en RMN <sup>1</sup>H et de l'indice de polymolécularité obtenue en CES (Mw=Ip\*Mn)

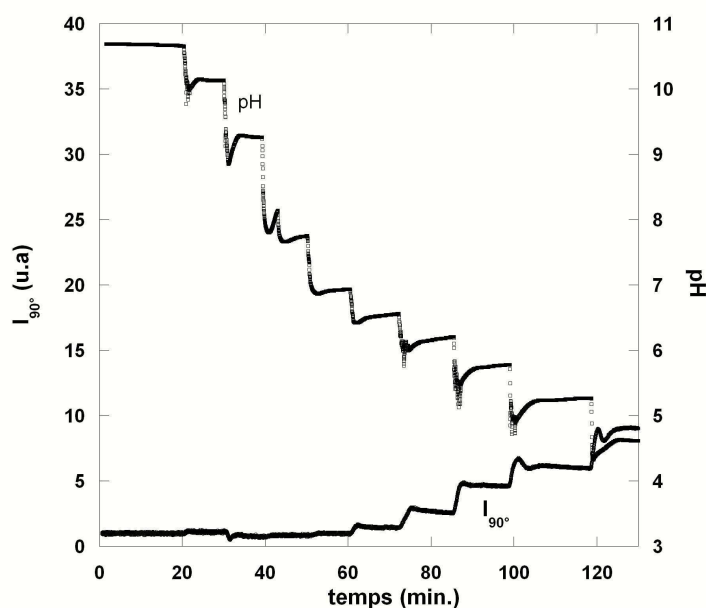
**Tableau IV.3.1** : Résultats obtenus par diffusion de lumière statique

Il faut noter que les  $dn/dc$  obtenus sont proches de ceux obtenus pour des copolymères PS-*b*-PAA<sup>27,41-43</sup>. De plus le second coefficient du Viriel est relativement faible comme nous l'avons dit précédemment. Dans les gammes de concentrations utilisées on peut donc négliger le terme dû à ce coefficient.

Pour ces trois copolymères nous avons trouvé une masse apparente supérieure à la masse de l'uni-mère déterminée par RMN mais qui reste du même ordre de grandeur. Nous avons aussi observé une variation de la viscosité avec la concentration. On considère alors qu'à ce pH nous n'avons pas de présence d'agrégats. Nous nous servons par la suite de ces masses molaires apparentes pour déterminer le nombre d'agrégation aux autres pH. Il faut noter que les valeurs des  $dn/dc$  mesurées sont similaires aux valeurs décrites dans la littérature pour des copolymères PS-*b*-PAA.

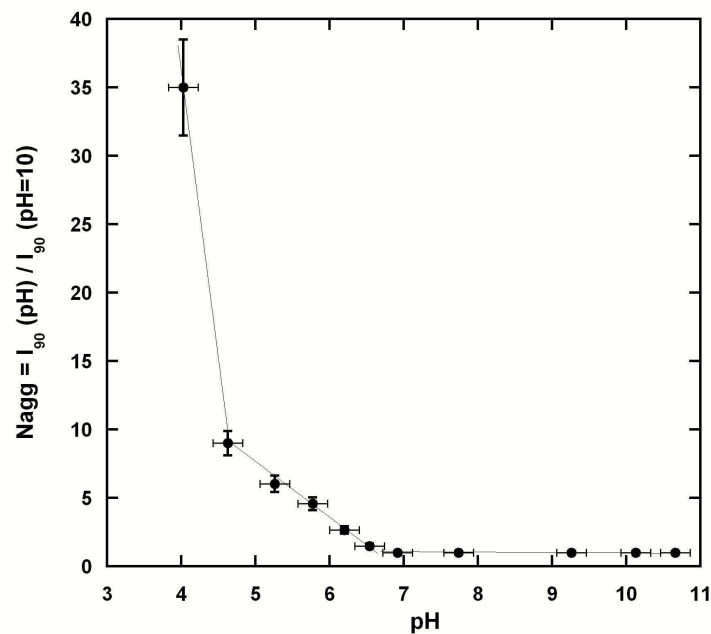
La présence d'une chambre de mélange sur l'appareil de caractérisation en continu nous a permis de réaliser des manipulations en plateau de pH (figure IV.3.3). Nous avons préparé deux solutions de polymères PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) à concentration de 0,025 mg/ml et en présence de sel ( $C_{\text{NaCl}} = 0,5 \text{ mol/L}$ ), l'une à pH basique (pH=11) et l'autre pH acide (pH=3). Nous avons choisi cette concentration car elle nous permettait d'avoir un signal exploitable en diffusion de lumière sur toute la gamme de pH. De plus grâce à la manipulation préliminaire présentée ci-dessus nous pouvons considérer qu'à cette concentration et à pH basique il n'y a pas présence d'agrégats en solution. Nous avons alors réalisé des ajouts de la solution de pH acide à la solution de pH basique pour diminuer le pH. A chaque palier de pH nous avons mesuré l'intensité diffusée à 90°C. Comme précédemment (équation 13), nous nous sommes servis de la valeur de l'intensité diffusée à 90° à pH fortement basique pour calculer le nombre d'agrégation en fonction du pH grâce la relation suivante :

$$N_{\text{agg}} = I_{90^\circ}(\text{pH}) / I_{90^\circ}(\text{pH}=10)$$



**Figure IV.3.3 :** Résultats bruts obtenus en caractérisation continu par ACM pour une solution de PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) à la concentration de 0,025 mg/mL en présence de 0,15 mol/L de NaCl

On obtient ainsi la variation du nombre d'agrégation avec le pH. La figure IV.3.4 montre l'évolution de ce nombre d'agrégation avec le pH pour une solution de PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) à la concentration de 0,025 mg/mL et en présence de 0,15 mol/L de NaCl. Encore une fois on obtient des nombre d'agrégation plus faibles que ceux obtenus précédemment car on utilise une concentration en polymère moins importante.



**Figure IV.3.4** : Variation du nombre d'agrégation en fonction du pH

Pour une solution de PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) à  $C_p = 0,025$  mg/mL

et une concentration de 0,15 mol/L en NaCl

Sur ce graphique on retrouve bien le saut de pH à 6,5 décrit précédemment. Même à cette faible concentration (0,025 mg/mL), le fait de diminuer le pH entraîne une micellisation. Les valeurs de  $N_{agg}$  sont plus faibles que celles déterminées par diffusion de neutrons mais cela s'explique par la différence de concentration utilisée pour ces deux mesures. En diffusion de neutrons la concentration en polymère étant 4000 fois plus grande, on retrouve quand même un nombre d'agrégation de même ordre de grandeur ce qui tend à prouver que les agrégats formés ont une taille limite qu'on ne peut pas dépasser. A pH inférieur à 4, il y a

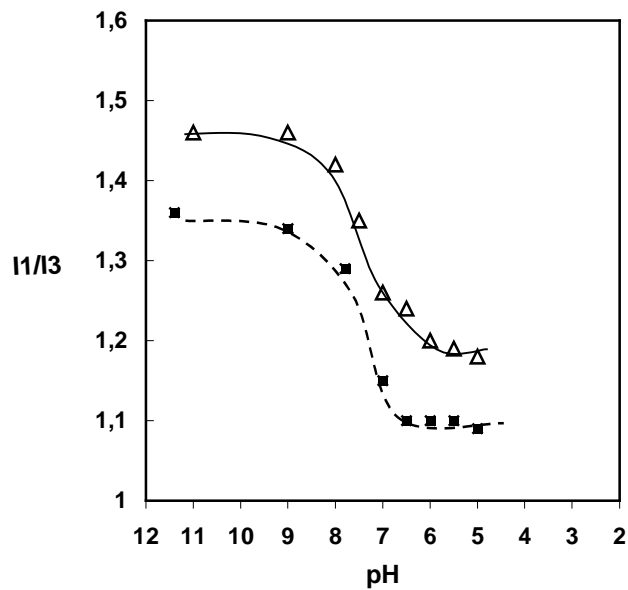
une cassure supplémentaire dans l'évolution du nombre d'agrégation. On peut considérer qu'à ce pH le PAA précipite et que l'on forme des agrégats plus grand qui ne sont plus des micelles.

Les résultats à la fois de diffusion de neutrons aux petits angles et en diffusion de lumière prouve que pour ce type de copolymère, les agrégats formés ne sont pas dynamiquement gelés comme le sont ceux formés par les copolymères PS-*b*-PAA. A pH fortement basique il semblerait qu'on ne forme pas d'agrégats et qu'au fur et à mesure qu'on abaisse le pH des agrégats constitués d'un nombre d'uni-mères croissant se forment avec notamment une transition importante vers un pH de 6,5.

### **IV.3. Etude par Spectroscopie de fluorescence**

#### **a) Effet du pH**

Pour PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub> nous avons vu que le pH n'avait pas d'influence sur la micellisation (micelles « gelées ») alors qu'en diffusion de lumière et de neutrons nous avons observé un comportement différent pour les copolymères à gradient. Pour confirmer l'effet du pH sur la micellisation des copolymères à gradient, c'est à dire la formation d'agrégats en dessous de pH 7, nous avons regardé l'évolution de la valeur de I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> avec le pH à une concentration de 1mg/mL (figure IV.2.2). L'effet du pH sur le spectre d'émission du pyrène pour une solution aqueuse saturée a été contrôlée au préalable dans l'eau pure, la valeur du ratio I<sub>1</sub>/I<sub>3</sub> s'est révélée constante de pH 2 à pH 12 (figure III.1.5).



**Figure IV.2.1** : Tracé de  $I1/I3$  en fonction du pH pour une concentration en  $\blacksquare$  PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) et  $\triangle$  PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>) de 1 mg/mL (sans sel)

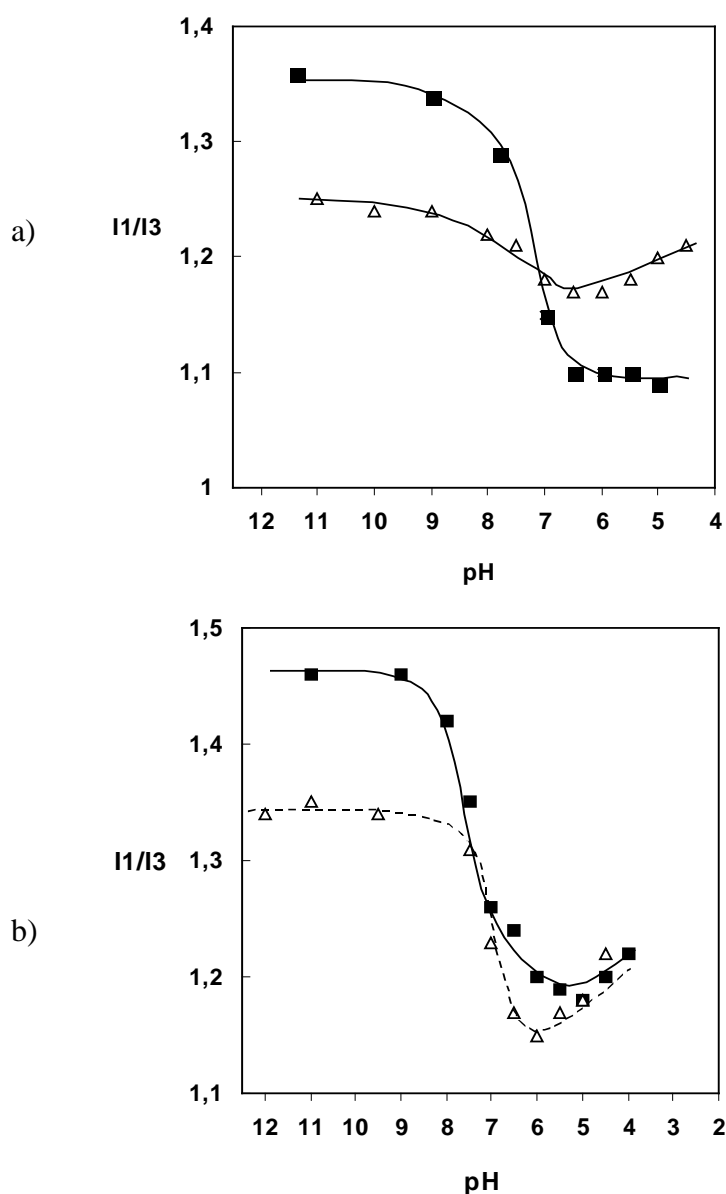
A la concentration de 1mg/mL et pour les pH basique, on a déjà dans la solution la présence d'un environnement hydrophobe (valeur de  $I1/I3$  inférieure à 1,5) malgré le fait qu'on ait vu que nous n'avons pas d'agrégation à ces pH. Cet environnement relativement hydrophobe pourrait s'expliquer par une « complexation » du pyrène par des stickers hydrophobes des chaînes non agrégées de copolymères.

Quand on abaisse le pH en dessous de 8-7, on voit que la valeur de  $I1/I3$  diminue pour atteindre un palier vers pH 6-7. Cette chute montre que l'environnement devient encore plus hydrophobe. A bas pH, la micellisation apparaissant du fait de l'élimination des répulsions électrostatiques, le pyrène se trouve piégé dans le cœur des micelles et donc dans un environnement plus hydrophobe que lorsqu'il est complexé par un uni-mère. Il faut noter que le saut de pH auquel on voit l'agrégation par cette technique est plus haut que ceux observés en DNPA et en diffusion de lumière.

Enfin, la différence de valeur de  $I1/I3$  entre les deux copolymères peut elle s'expliquer par un concentration en PS plus forte pour PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) que pour PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>) à concentration massique en polymère égale.

### b) Effet du sel

Des mesures en fluorescence ont aussi été effectuées en présence de 0,5 mol/L de NaCl pour regarder si la présence de sel avait une influence sur la micellisation. De la même façon que pour le pH, nous avons vérifié l'effet du sel la valeur du ratio I1/I3 du pyrène dans l'eau pure et aucune variation n'a été relevée. La figure IV.2.3 permet un comparatif entre les valeurs obtenues pour des solutions de polymère à une concentration de 1mg/mL en présence de sel et sans sel.



**Figure IV.2.2** : Tracé de I1/I3 en fonction du pH,

a) PAA<sub>75</sub>-b-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) et b) PAA<sub>106</sub>-b-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>)

■ sans sel et △ avec 0,5 mol/L de NaCl

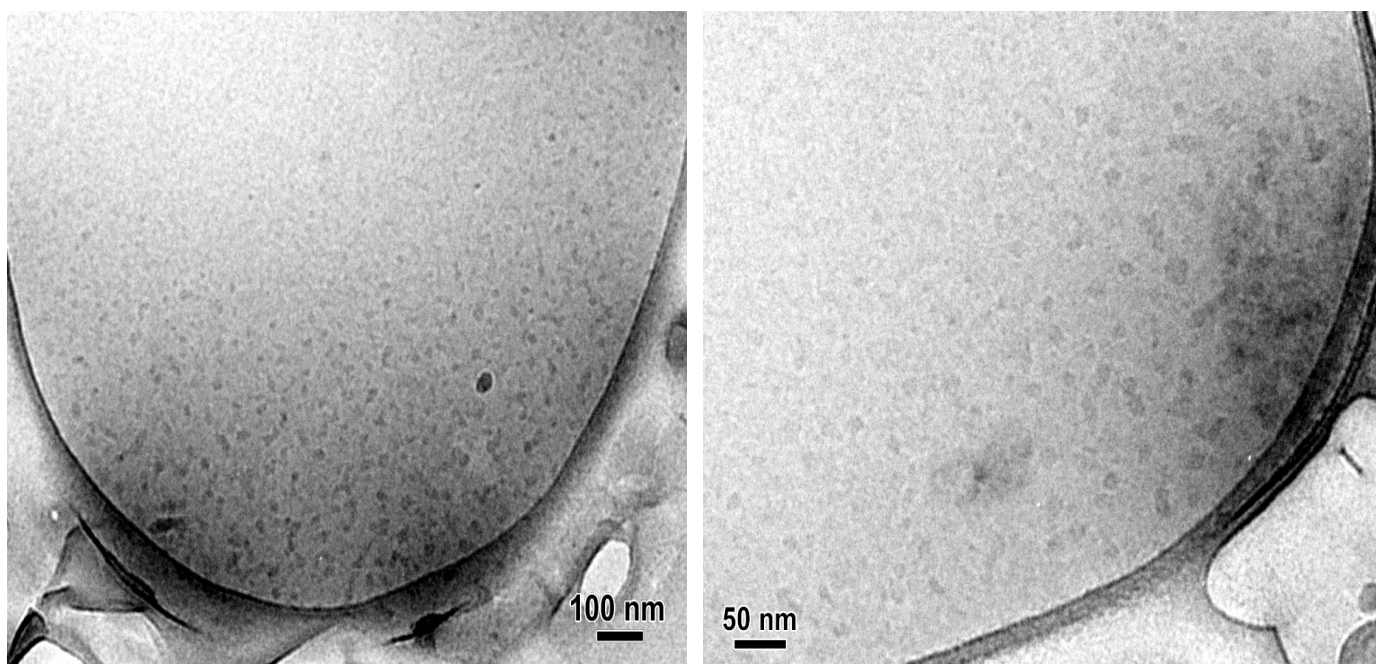


Pour les deux copolymères PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) et PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>), on voit que les courbes sont décalées vers des valeurs de I1/I3 contrairement à ce qu'on avait pu voir pour le copolymère PAA<sub>135</sub>-*b*-PS<sub>17</sub> où les courbes avec et sans sel étaient quasi superposables. La présence de sel rend le solvant moins bon pour les chaînes de polymère. On peut donc considérer qu'à concentration en polymère identique, en présence de sel la concentration en micelles est plus importante et donc qu'une plus grande quantité de pyrène se trouve en environnement hydrophobe (cœur de micelles) et qu'ainsi le rapport I1/I3 est plus faible.

En présence de sel on voit qu'en faisant varier le pH, on a toujours une variation du rapport I1/I3 mais que cette variation est moins importante. On retrouve pour PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) et PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>) un saut de I1/I3 à pH 8-7. Par contre on ne retrouve pas de palier à pH 7-6 mais une remontée de la valeur de I1/I3 que nous n'arrivons pas à expliquer actuellement

#### **IV.5. Formes des agrégats**

Nous pensons que les copolymères à gradient s'auto-associent pour former des micelles sphériques comme le font les copolymères PS-*b*-PAA. Pour vérifier cela, nous avons réalisé des photos par Microscopie à Transmission Electronique. La figure IV.5.1 montre une image obtenue par cryo-TEM sur une solution de PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>) à la concentration de 10 mg/mL et à pH 7. Sur cette photo on peut voir des petites taches noires d'environ 10-12 nm qui pourraient constituer les cœurs de PS des agrégats. Il semble que le contraste ne soit pas suffisant pour voir la couronne de PAA. Néanmoins, il semblerait bien que l'on ait des formes circulaires ce qui confirmerait une structure de micelles sphériques.



**Figure IV.5.1** : Image d'une solution aqueuse de  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}g\text{-}PS_{10})$   
( $C_p = 10 \text{ mg/mL}$ ) prise par Microscopie à Transmission Electronique  
(CERMAV, J.L. Putaux)

## **V. Conclusion**

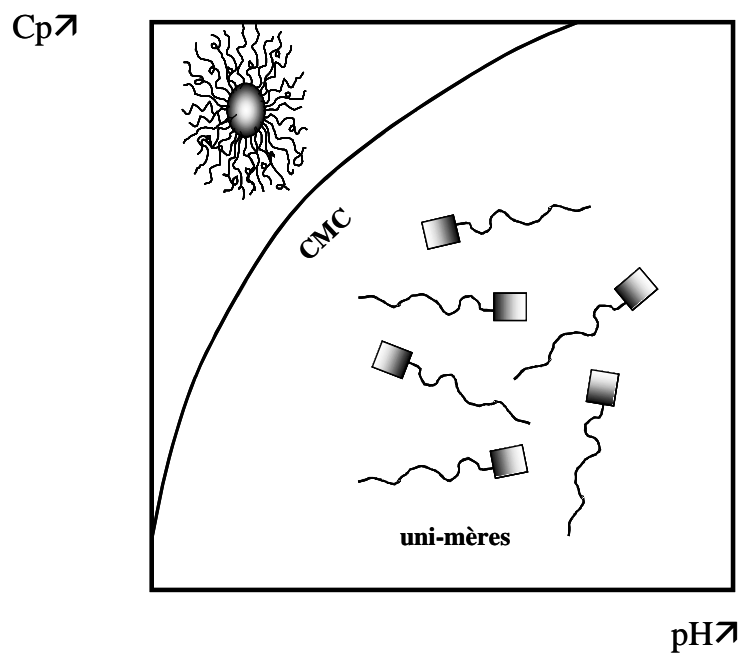
La polymérisation radicalaire contrôlée par l'intermédiaire de nitroxyles nous a permis de préparer des copolymères à base d'acide acrylique et de styrène. Deux types de copolymères avec des dimensions macromoléculaires contrôlées ont ainsi pu être préparées :

- des copolymères di-blocs classique PS-*b*-PAA déjà bien étudié dans la littérature et pouvant s'associer en micelle sphérique en solution aqueuse.
- des copolymères présentant un bloc hydrophile de PAA et un bloc hydrophobe composé d'un gradient de composition de PS et de PAA.

Ce deuxième type de copolymère nous apparaissait comme prometteur et pouvant présenter des propriétés associatives différentes de celles des copolymères PS-*b*-PAA classiques. Nous avons dans un premier temps confirmé, par diverses techniques de caractérisation, le comportement associatif de ces copolymères di-blocs classiques décrit dans la littérature, c'est à dire la formation de micelles sphériques dites gelées. Avec les mêmes techniques, nous avons pu révéler un comportement associatif différent pour ces copolymères à gradient.

En effet les solutions micellaires de ces copolymères se sont avérés être sensibles au pH. A pH acide, ces copolymères s'associent pour former des micelles sphériques à cœur de gradient de PS et de PAA et avec une couronne de PAA. Quand on augmente le pH, les unités PAA contenues dans le cœur de la micelle vont s'ioniser et des interactions électrostatiques vont commencer à apparaître et s'opposer aux attractions hydrophobes des unités PS. Il semblerait que c'est au pH légèrement supérieur au pKa des unités PAA que la démicellisation commence à avoir lieu. Un tel phénomène avait été observé par Mc Cormick et al. mais sur un autre type de copolymère. A notre connaissance, ce sont les premiers exemples de micelles à cœur de PS présentant une réversibilité en fonction du pH. Nous pouvons schématiser le comportement micellaire de la façon suivante. Aux pH très supérieurs au pKa du PAA, les chaînes sont isolées du fait de l'ionisation des fonctions carboxyliques des unités PAA présentes dans le bloc hydrophobe. Aux pH proches du pKa, l'ionisation des unités PAA présentes dans le bloc à gradient contenant du PS est insuffisante pour empêcher les interactions hydrophobes, des agrégats constitués de quelques uni-mères commencent à apparaître. Ensuite quand on abaisse le pH en dessous du pKa, le bloc à gradient amphiphile

est complètement neutre. On forme alors de gros agrégats sphériques qui s'apparentent à ceux formés pour des copolymères di-blocs PS-*b*-PAA. A cela il semblerait qu'il s'ajoute un effet de concentration. L'ensemble des phénomènes conduisant à la micellisation pH-sensible réversible peut être schématisé selon la figure V.1.



**Figure V.1** : Schématisation de la micellisation des copolymères ioniques pH-sensibles

## **Références Bibliographiques**

- 1 : Turaz Z., Kratochvil P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 6, p 201, **1976**
- 2 : Price C., editeur: Goodman I., *Developments in block copolymers*, publications Applied Science: London, vol 1, p 39, **1982**
- 3 : Selb J., Gallot Y., *Developments in block copolymers*, publiacions Applied Science: London, vol 2, p 27, **1985**
- 4 : Riess G., Hurtrez G., Bahadur P., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2e édition; Wiley: New York, vol 2, p 324, **1985**
- 5 : Turaz Z., Kratochvil P., editeur: Matijevic E., *Surface and Colloid Science*, vol. 15. New York Plenum Press, p 1, chapitre 1, **1993**
- 6 : K. Kataoka, A. Harada, Y. Nagasaki, *Adv. Drug Delivery Rev*, vol. 47, p 113, **2001**
- 7 : I.W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, **1998**
- 8 : P. Hodrokoukes, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, vol 35, p 834, **2002**
- 9 : M. Pepin, M.D. Whitmore, *Macromolecules*, vol 33, p 8644, **2000**
- 10 : D. Izzo, C. Marques, *Macromolecules*, vol 30, p 6544, **1997**
- 11 : Z.B. Zukang, B. Chu, D.G. Pfeiffer, *Langmuir*, vol. 11, p 1956, **1995**
- 12 : K. Sotiriou, A. Nannou, G. Velis, S. Pispas, *Macromolecules*, vol 35, p 4106, **2002**
- 13 : H.K. Kwang, J. Huh, H.J. Won, *J. Chem. Phys.*, vol 118, p 8468, **2003**

- 14 : E. B Zhulina, T. M. Birshtein, *Vysokomol. Soedin.*, vol 27, p 511, **1985**
- 15 : O.V. Borisov, E.B. Zhulina, *Macromolecules*, vol 35, p 4472, **2002**
- 16 : E.B. Zhulina, O.V. Borisov, *Macromolecules*, vol 35, p 9191, **2002**
- 17 : E.B. Zhulina, O.V. Borisov, *Macromolecules*, vol 38, p 6726, **2005**
- 18 : A. Halperin, *Macromolecules*, vol 22, p 3806, **1989**
- 19 : A.; Halperin, S. Alexander, *Macromolecules*, vol 22, p 2403, **1989**
- 20 : K. Yu, L. Zhang, A. Einsenberg, *Langmuir*, vol 12, p 5980, **1996**
- 21 : S.E. Burke, A. Einsenberg, *Langmuir*, vol 17, p 6709, **2001**
- 22 : L. Chen, H. Shen, A. Eisenberg, *J. Phys. Chem*, vol 103, p 9488, **1999**
- 23 : O. Terreau, L. Luo, A. Einsenberg, *Langmuir*, vol 19, p 5601, **2003**
- 24 : A. Choucair, C. Lavigueur, A. Einsenberg, *Langmuir*, vol 20, p 3894, **2004**
- 25 : P.G. Kalatur, A.R. Khoklov, I.A. Nyrkova, A.N. Semenov, *Macromol. Theory Simul.*, vol 5, p 713, **1996**
- 26 : G. Hutrez, P. Dumas, G. Riess, *Polym. Bull.*, vol 40, p 203, **1998**
- 27: C. Burguière, C. Chassenieux, B. Charleux, *Polymer*, vol 44, p 509, **2003**
- 28 : W. Groenewegen, A. Lapp, S.U. Egelhaaf, J. van der Maarel, *Macromolecules*, vol 33, p 3283, **2000**
- 29 : W. Groenewegen, A. Lapp, S.U. Egelhaaf, J. van der Maarel, *Macromolecules*, vol 33, p 4080, **2000**

29 : L. Couvreur, C. Lefay, J. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet, *Macromolecules*, vol 36, p 8260, **2003**

31 : G. Laruelle, J. François, L. Billon, *Macromolecular Rapid Communication*, Vol 25, p 1839, **2004**

32 : M. Wilhelm, C.L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M.A. Winnik, *Macromolecules*, vol 24, p 1033, **1991**

33 : R. Zana, *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*, R. Zana, Edition Marcel Dekker, New York, p 241, **1986**

34 : K. Kalyanasudaram, *Photochemistry in Micoheterogenous Systems*, Academic Press, Orlando FL, **1987**

35 : N.J. Turro, M. Gratzel, A. Braun, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, vol 19, p 675, **1980**

36 : A.R. Watkins, B.K. Selinger, *Chem. Phys. Lett*, vol 64, p 250, **1979**

37 : J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**

38 : K. Prochazka, S. Vajda, V. Fidler, B. Bednar, E. Mukhtar, M. Almgren, S. Holmes, *J. Mol. Struct.*, vol 219, p 377, **1990**

39 : A.J. Nakajima, *Mol. Spectrosc.*, vol 61, p 467, **1976**

40 : K. Kalyanasudaram, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, vol 99, p 2039, **1977**

41 : I. Astafieva, X.F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules*, vol 26, p 7339, **1993**

42 : : I. Astafieva, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Macromolecules*, vol 28, p 7127, **1995**

43 : L. Zhang, R.J. Barlow, A. Eisenberg, *Macromolecules*, vol 28, p 6055, **1995**

- 44 : L. Gao, W. Zhang, Y. An, X. Jiang, *Macromol. Chem. Phys.*, vol 207, p 521, **2006**
- 45 : R. Strelitzki, W. F. Reed; *Journal of Applied Polymer Science*, vol 73, p 2359, **1999**
- 46 : J-L Brousseau, H. Catalgil-Giz, W.F. Reed, *Journal of Applied Polymer Science*, vol 77, p 3259, **2000**
- 47 : W.F. Reed; *Macromolecules*, vol 33, p 7165, **2000**
- 48 : B. Grassl, A.M. Alb, W.F. Reed, *Macromol. Chem. Phys.*, vol 202, p 2518, **2001**
- 49 : B.Grassl, W.F. Reed, *Macromol. Chem. Phys*, vol203, p 586, **2002**
- 50 : C. Thévenot, B. Grassl, G. Bastiat, W. Binana, *Colloid and Surfaces*, vol 252, p 105, **2004**
- 51 : R. Xu, M.A. Winnik, *Macromolecules*, vol 24, p 87, **1991**
- 52 : A.B. Lowe, C.L. McCormick, *Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers*, , C.L. McCormick Editions, American Chemical Society, Washington DC, vol 780, p1, **2001**
- 53 : T.J. Martin, K. Prochazka, P. Munk, S.E. Webber, *Macromolecules*, vol 29, p 6071, **1996**
- 54 : E.R. Gillies, J.M.J. Fréchet, *Bioconjugate Chem.*, vol 16, p 361, **2005**
- 55 : Y. Mitsukami, M.S. Donovan, A.B. Lowe, C.L. McCormik, *Macromolecules*, vol 34, p 2248, **2001**
- 56 : B.S. Sumerlin, A.B. Lowe, D.B. Thomas, C.L. McCormik, *Macromolecules*, vol 36, p 5982, **2003**
- 57: S. Liu, S.P. Armes, *Angew Chem.*, vol 41, p 1413, **2002**



58 : X. Bories-Azeau, S.P. Armes, H.J.W. van den Haak, *Macromolecules*, vol 37, p 2348, **2004**

59 : Y. Cai, Y. Tang, S.P. Armes, *Macromolecules*, vol 37, p 9728, **2004**

60 : C.M. Schilli, M. Zhang, E. Rizzardo, S.H. Tang, Y.K. Chong, K. Edwards, G. Karlsonn, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, vol 37, p 7861, **2004**

61 : B.W. Mao, L.H. Gan, Y.Y. Gan, K.C. Tam, O.K. Tan, *Polymer*, vol 46, p 10045, **2005**

## Chapitre 3

*Nanostructurations réversibles*

*de brosses de polyélectrolytes*

*en milieu aqueux*



## Chapitre 3 : Nanos-structurations réversibles de brosses de polyélectrolytes en milieu aqueux

I. Introduction .....	125
I.1. Physisorption.....	125
I.2. Greffage chimique .....	126
a) Technique « grafting to » ou greffage « vers » .....	126
b) Technique «grafting from» ou greffage « à partir de ».....	127
II. Agents de couplage .....	130
II.1. Premiers systèmes développés au laboratoire .....	130
a) Synthèses multi-étapes d'agents de couplage.....	130
b) Greffage des amorceurs.....	132
c) Polymérisations <i>in-situ</i> .....	133
II.2. Synthèse d'un nouvel agent de couplage .....	137
II.3. Greffage de la nouvelle alcoxyamine .....	141
a) Mise en évidence du greffage chimique.....	142
b) Densité de greffage.....	143
III. Greffages de polyélectrolytes sur plaques de silicium .....	147
III.1. Manipulation de chaînes de PAA par spectroscopie de force AFM.....	150
III.2. Elongation de PAA greffés sur un wafer de silicium .....	157
III.3. Brosses de copolymères amphiphiles .....	160
IV. Conclusion.....	165
Références Bibliographiques .....	167



## **I. Introduction**

Le greffage de polymère sur des surfaces inorganiques est un thème de recherche en plein essor au sein de notre laboratoire<sup>1-10</sup> et a récemment fait l'objet d'une mini-revue<sup>11</sup>. Les polymères les plus souvent étudiés, dans la littérature ou dans notre laboratoire, sont des thermoplastiques comme le polystyrène ou des élastomères tels que le polyacrylate de n-butyle. Il nous paraissait intéressant de relier cet axe de recherche avec nos recherches sur les copolymères amphiphiles pour observer la différence de comportement vis à vis de stimuli entre des chaînes libres en solution aqueuse et des chaînes greffées sur une surface solide.

Deux voies sont possibles pour attacher un polymère à une surface solide : une où les chaînes sont physiquement liées à la surface, la physisorption, et une où une liaison covalente entre la chaîne de polymère et la surface solide est établie, le greffage chimique.

### **I.1. Physisorption**

La physisorption est possible surtout pour les copolymères à bloc où un bloc est attiré fortement par la surface alors que l'autre bloc interagit faiblement<sup>12</sup>. Elle se fait en présence d'un solvant sélectif ou en présence d'une surface sélective. Un solvant sélectif permet d'augmenter la solvatation d'un bloc et la précipitation de l'autre<sup>13</sup>. Le bloc précipité forme alors une couche d'ancrage à la surface du solide alors que l'autre bloc forme la brosse de polymère dans la solution. Une surface sélective permet d'adsorber préférentiellement un bloc<sup>14,15</sup>, l'autre formant la brosse. Cette technique pourrait être envisagée pour notre étude car c'est une technique simple à mettre en pratique, et nos polymères amphiphiles présentent les propriétés décrites ci-dessus.

Cependant la physisorption est réversible et les brosses montrent des instabilités<sup>16-18</sup> thermiques et solvolytiques car les interactions entre le substrat et les copolymères sont faibles (de type Van der Waals). Il y a donc une possibilité de désorption si on expose les brosses à d'autres solvants, et ces chaînes peuvent être déplacées par simple contact avec d'autres polymères ou avec des composés de petite masse molaire. Si ces polymères sont exposés à des températures élevées (par exemple au-dessus de la Tg), il peut aussi se produire

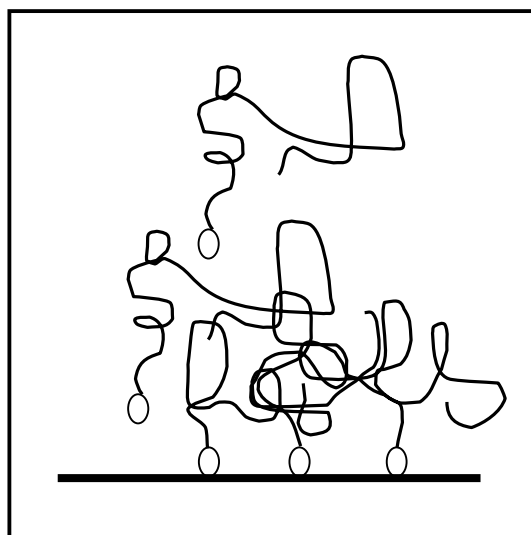
un démouillage et le film perd de son homogénéité à cause de la formation de gouttelettes de polymère<sup>15,17</sup>. De plus il n'est pas toujours facile de synthétiser des copolymères appropriés à la physisorption. Ces inconvénients seront surmontés par le greffage chimique.

## I.2. Greffage chimique

Le greffage chimique des polymères sur des solides peut se faire de deux manières, soit par la technique «grafting to», soit par la technique «grafting from».

### a) Technique « grafting to » ou greffage « vers »

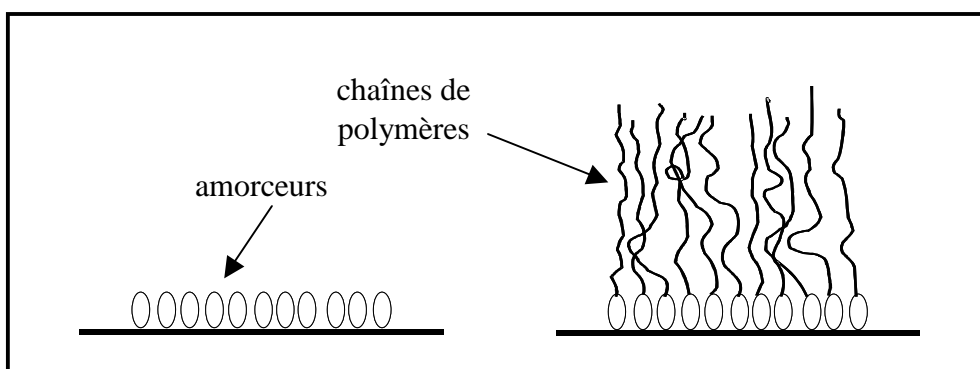
La technique «grafting to» est réalisée en faisant réagir des polymères fonctionnalisés avec la surface d'un substrat approprié<sup>19-23</sup>. En général, par cette voie, seule une faible quantité de polymères peut être greffée. En effet, au fur et à mesure du greffage les chaînes macromoléculaires doivent diffuser à travers un film de polymère en croissance pour accéder aux sites réactifs de la surface (figure I.2.1). Le greffage devient donc de plus en plus difficile avec le temps et avec l'augmentation de la densité de greffage. On obtient donc des brosses de polymère de faible densité de greffage et de faible épaisseur. Pour pallier ces problèmes une deuxième approche a été envisagée : la technique « grafting from ».



**Figure I.2.1** : Schéma du principe de la technique «grafting to»

### b) Technique «grafting from» ou greffage « à partir de »

Cette technique consiste à greffer des amorceurs sur la surface du substrat. On peut ensuite amorcer la polymérisation directement de la surface et générer ainsi des polymères liés au substrat par polymérisation *in-situ*. Cette technique permet d'obtenir de meilleures densités de greffage par rapport à celles obtenues en «grafting to» car les amorceurs sont des molécules de plus petites dimensions moléculaires que les polymères et on n'a plus de barrière de diffusion limitant la mobilité vers la surface et donc le greffage (figure I.2.2).

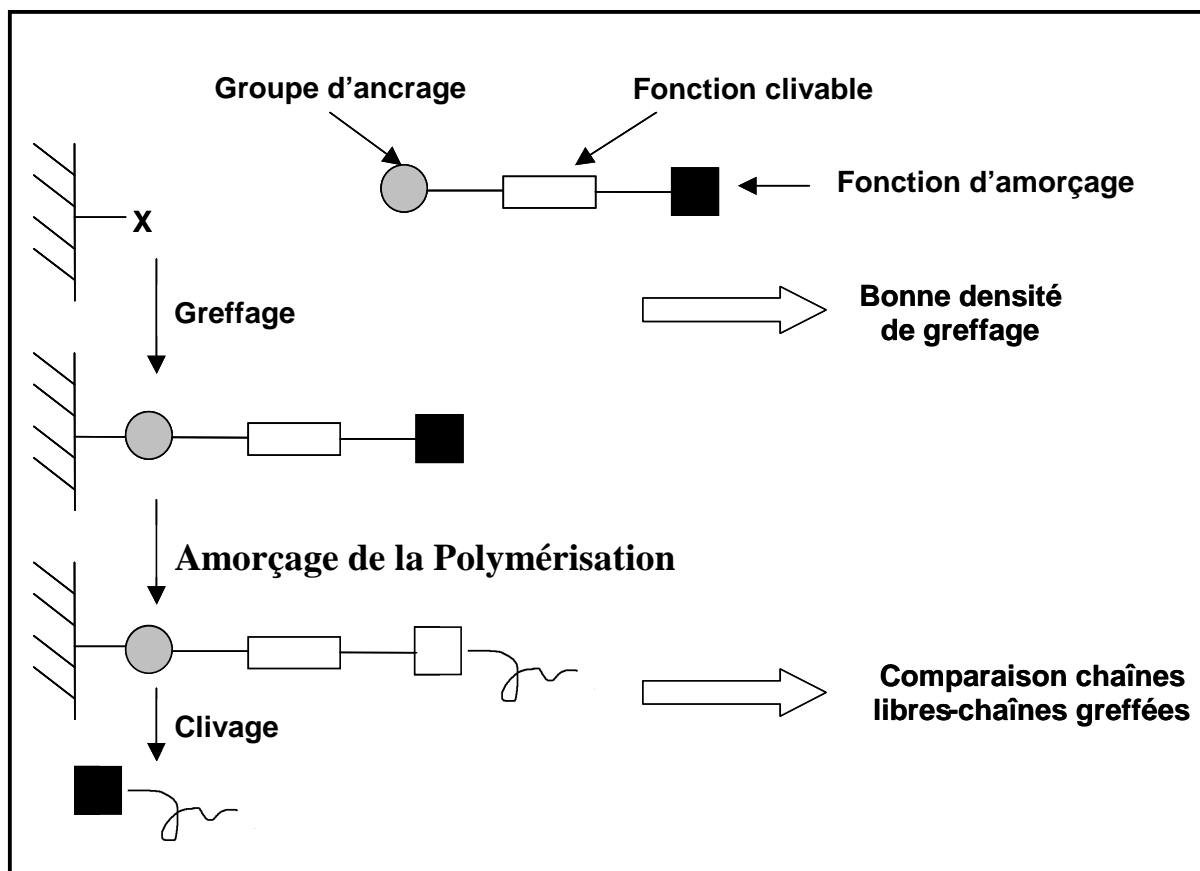


**Figure I.2.2 :** Schéma du principe de la technique *grafting from*

L'immobilisation des amorceurs à la surface peut se faire à l'aide de plasma, par des décharges électriques en présence d'un gaz<sup>24</sup> ou par une succession de réactions chimiques<sup>25-27</sup> (auto-assemblage de monocouches ou «Self Assembly Monolayers»). On immobilise à la surface du substrat une molécule d'ancrage puis on lie l'amorceur à la molécule d'ancrage par une ou plusieurs réactions supplémentaires. Le fait de greffer l'amorceur par plusieurs réactions ne permet pas d'avoir de bonnes densités de greffage et donne des produits de réactions secondaires qui peuvent être ainsi liés à la surface à la place de l'amorceur. Ce manque de connaissance de la composition exacte de la couche d'amorceur rend difficile la compréhension du mécanisme de polymérisation qui va être réalisée à partir de la couche d'amorceur. Pour pallier ces inconvénients, Rühle et al.<sup>28-32</sup> ont mis au point une stratégie dans laquelle une monocouche d'amorceurs est liée à la surface du substrat. Les amorceurs utilisés sont constitués de trois parties : un groupe d'ancrage liant l'amorceur à la surface, l'amorceur et un groupe clivable (figure I.2.3). Cette stratégie permet une fois les polymères synthétisés de les dégreffer à l'aide du groupe clivable. On peut ainsi réaliser des analyses sur les polymères dégreffés (par exemple déterminer leurs dimensions macromoléculaires, mesurer la



quantité de polymères greffés etc...) et comparer les résultats avec ceux obtenus pour les polymères libres formés lors de l'étape de greffage .



**Figure I.2.3 :** Schéma de la stratégie mise au point par Rühle et al.

Suivant le substrat solide sur lequel on souhaite greffer les chaînes de polymère, deux sortes de composés peuvent être utilisés : pour les surfaces d'or ou d'argent le greffage se fait par des fonctions thiols ou disulfides<sup>33</sup> alors que dans le cas de surfaces hydroxylées (comme le verre, alumine, billes de silice, plaques de silicium....) on utilise des fonctions chlorosilanes ou alcoxysilanes<sup>34</sup> qui se condensent avec les groupements hydroxyles de la surface pour former une liaison covalente. Dans le cas des plaques de silicium, un traitement à base de solution dite « pirahna » composée de 60% HCl concentré et de 40% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est nécessaire pour permettre d'activer chimiquement la surface et de générer des fonctions silanols (entre 3 et 5 OH par nm<sup>2</sup>).

Quand la surface présente une forte densité de chaînes de polymère greffées, on peut obtenir ce que l'on décrit comme une « brosse » de polymère. En effet, les chaînes de polymère greffées ont un comportement différent qu'en solution. En solution dans un bon solvant, les chaînes adoptent une configuration aléatoire (pelote statistique) alors que si elles sont attachées à la surface d'un solide de façon assez dense et si elles sont dans un bon solvant, elles vont s'étirer et s'allonger perpendiculairement à la surface afin d'éviter d'être en contact entre elles et d'avoir le plus de contact possible avec le solvant. Ces chaînes étirées forment alors une brosse de polymère. De plus, il est intéressant de contrôler les dimensions macromoléculaires des chaînes et d'avoir des chaînes de faible polymolécularité. Pour obtenir ce résultat on peut combiner la technique grafting from avec la polymérisation radicalaire contrôlée en greffant un amorceur permettant ce type de polymérisation. Cette association du grafting from et de la polymérisation radicalaire contrôlée permet de prédire et de moduler l'épaisseur que l'on veut et permet de former des brosses de copolymères<sup>9</sup>. De plus cette approche permet de contrôler la densité de greffage jusqu'à des valeurs très faibles correspondant à des chaînes isolées.

Fukuda et al.<sup>35-40</sup> ont décrit pour la première fois des brosses de polymère synthétisé en couplant la technique grafting from et une technique de polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP). Ces brosses présentaient de fortes densités de greffage (jusqu'à 0,7 chaînes par nm<sup>2</sup>). La majorité des systèmes de brosses décrites dans la littérature sont obtenues soit par ATRP<sup>35-43</sup> soit par RAFT<sup>44</sup>. Quand le laboratoire a débuté cette thématique, peu de systèmes basés sur la polymérisation par l'intermédiaire de nitroxyles étaient décrits dans la littérature. Hawker fut le premier à prouver la possibilité de former grâce à la NMP une monocouche de polymère avec une forte densité de greffage, il a donné le nom de SINMP<sup>45</sup> (surface-initiated nitroxide-mediated polymerization) à ce couplage entre le grafting from et la NMP. Nous avons donc décidé d'aller dans cette même voie qui nous semblait présenter plusieurs avantages comparée à une voie ATRP ou RAFT (large gamme de monomères polymérisables, possibilité de former facilement des copolymères, pas de problèmes de cuivre à éliminer contrairement à l'ATRP...). Dans le même temps, l'équipe de Beyou à Lyon développent eux aussi des systèmes équivalents<sup>46-48</sup>.

## **II. Agents de couplage**

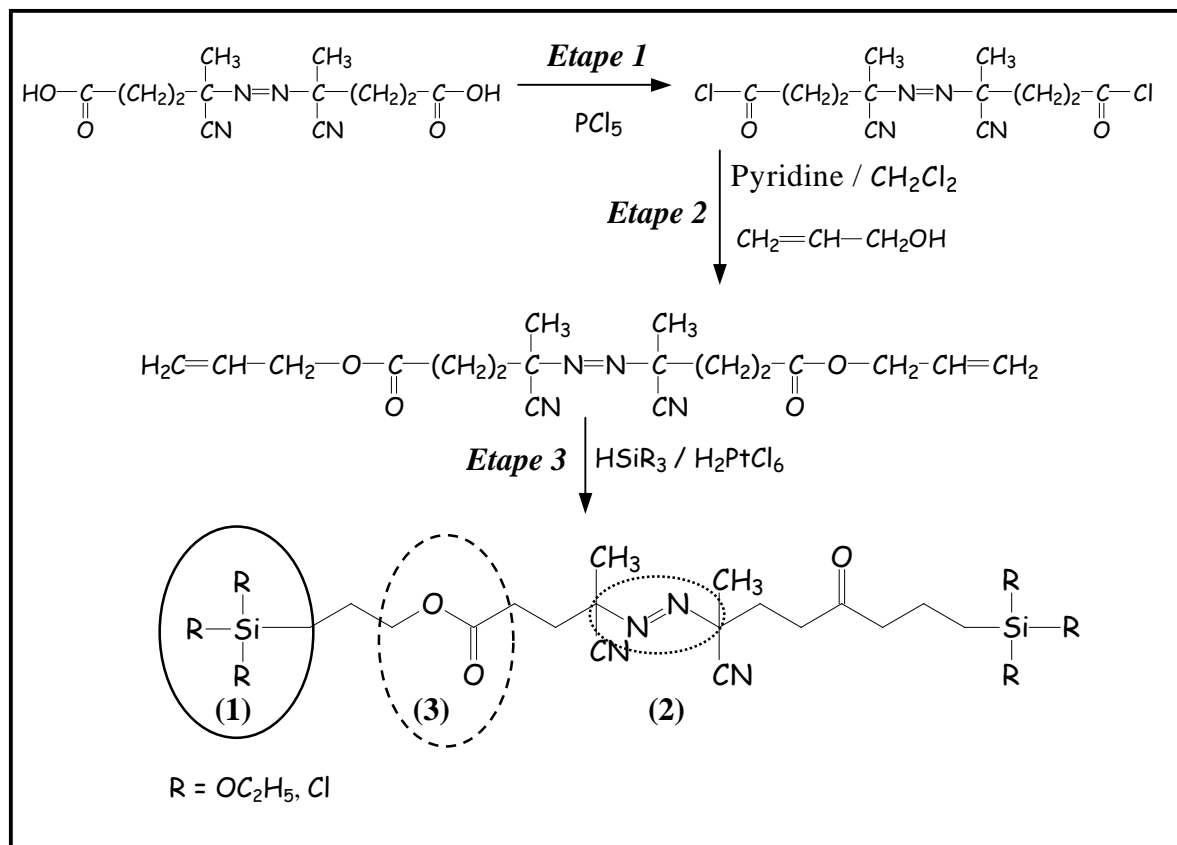
L'élaboration et la synthèse d'agents de couplage sont basées sur une « ingénierie » moléculaire faisant intervenir plusieurs réactions. En effet, nous voulions des agents de couplage possédant une fonction permettant le greffage sur des surfaces de silice, d'une fonction permettant d'amorcer une polymérisation radicalaire contrôlée et enfin une fonction permettant de cliver les chaînes de polymères pour pouvoir caractériser les chaînes générées en surface.

### **II.1. Premiers systèmes développés au laboratoire**

#### **a) Synthèses multi-étapes d'agents de couplage**

Le premier agent de couplage synthétisé au laboratoire était basé sur un amorceur radicalaire classique diazoïque dérivé de l'AIBN. Sa synthèse a été inspirée par les travaux de Rühle et al<sup>29-32</sup>. Sur la figure II.1.1., on peut voir les différentes étapes nécessaires à l'ajout de la fonction greffable (1) à la fonction amorçante (2) et clivable (3) présentes sur la molécule de départ.

En effet pour pouvoir greffer cet agent sur une surface de silice, il faut que la molécule possède soit une fonction chlorosilane soit une fonction alcoxysilane. Pour ajouter ce type de fonction, on réalise une réaction d'hydrosilylation entre une fonction allylique et un silane (étape 3), il faut donc au préalable incorporer cette fonction allylique (étape 2). L'agent de couplage obtenu permet, en ajoutant un contre radical nitroxyle dans le milieu réactionnel, une polymérisation radicalaire contrôlée. Ce système est appelé bi-moléculaire car il fait intervenir deux molécules, une pour générer les radicaux et l'autre pour contrôler la polymérisation, on le nommera par la suite NMP2. Cet agent a été utilisé pour le greffage d'acrylate de N-butyle sur des billes de silice<sup>1-6,10</sup> et sur des plaques de silicium<sup>9</sup>.

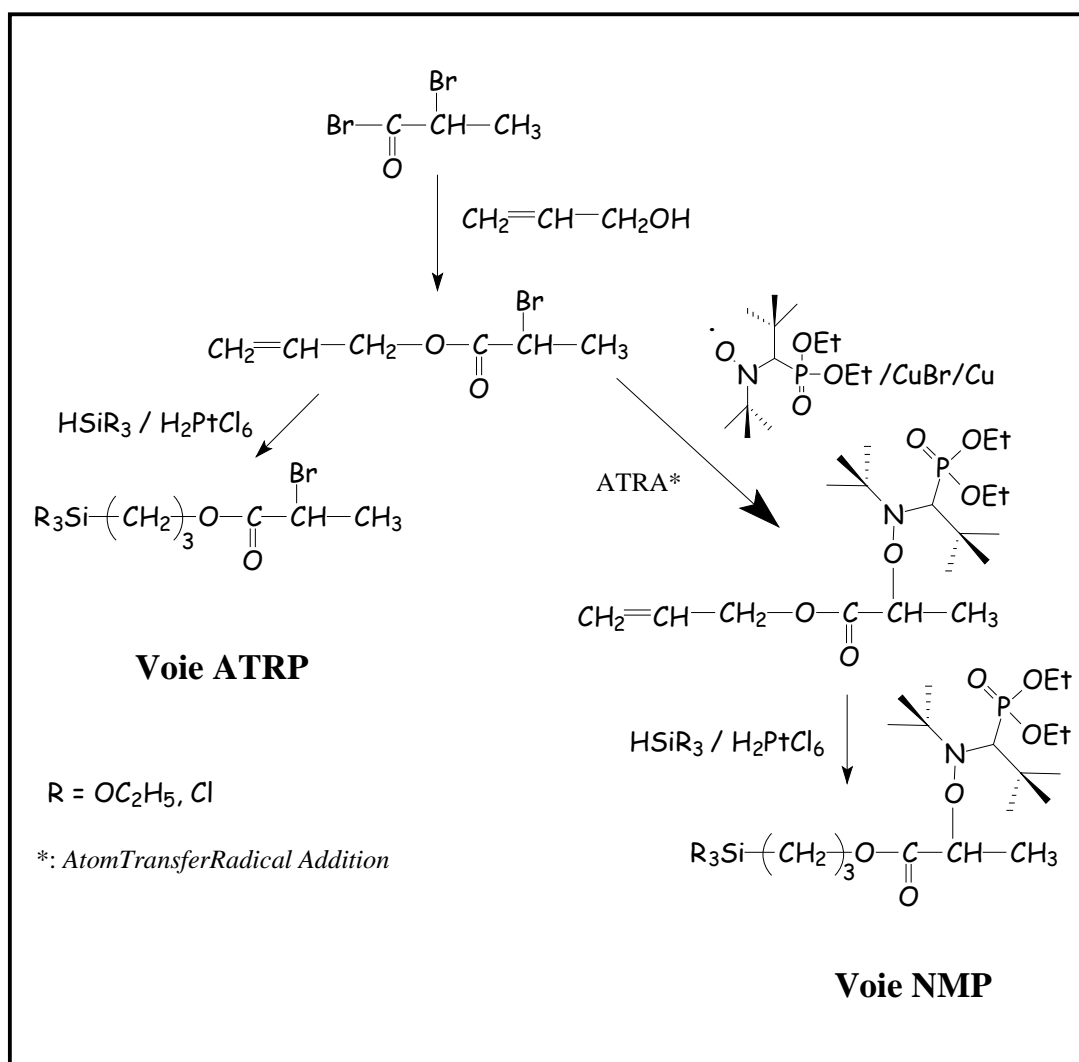


**Figure II.1.1 :** Synthèse d'un amorceur azoïque symétrique greffable

Par la suite, nous avons développé deux nouveaux agents de greffage pour comparer avec celui décrit ci-dessus : un système unimoléculaire de NMP (NMP1) ainsi qu'un agent de couplage utilisable en ATRP. Pour les deux agents, nous sommes partis du 2-bromopropionate de bromure capable de nous mener à l'élaboration d'un agent de couplage utilisable en ATRP ou en NMP après des synthèses multi-étapes (figure II.1.2).

Comme pour l'agent de couplage à base d'AIBN, il faut dans un premier temps intégrer une fonction allylique pour ensuite incorporer la fonction greffable par hydrosilylation. Cette première étape est inspirée d'une synthèse décrite par T. Von Werne et T.E Pattern<sup>23</sup>. La synthèse de l'agent ATRP ne fait intervenir qu'une seule étape intermédiaire tandis que pour l'agent NMP1 deux étapes sont nécessaires. Elle consiste à former une fonction alcoxyamine qui servira une fois greffée à amorcer la polymérisation par l'intermédiaire de nitroxyde. Un brevet ATOFINA développé par Couturier et al. décrit la synthèse d'alcoxyamine à partir d'un nitroxyde comme le SG1 ; c'est une réaction de type

Atom Transfer Radical Addition, réaction de chimie organique qui a inspiré l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Nous avons donc utilisé cette réaction pour incorporer une fonction alcoxyamine à notre agent de couplage.



**Figure II.1.2** : Synthèses multi-étapes des agents de couplage pour les voies ATRP et NMP unimoléculaire

### b) Greffage des amorceurs

Nous avons pu montrer l'influence de la structure de ces agents de couplage sur la densité de greffage sur des particules de silice identiques<sup>2</sup>. Les mêmes conditions de greffage ont été utilisées pour les trois agents (temps, température, concentration, purification). Les particules greffées furent caractérisées par diverses techniques (Infra-Rouge à Transformée de

Fourrier ou IRTF, Spectroscopie Photo-Electronique à Rayonnement X ou XPS, Analyse Thermo-Gravimétrique ou ATG) et des différences de densité de greffage ont été observées. En XPS, nous avons vu une différence du rapport des signaux des pics C(1s) et Si(2p), ce rapport étant le plus important pour l'agent ATRP, l'agent NMP1 présentant le plus faible ratio. Par ATG, nous avons déterminé quantitativement la valeur de la densité de greffage. En effet, par ATG on dégrade toute la matière organique (amorceur) alors que la partie inorganique (silice) est stable. Connaissant la perte de masse et la surface spécifique de la silice, on peut alors calculer la densité de greffage. A partir des mesures en ATG, il est apparu clairement que l'agent de couplage ATRP présentait la plus haute densité de greffage ( $1,2 \text{ mol.nm}^{-2}$ ) confirmant bien les résultats XPS. Pour les systèmes NMP, on obtient une densité de  $0,8 \text{ mol.nm}^{-2}$  pour NMP2 et  $0,5 \text{ mol.nm}^{-2}$  pour NMP1. Ces résultats s'expliquent par la taille des molécules. Si on compare les agents NMP1 et ATRP, on voit que la partie nitroxyle de NMP1 entraîne une gêne stérique plus importante que le Brome présent dans l'agent ATRP, ce qui va diminuer la diffusion des amorceurs à la surface des particules de silice. La taille de la molécule de NMP2 est beaucoup plus importante que celles des deux autres agents de couplage mais il faut aussi noter que cet agent est symétrique, ce qui va aussi entraîner une diminution de la densité de greffage même s'il a été prouvé que cela avait une faible influence. Bartholome et al. ont obtenu des densités de greffage similaires ( $0,5 \text{ mol.nm}^{-2}$ ) avec un agent de couplage de type NMP unimoléculaire greffé sur des particules de silice<sup>47</sup>.

### c) Polymérisations *in-situ*

A partir des silices greffées par les agents de couplage, nous avons polymérisé l'acrylate de n-butyle à la surface. Lors des premiers greffages de polymère, que ce soit en radicalaire classique<sup>29-32</sup> ou en radicalaire contrôlée<sup>35-40</sup>, de l'amorceur libre était présent en solution comme amorceur « sacrificiel ». Des chaînes libres (non greffées) étaient ainsi obtenues, la polymérisation de ces chaînes libres crée spontanément une quantité suffisante de nitroxyle stable permettant d'instaurer l'équilibre espèce dormante-espèce active pendant la propagation. Pour nos greffages de poly(acrylate de n-butyle) sur les particules de silice, nous avons donc rajouté dans le milieu de la MONAMS. La présence de chaînes libres formées dans le milieu ainsi que la possibilité de cliver les chaînes greffées, nous a permis de comparer les cinétiques de polymérisation en solution et à la surface de la silice pour les deux systèmes NMP (NMP1 et NMP2)<sup>5</sup> (tableau II.1.1).

	[BA] / [Amorceur] <sup>a)</sup>	[SG1]/ [Amorceur] <sup>a)</sup>	$\tau$ (%) <sup>b)</sup>	$Mn_{th}$ <sup>c)</sup>	Polymère libre		Polymère greffé <sup>d)</sup>	
					$Mn$ <sup>c)</sup>	$Ip$	$Mn$ <sup>c)</sup>	$Ip$
<b>PBA1</b>	250	0	65	21 500	22 000	1.36	16 000	1.16
<b>PBA2</b>	500	0	70	45 000	44 000	1.39	38 000	1.08
<b>NMP1</b> <b>PBA3</b>	1 300	0	62	102 000	99 200	1.39	96 000	1.06
<b>PBA4</b>	500	0.05	65	42 000	42 500	1.18	33 000	1.05
<b>PBA1</b>	400	0.05	8	4 100	4 800	1.22	4 400	1.20
<b>PBA2</b>	400	0.05	25	12 800	10 400	1.15	8 700	1.12
<b>NMP2</b> <b>PBA3</b>	400	0.05	65	33 300	30 700	1.13	24 000	1.05
<b>PBA4</b>	1500	0.05	70	134 400	137 600	1.19	104 700	1.10

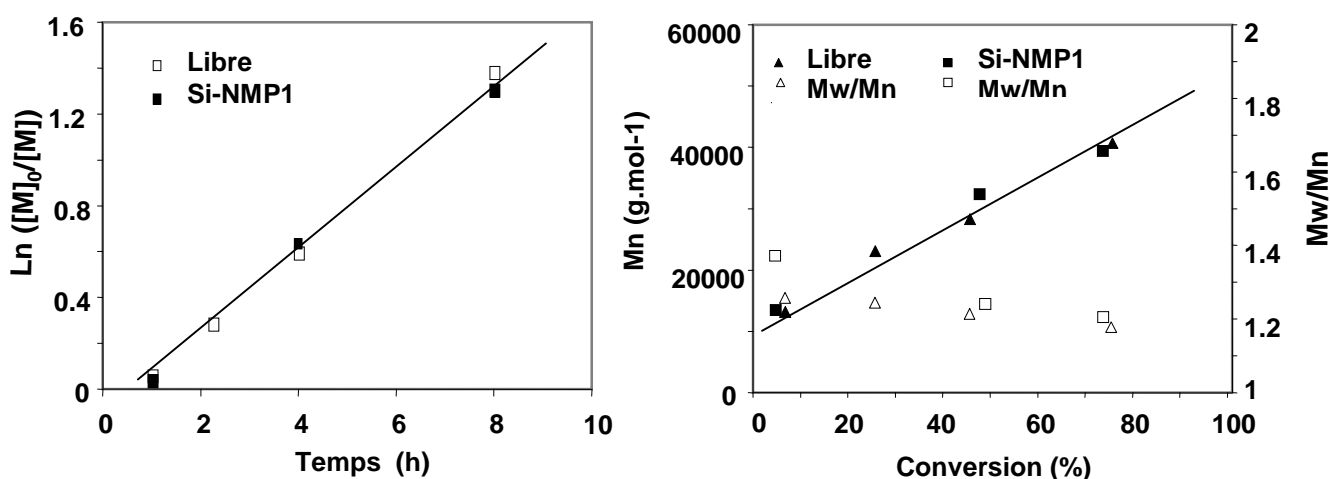
<sup>a)</sup> Amorceur = amorceur libre + greffé <sup>b)</sup> par gravimétrie <sup>c)</sup> Masse molaire en  $g.mol^{-1}$  <sup>d)</sup> après dégreffage

**Tableau II.1.1** : Comparaison entre polymères libres et greffés

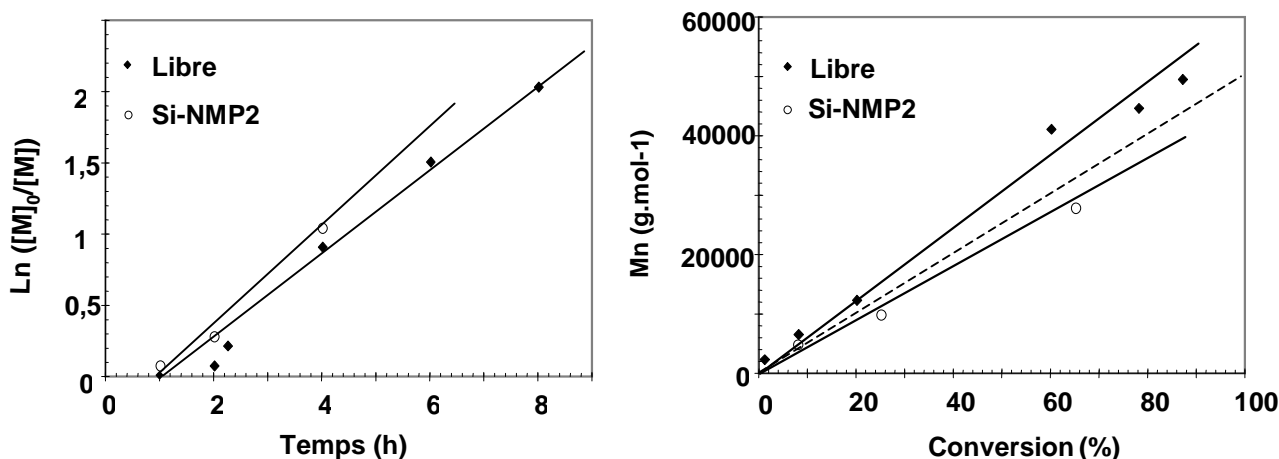
On observe un bon accord entre les valeurs des masses molaires théoriques et expérimentales même pour les plus grands rapports monomère/amorceur et même sans excès de contre-radicaux. La masse molaire des polymères greffés apparaît plus faible que celle des polymères générés en solution, de plus leur indice de polymolécularité est plus faible. Un tel comportement avait déjà observé pour des silices de ce type et peut être attribué à la porosité de ces silices et également la présence d'une plus forte concentration locale en contre radical SG1 à la surface des particules de silice. Cette forte concentration a pour effet de diminuer la vitesse de propagation et donc d'obtenir des masses molaires plus faibles. Cette explication est confirmée par les basses valeurs de l'indice de polymolécularité (<1,2) même sans ajout de contre radical. Armes et al.<sup>41</sup> ont aussi observé une différence de cinétique lors de greffage de polyélectrolytes par ATRP à la surface de particules de silice mono disperses préparées à partir de siloxane par méthode Stöber, silices soient disant non poreuses, ce qui tendrait à prouver que ce phénomène n'est pas seulement lié à la porosité. Cependant, il faut noter que Bartholome et al. n'ont pas observé cette différence de cinétique lors de greffage sur des silices non poreuses, ce qui montre que la morphologie de la silice joue quand même un rôle

dans ce phénomène. Ce phénomène est confirmé par A. Perro qui a montré l'existence d'une porosité dans les particules de silice générées par méthode Stöber<sup>49</sup>.

Pour regarder le caractère contrôlé/vivant de la polymérisation *in-situ*, nous avons tracé l'évolution de  $\ln[M]_0/[M]$  avec le temps et l'évolution de la masse molaire avec la conversion pour NMP1 (figure II.1.4) et NMP2 (figure II.1.5) pour un ratio [monomère]/[amorceur] de 400 et un excès de contre radical SG1 de 5%.



**Figure II.1.4 :** Variation de  $\ln[M]_0/[M]$  avec le temps et de  $M_n$  et  $M_w/M_n$  avec la conversion

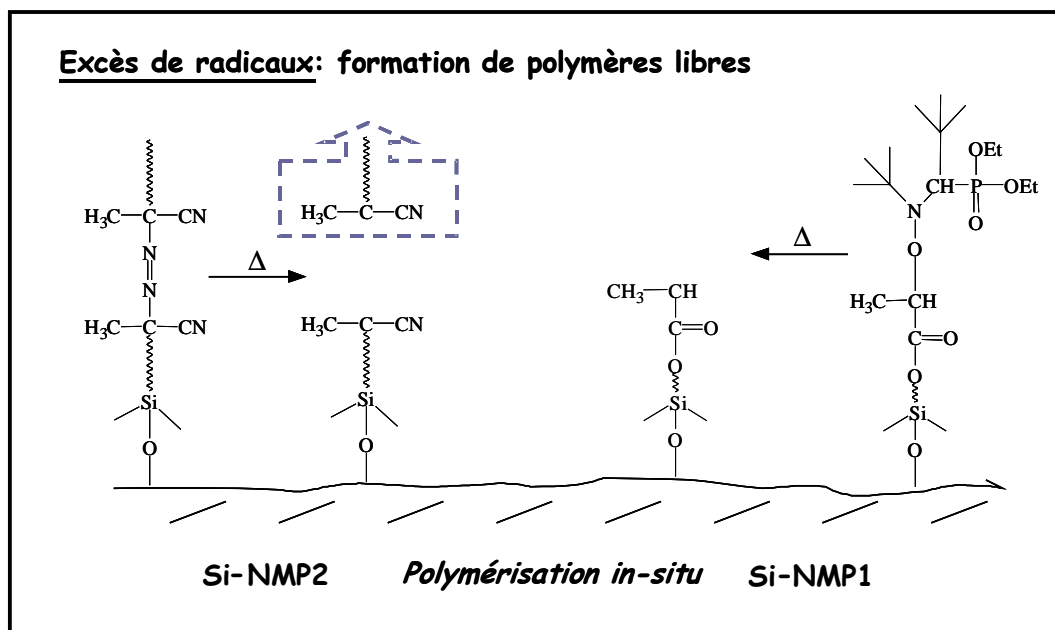


**Figure II.1.5 :** Variation de  $\ln[M]_0/[M]$  avec le temps et de  $M_n$  avec la conversion

Pour les deux systèmes (NMP1 et NMP2), il y a linéarité de  $\ln[M]_0/[M]$  avec le temps et de la masse molaire avec la conversion, confirmant un caractère contrôlé en solution et à la surface des particules de silice. Pour NMP1, les cinétiques en solution et *in-situ* sont



semblables tandis que pour NMP2, on observe une réelle différence. Cette différence dans le cas de NMP2 s'explique par le fait que l'agent de couplage est symétrique et il se peut que l'une des extrémités de la molécule ne soit pas greffée. Dans ce cas, lors de la rupture homolytique de la double liaison N=N, une partie de la molécule est libérée dans le milieu augmentant ainsi la concentration en radicaux dans la solution (Schéma II.1.1). Ce type de comportement avait été démontré par Rühle et al.<sup>30-32</sup>, lors d'une polymérisation radicalaire classique à partir de particules de silices greffées par un amorceur similaire à NMP2. La formation de chaînes libres avait été observée sans ajout d'amorceur libre dans le milieu réactionnel.



**Schéma II.1.1 :** Schématisation de l'amorçage de la polymérisation in-situ pour les agents de couplages NMP1 et NMP2

Après polymérisation de l'acrylate de n-butyle à partir de particules de silice, des nano-composites hybrides organiques/inorganiques sont obtenus. Ces nano-composites ont été caractérisés par ATG pour évaluer la densité de chaînes de polymère par unité de surface. Nous avons calculé la densité de greffage des amorceurs de la même façon. Le calcul donne des valeurs, pour le système NMP2, allant de 0,06 molécule.nm<sup>-2</sup> à 0,03 molécule.nm<sup>-2</sup> pour des chaînes de polymère de masse comprise 20 000 à 100 000 g.mol<sup>-1</sup> soit entre 110 et 50 chaînes par particule de silice. Ces résultats correspondent à environ 15-30% de la quantité initiale d'agent de couplage greffé sur les particules de silice, efficacité similaire à celle de

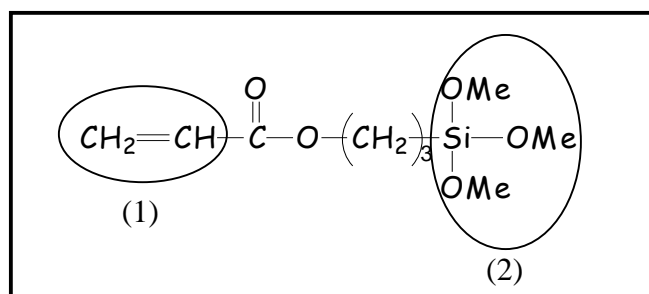
l'amorceur azoïque et en accord avec les valeurs obtenues par Bartholome et al. L'efficacité varie avec la masse molaire du polymère greffé : plus la masse molaire du polymère est grande moins l'efficacité est importante et la densité de greffage est faible. Cela peut s'expliquer par un effet d'encombrement stérique généré par la croissance des chaînes limitant l'accès des monomères aux centres actifs. D'autres explications possibles sont l'agrégation des particules de silice réduisant la surface accessible pour la polymérisation *in-situ* ou le dégreffage des chaînes macromoléculaires au cours du temps à cause de la température élevée utilisée lors de la polymérisation (120°C).

Les différents agents de couplage synthétisés au sein de notre laboratoire se sont avérés être capables de former des nano-composites hybrides organiques/inorganiques aux dimensions macromoléculaires bien définies avec des densités de greffage relativement importantes. Ils permettent aussi la formation de brosses de copolymères par réinitialisation thermique de la fonction alcoxyamine se trouvant au bout des chaînes de polymères<sup>4</sup>. Ainsi nous avons pu greffer des copolymères polystyrène-*bloc*-poly(acrylate de n-butyle) sur des particules de silice et regarder l'influence de ce greffage sur les propriétés thermiques du copolymère. Les résultats obtenus avec nos systèmes en terme de densité de greffage, d'efficacité d'amorçage, de cinétique de polymérisation sont du même ordre que ceux obtenus par d'autres équipes. Cependant, la synthèse de ces agents de couplages fait intervenir plusieurs étapes longues et contraignantes. Un de nos objectifs était donc de mettre au point un nouvel agent de couplage facile à élaborer et donnant des résultats similaires à ceux obtenus avec les trois agents de couplage présentés précédemment.

## II.2. Synthèse d'un nouvel agent de couplage

Nous voulions un agent de couplage de type alcoxyamine toujours composé des trois fonctions décrites précédemment (greffable, amorçable et clivable) et facile à mettre en œuvre. A la même période, Arkema a développé et mis sur le marché un nouvel amorceur de NMP : la MAMA. La MAMA présente la particularité de se dissocier à partir de 25°C et d'avoir des constantes et des températures d'activation différentes selon les monomères utilisés. Nous avons vu en la MAMA, la possibilité de former une nouvelle alcoxyamine greffable. Pour limiter le nombre d'étapes dans la synthèse de ce nouvel agent de couplage, il

nous fallait trouver une molécule présentant à la fois une double liaison, permettant de la coupler à la MAMA, et une fonction de type silane permettant le greffage sur des surfaces de silice. Le triméthoxysilylpropyle acrylate (TMSPA) présente ces deux caractéristiques (figure II.2.1).



**Figure II.2.1 :** Structure du triméthoxysilylpropyle acrylate

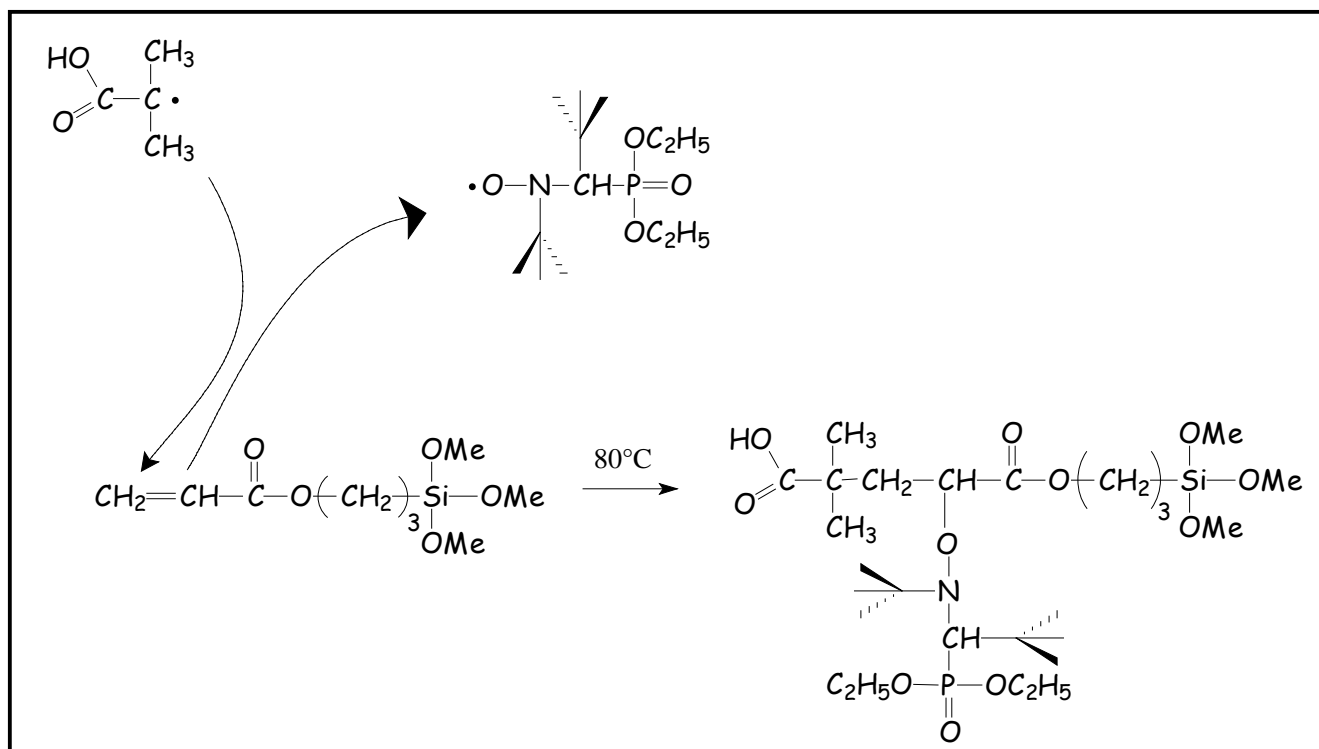
(1) double liaison permettant la réaction avec la MAMA

(2) fonction permettant un greffage sur la silice

L'étape permettant de coupler la MAMA à la TMSPA fait intervenir le même type de mécanisme qu'une polymérisation par NMP. Cependant pour obtenir la molécule désirée, on se place à une température inférieure à celle de polymérisation d'un monomère acrylate et on utilise un rapport [TMPSA]/[MAMA] proche de un ce qui permet de n'incorporer qu'une molécule de TMSPA par molécule de MAMA. Cette réaction, appelée mono-addition ou piégeage thermo-dépendant de radicaux, est décrite sur la figure II.2.2. Par la suite on appellera cette nouvelle alcoxyamine greffable NMP3.

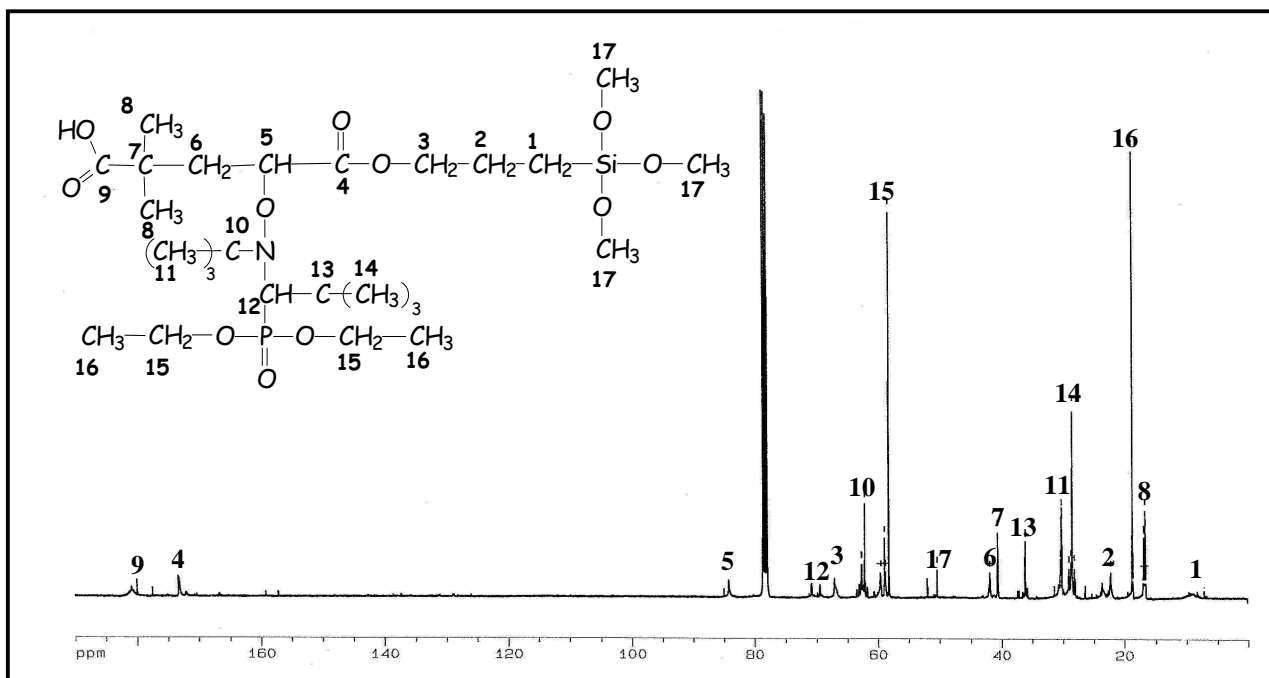
La synthèse de ce nouvel agent de couplage se fait dans de l'éthanol absolu, pour éviter la condensation des groupements méthoxysilane avec l'eau, en utilisant les conditions suivantes :

- température : 80°C
- 4 heures de réaction
- [TMSPA]/[MAMA] = 1,1
- $m_{\text{ethanol}}/m_{\text{MAMA}} = 2$
- atmosphère inerte (dégazage du milieu réactionnel par un flux d'azote)



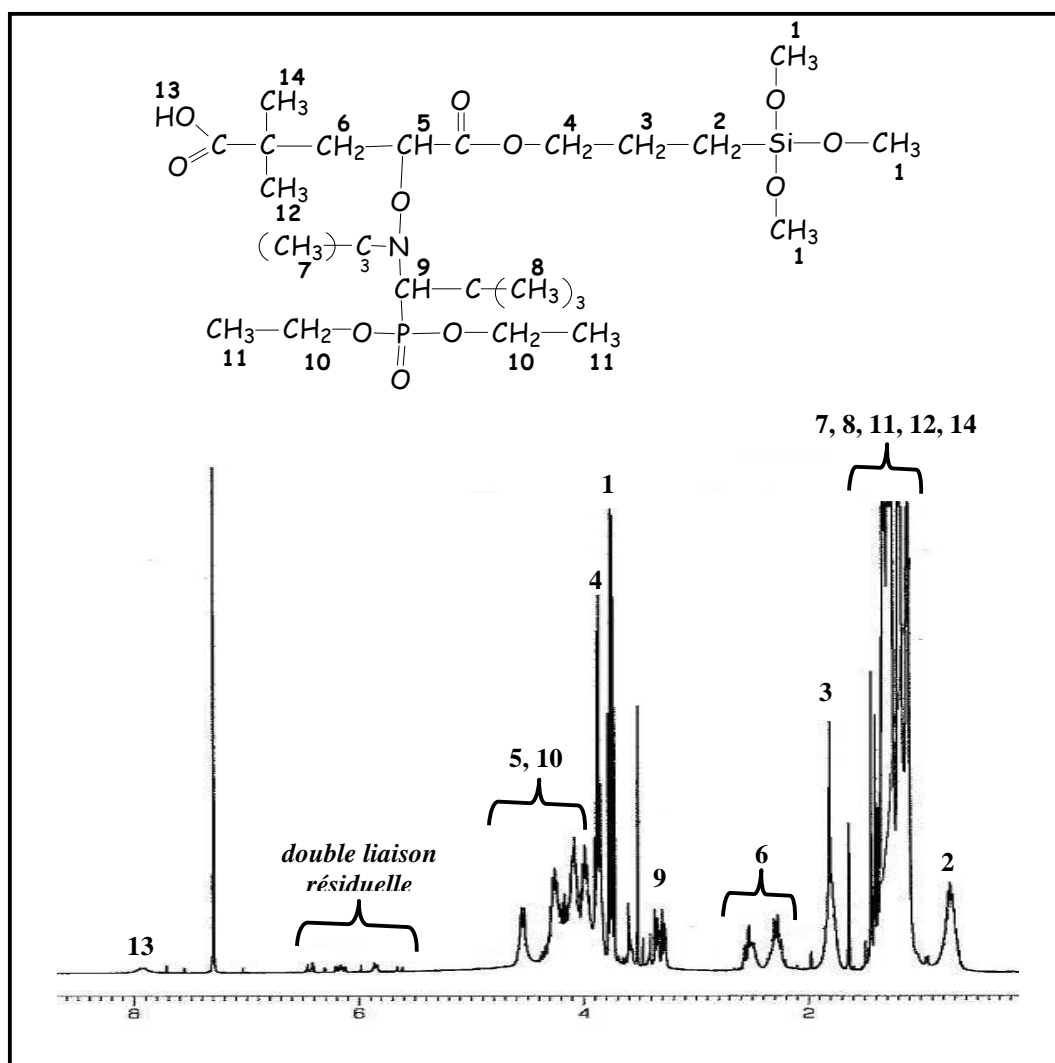
**Figure II.2.2 :** Formation d'une alcoxyamine greffable à base de MAMA : NMP3

En fin de réaction, une caractérisation par RMN est réalisée pour vérifier si la molécule désirée est bien formée et regarder l'avancement de la réaction. En RMN  $^{13}\text{C}$  (figure II.2.3), on constate que le taux d'avancement de la réaction est important. En effet le signal caractéristique de la double liaison du TMSPA devant se situer à 125 ppm a disparu. Cet avancement sera calculé par RMN  $^1\text{H}$ . Nous avons pu attribuer les différents signaux provenant de la TMSPA et de la MAMA. On peut observer que le déplacement chimique du pic correspondant au carbone quaternaire (C7) issu de la MAMA est modifié, ce pic se déplace de 69 ppm pour la MAMA à 41 ppm pour la nouvelle alcoxyamine, preuve qu'il y a bien eu couplage entre la MAMA et la TMSPA au niveau de ce carbone.



**Figure II.2.3 :**  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  après réaction entre la MAMA et la TMSPA

La  $\text{RMN}^1\text{H}$  (figure II.2.4) nous permet de quantifier ce taux d'avancement important. Le signal à 0,7 ppm correspond aux protons  $\text{CH}_2\text{-Si}$  de la nouvelle alcoxyamine et aux protons  $\text{CH}_2\text{-Si}$  de la TMSPA résiduelle. De plus entre 5,9 et 6,2 ppm on observe des pics relatifs aux trois protons de la double liaison résiduelle de la TMSPA qui n'a pas réagi. Si on fait le rapport des intensités entre ces deux massifs, on peut calculer le taux de TPMSA résiduel et donc le degré d'avancement de la réaction de couplage. On a ainsi calculé un avancement de 95% au bout de quatre heures de réaction. Ce taux d'avancement relativement élevé nous permettra par la suite d'utiliser directement le mélange réactionnel pour le greffage sans étape de purification.



**Figure II.2.4 :** RMN  $^1H$  après réaction entre la MAMA et la TMSPA

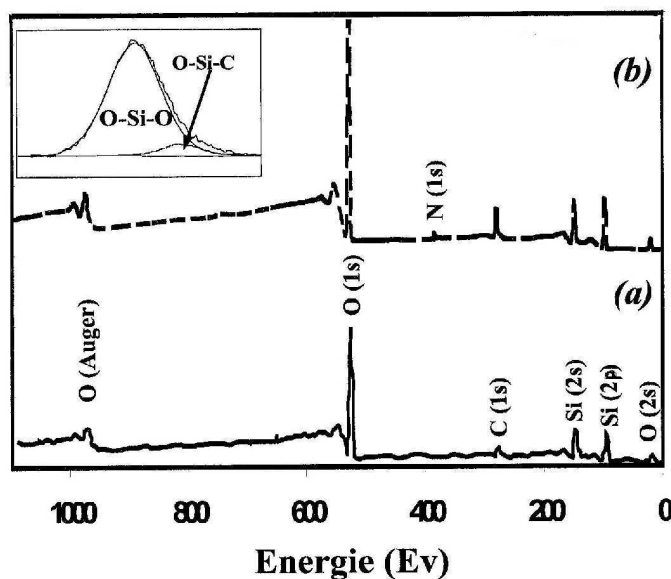
### II.3. Greffage de la nouvelle alcoxyamine

Nous avons mis au point la synthèse en une seule étape d'une alcoxyamine greffable sur des surfaces de type silice grâce à la présence de fonctions méthoxysilane. Nous avons donc par la suite greffé ce nouvel agent de couplage sur des particules de silice colloïdale obtenues par synthèse Stöber.

### a) Mise en évidence du greffage chimique

Le greffage s'effectue par hydrolyse des fonctions alcoxysilane en fonctions silanol grâce à la présence d'eau adsorbée à la surface de la silice. Ces fonctions silanols se condensent ensuite avec les fonctions silanol présentes à la surface du substrat solide. Dans notre cas, la réaction de greffage est réalisée directement dans la suspension de silice obtenue par la méthode de Stöber. On introduit à cette suspension (composée de 1g de silice pour 30mL de solution) la quantité en agent de couplage voulue et on laisse agiter à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite on distille 50% du solvant qui favorise le greffage. Au final, une série de centrifugation et de dispersion de la silice dans un solvant sec et filtré permet la purification de la silice en éliminant les agents de couplage qui n'ont pas réagi.

Dans un premier temps, les silices sont caractérisées par une technique d'analyse de surface : la spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS) pour mettre en évidence que le greffage chimique est vraiment effectif. La figure II.3.1 montre les spectres XPS de la silice pure (a), de la silice greffée par l'alcoxyamine à base de MAMA (b). Sur le spectre de la silice pure, on observe les signaux du silicium 2s à 152 et du silicium 2p à 103 eV ainsi que le signal de l'oxygène 1s à 553 eV. La présence d'un signal de type carbone sur le spectre de la silice provient de produits résiduels de la synthèse Stöber. Après greffage de l'agent de couplage, le signal du carbone augmente en intensité et s'accompagne de l'apparition du signal de type azote. Cela montre qu'à la surface de la silice, on a la présence de matière organique contenant de l'azote. Pour prouver que cette matière n'est pas adsorbée mais greffée chimiquement, il faut regarder en détail le signal du silicium. Sur la figure II.3.1 (b), on a rajouté un zoom du pic Si(2p). Après déconvolution de ce signal on peut voir qu'il résulte d'une composante de type O-Si-O à 103,4 eV mais aussi O-Si-C, cette deuxième composante à 101,6 eV montre bien que le greffage est chimique puisqu'on a apparition de liaisons carbone silicium.



**Figure II.3.1 :** Spectre XPS de la silice pure (a) et de la silice greffée par l'agent de couplage à base de MAMA (b)

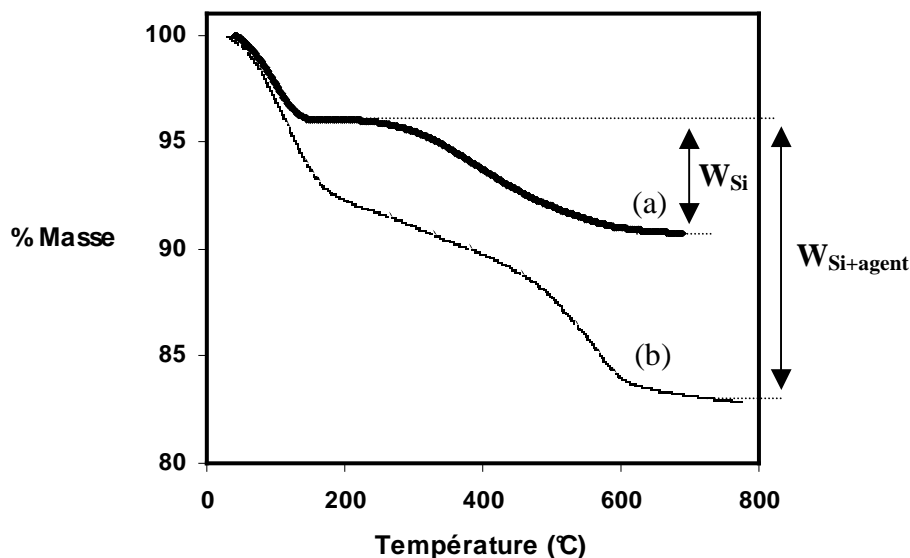
### b) Densité de greffage

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est possible de déterminer la densité de greffage en amorceur par analyse thermo-gravimétrique. Cette technique est très utilisée et permet de remplacer l'analyse élémentaire utilisée auparavant et basée sur à peu près le même principe de combustion. Brittain<sup>44</sup>, Patten et Armes<sup>51</sup>, notamment, l'ont utilisé pour calculer les densités de greffage de chaînes de polymères greffées sur des particules de silice.

Si on regarde les thermogrammes de la silice Stöber pure et de la silice greffée par l'agent de couplage (figure II.3.2), on voit que l'on a une première perte de masse entre 30°C et 150°C attribuée à l'évaporation de solvants résiduels. Une deuxième perte de masse est observable pour la silice pure à partir de 200°C. Elle est due à la présence de composés organiques adsorbés au cours de la synthèse de Stöber. Pour la silice greffée, il y a aussi une perte de masse dans la même gamme de température, cette perte est beaucoup plus importante et correspond à la dégradation des résidus organiques de la synthèse Stöber ainsi que de la dégradation de l'agent de couplage greffé.



La comparaison des pertes de masse de ces deux silices permet donc de calculer une densité de greffage en agent de couplage. Il faut noter que si le composé organique ne s'est pas entièrement dégradé à 700°C, on sous-estime alors la densité de greffage calculée. Par conséquent, les valeurs données correspondent à un minimum de densité de greffage.



**Figure II.3.2 :** Thermogramme d'une silice Stöber pure (a) et d'une silice greffée par l'agent de couplage NMP3 (b)

La densité de greffage est calculée selon la formule suivante :

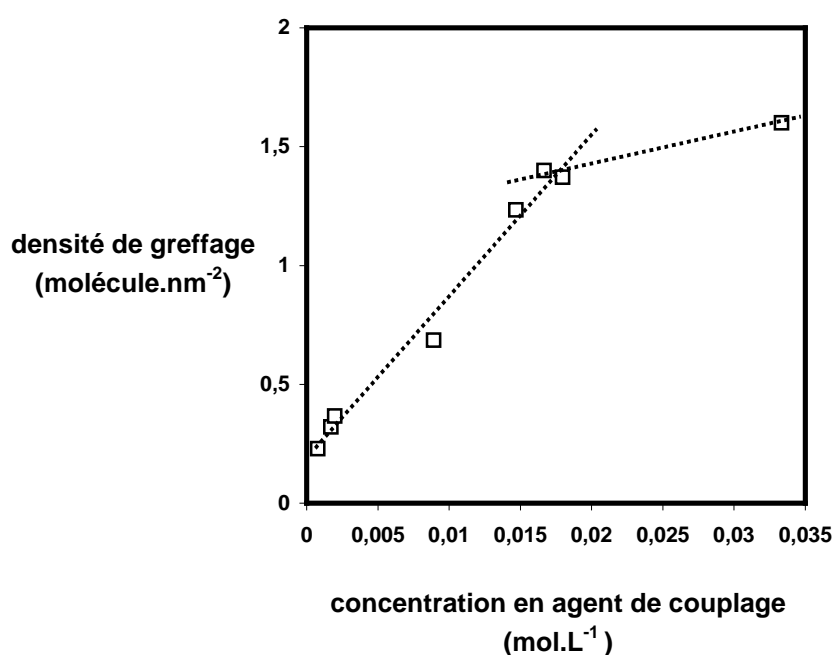
$$\sigma_{\text{agent}} = \frac{\frac{W_{\text{si+agent}}}{100 - W_{\text{si+agent}}} \times 100 - W_{\text{Si}}}{M \times S_{\text{Si}} \times 100} \times \text{Na}$$

Avec :

- $\sigma$  : densité de greffage en molécule.nm<sup>-2</sup>
- $W_{\text{si+agent}}$  : perte de masse de la silice greffée entre 200°C et 700°C
- $W_{\text{Si}}$  : perte de masse de la silice Stöber non greffée entre 200°C et 700°C
- $M$  : masse molaire de l'agent de couplage greffée (calculée sans tenir compte des fonctions d'ancrages méthoxysilane) (495 g.mol<sup>-1</sup>)

- $S_{si}$  : surface spécifique de la particule de silice ( $59 \times 10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $N_a$  : nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ molécule} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Pour optimiser et contrôler les densités de greffage, nous avons réalisé des greffages à diverses concentrations en agent de couplage. Les silices greffées sont ensuite analysées par ATG pour calculer la densité de greffage. L'évolution de la densité de greffage avec la concentration en amorceur greffable dans le milieu réactionnel est donnée par la figure II.3.3. La densité de greffage augmente avec la concentration en agent de couplage jusqu'à atteindre un pallier à environ  $1,5 \text{ molécule} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Cette valeur de 1,5 est légèrement inférieure à celles obtenues par Bartholome<sup>48</sup> avec un approche similaire à la notre ; dans leur cas, le couplage se réalise en même temps que le greffage et les molécules ainsi greffées ne sont pas toutes des amorceurs potentiels (piégeage de radicaux par effet cage). Ces valeurs restent toutefois inférieures à celles décrites dans la littérature pour des systèmes de type ATRP<sup>35-43</sup> probablement du fait d'une plus grande gêne stérique engendrée par la partie alcoxyamine de l'agent de couplage.



**Figure II .3.3 :** Evolution de la densité de greffage en agent de couplage en fonction de la concentration

Toutefois, on peut conclure que nous avons mis au point une nouvelle alcoxyamine greffable et synthétisable facilement en une seule étape. Cette alcoxyamine donne des densités

de greffage largement satisfaisantes et permet la formation des brosses de polymères d'épaisseur homogène et contrôlée après amorçage d'une polymérisation *in-situ* et laisse la possibilité de greffer des copolymères<sup>6,10</sup>.

### **III. Greffages de polyélectrolytes sur plaques de silicium**

Le comportement de molécules de polyélectrolytes (PE) en contact avec une surface solide est fondamentalement différent de celui de polymères non chargés. Quand une couche de polymère, comportant des charges, est attachée à la surface d'un substrat solide, sa structure et ses propriétés sont dictées par des interactions électrostatiques. Les répulsions entre les segments du polymère chargé ainsi que les forces électrostatiques entre le PE et la surface à laquelle il est attaché, influencent fortement les propriétés physiques de la couche<sup>50</sup>. Un des systèmes constitués de PE liés à une interface solide largement étudiés sont les brosses de PE. Ces brosses consistent en de longues chaînes de PE greffés de manière dense sur des surfaces planes ou courbes.

Il existe un intérêt théorique important pour de tels systèmes. Le principal intérêt vient du fort confinement des contre-ions dans la couche de polymère, la forte pression osmotique qui en résulte entraîne un comportement non habituel de ces systèmes et apportent de nouvelles propriétés en comparaison des brosses de polymères non-chargés. Du point de vue expérimental, les premiers systèmes décrits étaient obtenus par physisorption<sup>51-56</sup>, malheureusement avec cette méthode de préparation on peut avoir une désorption ou un déplacement des chaînes suivant l'environnement<sup>54-56</sup>, ce qui rend leur étude compliquée. Depuis quelques années l'étude de brosses de PE greffées chimiquement est en plein essor grâce notamment au développement de la technique « grafting from » et permettent une comparaison avec les prédictions théoriques. Ces nouveaux types de matériaux sont devenus le sujet de nombreuses recherches du fait de nombreuses questions fondamentales que posent leurs propriétés originales mais aussi du fait d'un grand nombre d'applications possibles dans le domaine de la nanoscience notamment.

Une première stratégie pour former des brosses de PE est de greffer des polymères neutres qui peuvent être modifiés chimiquement en PE comme la sulfonation de PS<sup>57,58</sup>. Cependant, une telle modification requiert généralement des conditions difficiles et peut entraîner des réactions secondaires. De plus les degrés de conversion sont souvent limités. Le seul cas notable échappant à ces désavantages est la réaction de quaternisation de fonctions ammonium substituées qui peut conduire à des brosses de PE cationiques avec une conversion quasi totale. Il est donc préférable de greffer directement les PE.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, il existe deux voies permettant le greffage chimique de polymère sur un substrat solide. Avec la technique « grafting to » des polymères chargés ou non sont attachés à la surface par formation d'une liaison covalente entre un fonction terminale de la chaîne de polymère et le solide. Avec cette technique Auvray et al. on attaché des poly(styrène sulfonate) terminés par une fonction trichlorosilane sur des surfaces planes<sup>57</sup>. L'avantage de cette technique est que le polymère est préparé et caractérisé avant son greffage et de cette manière il est possible de former une couche de polymère bien définie. Cependant, au fur et à mesure du greffage les chaînes macromoléculaires doivent diffuser à travers un film de polymère en croissance pour accéder aux sites réactifs de la surface, ce qui limite la densité de greffage. De ce fait la technique « grafting from » reste la voie de synthèse la plus adaptée pour la formation de brosses de PE denses. En effet, de fortes densités de greffage peuvent être obtenues par cette voie de synthèse puisque les molécules greffées dans un premier temps sont des amorceurs qui ont une taille très inférieure à celle des chaînes de copolymères. On n'a donc plus cette gêne stérique évoquée pour la méthode « grafting to » et limitant la densité de greffage. Ensuite il suffit d'amorcer la polymérisation *in-situ* pour obtenir la brosse de polymère. Cette approche a largement été utilisée par Rühle et al.<sup>59-61</sup> pour la préparation de brosses de PE sur des surfaces planes et présentant de fortes densités de greffage. De cette manière des brosses de PE peuvent être préparées en polymérisant *in-situ* des monomères chargés.

La technique « grafting from » peut être combinée avec n'importe quelle technique de polymérisation permettant de former de longues chaînes ; pour cela il suffit de greffer l'amorceur adéquat. Deux types de polymérisation sont bien adaptés à la formation de brosses de polymère. La polymérisation radicalaire contrôlée qui permet de préparer des chaînes de polymères de faible indice de polymolécularité et la polymérisation photochimique qui est particulièrement appropriée pour créer des motifs sur des surfaces planes. Ballauf et al. ont amorcé la polymérisation de monomères hydro-solubles à la surface de particules colloïdales par « photo-activation »<sup>62</sup>. Cette méthode appelée « photo-emulsion polymerization » a été appliquée pour le greffage de PAA, de poly(acide styrene sulfonique) (PSSA)<sup>63,64</sup> et de PE cationique sur des particules de latex. Les cœurs de ces latex sont synthétisés par une polymérisation en émulsion, ils sont ensuite recouverts par un film de polymères contenant des « photo-amorceurs ». L'illumination de ces particules entraîne la génération de radicaux en surface capables d'amorcer la polymérisation radicalaire des monomères présents dans la solution aqueuse.

D'autres méthodes permettent la formation de brosses de PE. Ahrens et al. ont montré la formation de brosses de PE en utilisant un copolymère di-blocs constitué d'un bloc hydrophobe non cristallisable de poly(éthyléthylène) (PEE) et d'un bloc de PSSA pour former une mono-couche de polymère à l'interface eau-air<sup>66,67</sup>. Le bloc hydrophobe de PEE fluide à température ambiante permet d'accrocher le bloc PSS à l'interface eau-air. Ce système a été utilisé pour vérifier des prédictions de théories sur les brosses de PE planes. Une approche similaire a été utilisée par Cohen Stuart et al. pour former des films de PS-*b*-PAA qu'ils ont ensuite transférés sur des wafer de silicium<sup>68,69</sup>. Une autre approche intéressante est celle présentée par Ponsinet et al.<sup>70</sup>. Ils utilisent des copolymères di-blocs symétriques PS-*b*-PAA qui forment des phases lamellaires à l'état solide. Ces phases lamellaires peuvent être gonflées par l'eau ou par des solutions salines et le degré de gonflement peut être analysé précisément par diffraction de rayon X aux petits angles. Les résultats qu'ils ont obtenus à partir de ces systèmes se trouvent en bon accord avec les prédictions théoriques.

La théorie distingue deux classes de brosses de PE. Si des chaînes de PE fortement dissociées, telle que le PSSA, sont greffées sur une surface, on forme une brosse « quenched ». Le degré de dissociation des unités monomères de ces systèmes est indépendant du pH du milieu.

Des brosses de PE « annealed » sont obtenues si le PE greffé sur la surface est un PE faible, c'est le cas du PAA. Alors dans ce cas, l'ionisation des chaînes dépend directement du pH local qui dépend à la fois du pH et de la force ionique de la solution. Ainsi, le pH devient un critère influençant la brosse de PE, on a une brosse pH sensible. Pour les deux types de brosses (« annealed » et « quenched ») les interactions entre les unités chargées des chaînes peuvent être modifiées en changeant la force ionique du milieu. À faible concentration en sel, les propriétés de la brosse de PE sont majoritairement gouvernées par les interactions électrostatiques. Par contre à forte concentration en sel, ces interactions électrostatiques sont écrantées et la brosse de PE se comporte comme une brosse de polymères non chargés. Ainsi, le pH et la salinité sont deux variables externes pouvant influencer le comportement des brosses de PE. La nature du solvant ainsi que des interactions entre les chaînes de PE et des contre-ions sont deux autres variables auxquelles les brosses peuvent répondre. En jouant sur tous ces stimuli, il est possible de moduler les propriétés d'une surface et de former des surfaces aux propriétés adaptatives décrites aussi comme « smart » dans la littérature.

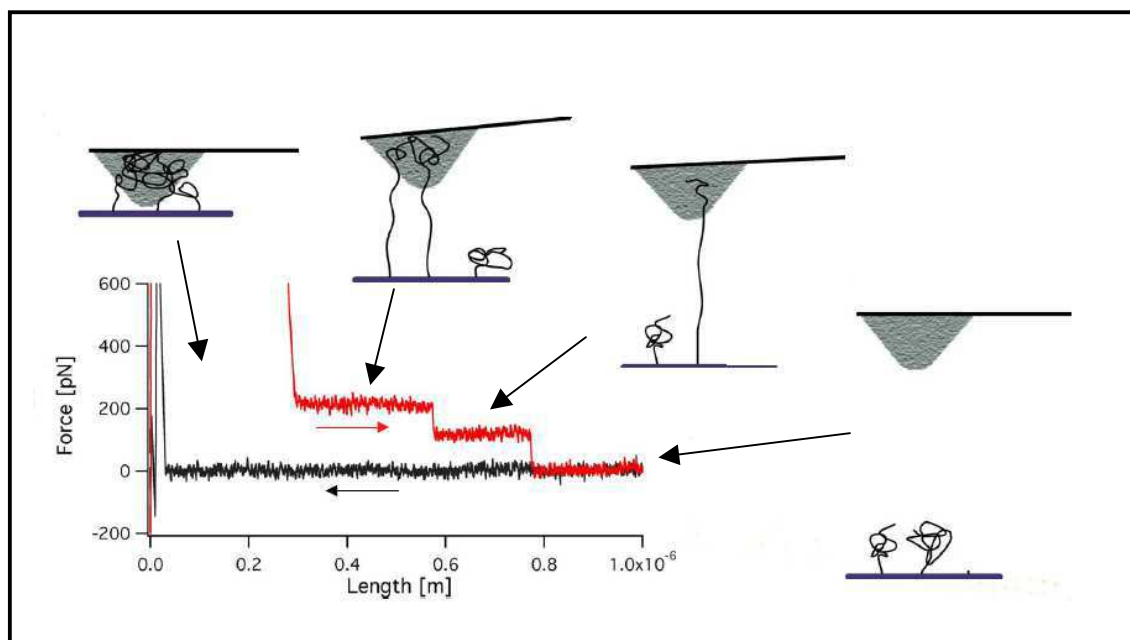
Les agents de couplage développés au sein du laboratoire pour la formation de brosse de polymère neutre sur des particules de silice nous offre la possibilité de polymériser de manière contrôlée l'acide acrylique et de former des brosses de PE sur de surface « siliciées ». Nous avons donc réalisé des brosses de PE sur des surfaces planes inorganiques telles que les wafers de silicium et étudier leur comportement. Nous avons réalisé deux systèmes. Le premier consiste en des wafers de silicium greffés par des homopolymères de PAA, ce système entre dans le cadre d'une collaboration avec le Center for Nanoscience et l'Université Ludwig-Maximilians de Munich. Pour le deuxième système, nous avons greffé des polymères à gradient pour regarder la structuration de ces brosses amphiphiles sous l'effet de stimuli par AFM en milieu aqueux.

### **III.1. Manipulation de chaînes de PAA par spectroscopie de force AFM**

Grâce aux compétences du laboratoire acquises ces dernières années en terme de greffage de polymères sur des substrats solides, une collaboration avec le Center for Nanoscience et l'Université Ludwig-Maximilians de Munich a démarré sous la forme d'un post doctorat avec le LPCP. Le but de la collaboration était de mieux comprendre les relations structures/propriétés de couches de polymères ce qui permettrait par la suite de contrôler les propriétés de tels matériaux. Pour cela, des caractérisations au niveau moléculaire sont nécessaires. Plusieurs techniques sont employées pour étudier la conformation de polymères liés à des surfaces. Parmi ces techniques, la spectroscopie de force AFM est l'une des plus puissantes et sensibles. Cette technique a déjà été utilisée avec grande précision pour mesurer des forces intra et inter moléculaires au niveau de chaînes individuelles de polymères<sup>71-74</sup> et s'est révélée très utile pour la détermination de conformation de polymères et la mesure de force de liaisons au niveau uni moléculaire<sup>71,75-77</sup>. Notamment, l'équipe du Professeur Gaub du Center for Nanoscience de Munich a étudié les interactions de macromolécules individuelles à l'interface solide-liquide par spectroscopie de force AFM<sup>71-76</sup>.

Dans un premier temps, je présenterai le sujet de ce post doctorat ainsi que quelques résultats importants obtenus. Ensuite, j'aborderai le travail que j'ai effectué durant ma thèse dans le cadre de ce projet.

Le sujet du post doctorat était de caractériser par AFM la structure de chaînes de polyélectrolytes, isolées et greffées chimiquement sur une surface solide, et de regarder l'effet du pH sur ces chaînes. Le système choisi est le poly(acide acrylique) greffé sur des plaques de silicium (wafer de silicium) par SINMP. Le poly(acide acrylique) va physiquement interagir avec la pointe (tip) de l'AFM et à son approche va s'absorber sur celle-ci. Ensuite une désorption est réalisée en retirant le tip du substrat. La mesure de la force d'interaction pendant la désorption d'une chaîne isolée donne à la fois une information sur la longueur de la chaîne étirée ainsi que sa force d'adhésion. Ainsi, des profils force-extension présentant une série de plateaux sont obtenus (figure III.1.1). La hauteur des plateaux reflète la magnitude de la force de désorption d'une chaîne de polymère et la longueur du plateau est proportionnel à la longueur de la chaîne adsorbée.

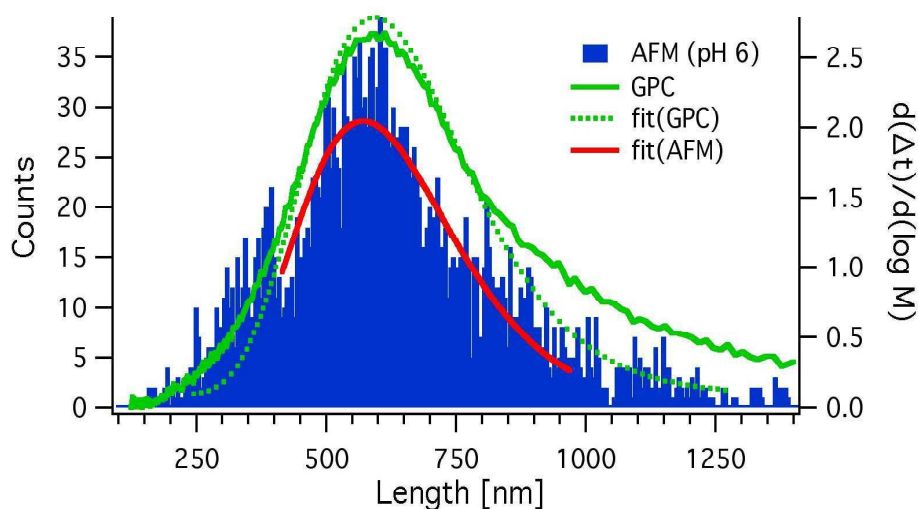


**Figure III.1.1** : Exemple type de courbes force-distance obtenues par AFM

Les premiers échantillons étudiés sont des wafers qui dans un premier temps ont été greffés par l'alcoxyamine NMP2. Par la suite, une NMP *in-situ* a permis de greffer des



chaînes de poly(acide acrylique). Pour pouvoir manipuler des chaînes isolées, une faible densité de greffage était nécessaire. La densité obtenue pour ces premiers wafers était de 0,005 chaînes par  $\text{nm}^2$  pour des chaînes d'une longueur de 590 nm (déterminée par CES) et d'une polymolécularité de 1,3. Les mesures AFM sont réalisées en milieu aqueux à différents pH. Par cette première étude, il a été montré que la distribution de la longueur des plateaux ne dépendait pas seulement de la vraie longueur des chaînes de polymères greffées mais aussi de la conformation de ces chaînes, gouvernée par des interactions intramoléculaires, et de la qualité du solvant ainsi que de la force d'adsorption des monomères acide acrylique sur la pointe AFM. Lorsque les chaînes de PAA sont en bon solvant, il y a une forte adsorption de la chaîne de polymère sur la pointe AFM. Pour une solution de pH proche du pKa (pH = 6), la distribution des longueurs de désorption coïncide avec la distribution des longueurs de chaînes obtenus par CES<sup>78</sup> (figure III.1.2).



**Figure III.1.2 :** *Distribution et des distances obtenues par SFM (histogramme) et des masses molaires par CES à pH 6*

Cette première étude a donc permis de déterminer les interactions intra-chaînes en manipulant par AFM des chaînes isolées. L'étape suivante était de réaliser ce même type de manipulation AFM sur des wafers de silicium ayant des densités de greffages plus importantes pour étudier cette fois-ci des interaction inter-chaînes et de voir s'il était possible de discriminer ces deux types d'interactions. Mon travail fut donc de préparer trois nouveaux

échantillons présentant trois densités de greffage différentes pour des longueurs de chaînes de PAA greffées identiques.

Pour réaliser ces nouveaux wafers, nous avons décidé d'utiliser la nouvelle alcoxyamine greffable NMP3 à base de MAMA présentée précédemment. Le fait d'employer un nouvel agent de couplage change les propriétés de la surface par rapport aux propriétés des wafers greffés par l'agent NMP2 utilisée lors de la première étape du projet. Il nous fallait donc un nouveau wafer avec une densité de greffage voisine de celle utilisée ( $0,005 \text{ chaînes.nm}^{-2}$ ) lors de l'étude précédente. Ensuite il nous fallait une densité beaucoup plus importante qui permette de manipuler plusieurs chaînes à la fois, la densité envisagée était de  $0,15 \text{ chaînes.nm}^{-2}$ , enfin une troisième densité intermédiaire de  $0,03 \text{ chaînes.nm}^{-2}$  a été décidée.

Pour greffer l'agent de couplage sur le wafer de silicium, il faut au préalable activer chimiquement la surface. Cette activation est faite par action, à  $120^\circ\text{C}$  pendant deux heures, d'une solution dite « piranha » constituée d'un mélange d'acide sulfurique concentrée et eau oxygénée à 60%/40% en volume. La plaque est ensuite rincée abondamment à l'eau distillée puis séchée sous flux d'azote. La surface du wafer présente alors une quantité importante de fonctions silanols (entre 3 et 5 fonctions silanols par  $\text{nm}^2$ ), permettant le greffage de l'agent de couplage par condensation.

Pour le greffage, on laisse le wafer immerger pendant 12 heures dans une solution d'éthanol à la concentration en agent de couplage voulue. Ensuite, on porte le mélange réactionnel à reflux pendant deux heures pour favoriser le greffage. Le wafer est ensuite lavé plusieurs fois à l'éthanol puis séché sous azote. A partir de ces wafers greffés par l'agent de couplage, on peut amorcer une polymérisation *in-situ* de l'acide acrylique. Pour le greffage du polymère, on immerge le wafer dans une solution contenant de l'amorceur libre (MAMA), le monomère et le solvant de la réaction (1,4-dioxane). Pour tous nos wafers, nous voulions la même masse molaire de poly(acide acrylique), pour cela nous avons étudié les mêmes conditions de polymérisations qui sont les suivantes :

- $[\text{AA}]/[\text{MAMA}] = 3500$
- $[\text{AA}]_0 = 3 \text{ mol/L}$
- solvant : 1,4-dioxane

- Température de polymérisation : 120°C
- Temps de réaction : 4 heures

Après la polymérisation, le wafer est lavé plusieurs fois avec l'éthanol, bon solvant du PAA, pour éliminer le polymère absorbé généré dans la solution. Puis le wafer est séché par de l'azote. Le polymère libre est récupéré et caractérisé par RMN et CES pour déterminer ses caractéristiques macromoléculaires ( $M_n$ ,  $I_p$ ). Nous considérons par la suite que le polymère greffé est identique au polymère libre généré dans le milieu réactionnel.

Les wafers lavés puis séchés sont ensuite caractérisés par XPS et par ellipsométrie. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X nous permet de vérifier que le greffage chimique du polymère est bien effectif et d'avoir une première valeur qualitative sur la densité de greffage. La figure III.1.2 montre les spectres obtenus pour trois wafers supposés posséder des densités de greffage différentes pour des chaînes de PAA de même longueur. Sur les trois spectres on peut voir la présence d'un pic de carbone C(1s) de forte intensité, ce pic prouve la présence d'une couche importante de composés organiques. Si on compare les rapports des signaux O(1s) et C(1s), on peut dire que la couche organique est plus épaisse pour l'échantillon WPAA1 (a) et la plus faible pour l'échantillon WPAA3 (c). La déconvolution des pics Si(2p) de ces trois spectres montre la présence de liaisons chimiques de type O-Si-C et prouve que le greffage est bien chimique. Cette déconvolution confirme aussi que la densité de greffage est plus grande pour WPAA1 et plus faible pour WPAA3 puisque la contribution de la liaison O-Si-C au pic Si(2p) diminue de (a) à (c). On peut remarquer aussi que les pics dus à la silice sont très peu intenses pour l'échantillon WPAA1 ce qui montre que l'épaisseur de la couche de polymère est importante et voisine de la limite de pénétration du faisceau XPS (limites correspondant au libre parcours moyen des électrons c'est à dire 15-20nm). Enfin on peut noter la présence de pics d'azote, preuve que l'alcoxyamine est bien présente en surface et que l'on peut, après réamorçage, former un copolymère di-blocs. Ces résultats qualitatifs observés pour les épaisseurs des couches formées par greffage et des densités peuvent être quantifiées par ellipsométrie.

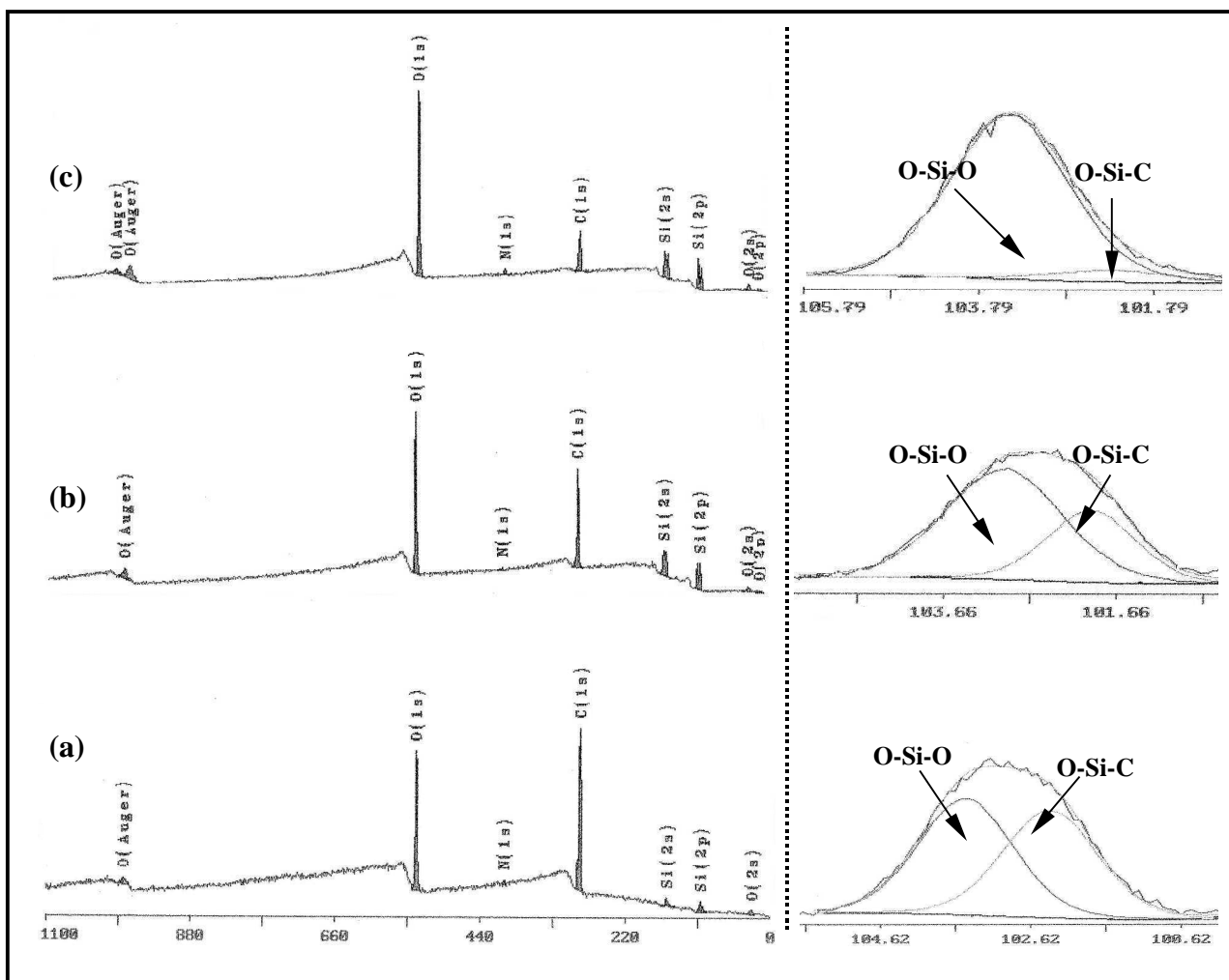
Contrairement aux particules de silices, pour les wafers de silicium on ne peut pas déterminer la densité de greffage par ATG. Cependant, l'ellipsométrie nous permet de calculer la densité de polymère greffé sur le wafer. En effet cette technique nous permet de

mesurer l'épaisseur de la couche organique. Cette épaisseur est reliée à la densité de greffage par la formule suivante :

$$\sigma_{\text{Polymère}} \approx \frac{H \times \rho \times N_A}{M_n}$$

Avec :

- $\sigma$  : densité de greffage en molécule.nm<sup>-2</sup>
- H : épaisseur mesurée en ellipsométrie en nm
- M<sub>n</sub> : masse molaire du polymère greffé (g.mol<sup>-1</sup>)
- $\rho$  : masse volumique du polymère (g.nm<sup>-3</sup>) ( $\rho_{\text{PAA}} = 1,22 \cdot 10^{-21}$  g.nm<sup>-3</sup>) - N<sub>A</sub> : nombre d'Avogadro (6,02x10<sup>23</sup> molécule.mol<sup>-1</sup>)



**Figure III.1.2** : Spectres XPS de trois wafers greffés par du poly(acide acrylique)

(a) WPAA1, (b) WPAA2 et (c) WPAA3

Plusieurs essais ont été réalisés pour obtenir les densités de greffage désirées. Le tableau III.1.1 résume les conditions expérimentales utilisées pour le greffage et les résultats obtenus. Les trois polymères greffés sont de masse molaire voisine (environ 60 000 g/mol) avec des indices de polymolécularité importantes (1,7-1,8). Ces valeurs importantes de l' $I_p$  étaient prévisibles car les masses visées sont relativement grandes pour la PRC et pour des masses molaires dans cette gamme de valeurs, le contrôle est moins bon.

	Greffage agent de couplage		Wafers greffés PAA			
	$C_{\text{agent}}$ (mol/L)	$M_n$ (g/mol) <sup>a)</sup>	$DP_n^{\text{a)}}$	$I_p^{\text{b)}}$	$h$ (nm) <sup>c)</sup>	$\sigma_{\text{PAA}}$ (chaîne/nm <sup>2</sup> )
WPAA1	0,06	61000	847	1,76	13	0,158
WPAA2	0,001	55000	764	1,7	2,5	0,033
WPAA3	0,000125	62000	861	1,8	0,5-1	<0,01

a) masse calculée par RMN <sup>1</sup>H sur le polymère libre, b) Indice de polymolécularité déterminée par CES après méthylation du PAA libre, c) épaisseur mesurée en ellipsométrie

**Tableau III.1.1** : Conditions de greffage et caractéristiques des wafers greffés synthétisés

Pour les deux premiers wafers, les densités de greffage obtenues sont en accord avec celles désirées. Pour le troisième échantillon, la densité de greffage est très faible ce qui entraîne une faible épaisseur de polymère. Il y a donc une forte incertitude sur la mesure de cette densité mais cette densité est suffisamment faible et dans la gamme de densité voulue pour pouvoir manipuler des chaînes isolées par AFM. Il faut noter que les densités de greffage en polymère obtenues sont à peu près dix fois moins importante que les densités de greffage en amorceur obtenues sur les particules de silice avec des concentrations en agent de couplage du même ordre. De ce fait, soit les densités de greffage en amorceur pour les wafers sont plus faibles soit on a les mêmes densités en amorceur mais seulement 10% de ces amorceurs greffés participent à la polymérisation.

Les échantillons synthétisés par SINMP sur wafer de silicium grâce à l'alcoxyamine greffable à base de MAMA satisfont les critères que nous nous étions fixés : trois densités de

greffage différentes et des longueurs de poly(acide acrylique) identiques. Les échantillons sont actuellement à Munich en attente des analyses AFM. En parallèle, nous avons fait une étude sur l'élongation des chaînes de PAA par ellipsométrie sur le wafer WPAA1.

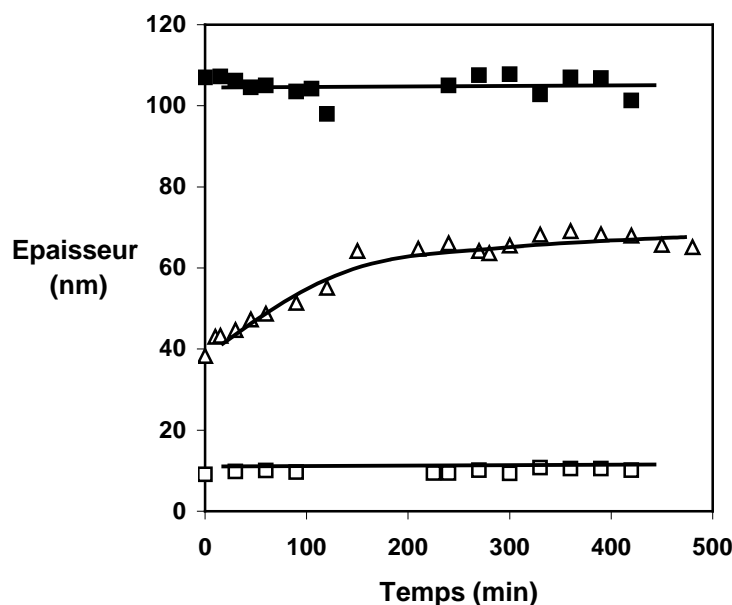
### **III.2. Elongation de PAA greffés sur un wafer de silicium**

On souhaite étudier l'élongation des chaînes de PAA greffées sur un wafer de silicium en fonction du pH. Le polymère possédant une fonction acide est sensible au pH. A faible pH, les fonctions acides sont protonées et il n'y a donc aucune interaction électrostatique entre les chaînes. Lorsque l'on augmente le pH, on va ioniser les fonctions acides et former la base conjuguée chargée négativement alors que des interactions intra et inter moléculaires vont se créer.

Par ellipsométrie, on pense donc pouvoir mettre en évidence l'effet du pH sur l'épaisseur des chaînes de PAA greffées sur le wafer. On pourra également étudier le réarrangement des chaînes en fonction du temps pour divers pH. En effet, il a déjà été montré par Zhang et al. que l'épaisseur du poly[2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate] greffé sur une surface en or dépend du pH de la solution mais aussi du temps durant lequel on laisse la couche de polymère dans cette solution<sup>79</sup>. Les mesures d'épaisseur sont réalisées sur le wafer WPAA1. On pose le wafer dans une cellule contenant une solution aqueuse sans sel et de pH connu. Au départ le wafer est sec, les chaînes de PAA sont collapsées et l'épaisseur de la couche de polymère est faible. Quand on met le wafer dans la solution aqueuse, les chaînes vont se solvater au cours du temps et l'épaisseur va augmenter. On réalise donc une cinétique de solvation de la couche de polymère. Les mesures sont réalisées en fonction du temps à intervalle régulier.

Le suivi est réalisé à trois pH différents (5, 7 et 8). Sachant que le pKa du poly(acide acrylique) est d'environ 6, à pH 5 les unités PAA sont protonées et aux pH supérieurs au pKa on a apparition de charges électrostatiques sur la chaîne. On devrait donc observer des épaisseurs plus importantes pour les pH 7 et 8 puisque les répulsions électrostatiques vont entraîner un étirement des chaînes greffées. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.2.1. Le temps  $t=0$  sur le graphique ne correspond pas au moment auquel on ajoute le

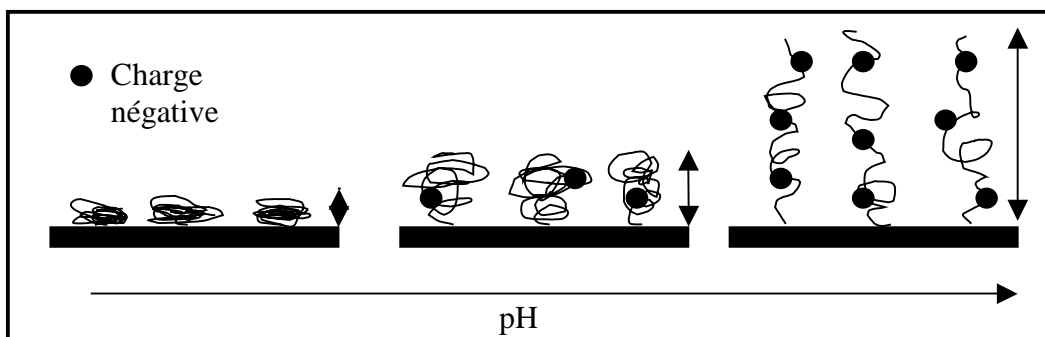
solvant dans la cellule. En effet il faut toujours un laps de temps pour régler l'appareil avant la première mesure. C'est pour cela qu'on n'a pas la même valeur d'épaisseur à l'instant  $t_0$ .



**Figure III.2.1 :** Evolution de l'épaisseur de la couche de PAA greffée avec le temps

□ pH = 5, △ pH = 7 et ■ pH = 8

A pH 5, on mesure une épaisseur faible et constante de 10 nm proche de celle observée à l'air. A pH 7, on observe une augmentation de l'épaisseur au cours du temps. En effet, à  $t=0$ , la valeur de l'épaisseur est de 38 nm et après 4h l'épaisseur atteint 65nm pour former un palier à cette valeur. Pour le pH 8, l'épaisseur de 105nm mesurée est la plus importante et il n'y a pas de variation de cette épaisseur au cours du temps. Elle reste constante tout au long des 7h du suivi. Ces résultats obtenus sont en accord avec nos attentes. En effet, l'épaisseur mesurée augmente avec le pH (schéma I.2.1).



**Schéma I.2.1 :** Schématisation de l'influence du pH sur la couche de PAA greffé

Plus le pH augmente et plus l'ionisation des chaînes de PAA est importante. Cette ionisation crée des répulsions électrostatiques intra mais également inter-chaînes qui entraînent un étirement ou stretching des chaînes. Cette épaisseur varie entre 10 nm et 105 nm pour des pH allant de 5 à 8. Cependant on note que la variation de l'épaisseur au cours du temps diffère selon le pH. L'épaisseur est constante avec le temps pour le pH le plus faible et le plus élevé, alors qu'elle croît avant d'atteindre un plateau pour le pH intermédiaire. Ceci peut s'expliquer par l'écart entre le pH et le pKa du polymère ( $pK_a \approx 5,5$ ). A pH 5, on est en dessous du pKa, la grande majorité des unités PAA sont alors protonées et la couche de polymère ne gonfle pas, l'épaisseur est faible. A pH 8, l'équilibre est vite atteint. Les unités PAA étant chargées négativement cela entraîne des répulsions électrostatiques intra et inter moléculaires. On forme alors des brosses de polymère où les chaînes ne sont plus effondrées sur la surface, mais fortement solvatées et donc étirées.

A pH 7 on est dans un régime intermédiaire, proche du pKa du polymère, et l'équilibre va être plus long à se mettre en place. Certaines unités PAA proches du wafer de silicium seront encore protonées alors que d'autres, au contraire à l'extrême surface de la brosse (meilleure solvation) seront chargées. L'ionisation des unités PAA va augmenter progressivement avec la diffusion du solvant vers l'interface polymère/wafer. Les interactions électrostatiques entre les chaînes et les unités répétitives sont alors modifiées au cours du temps, les charges se déplacent le long des chaînes pour atteindre un équilibre correspondant à une forte élongation entraînant une augmentation de l'épaisseur au cours du temps.

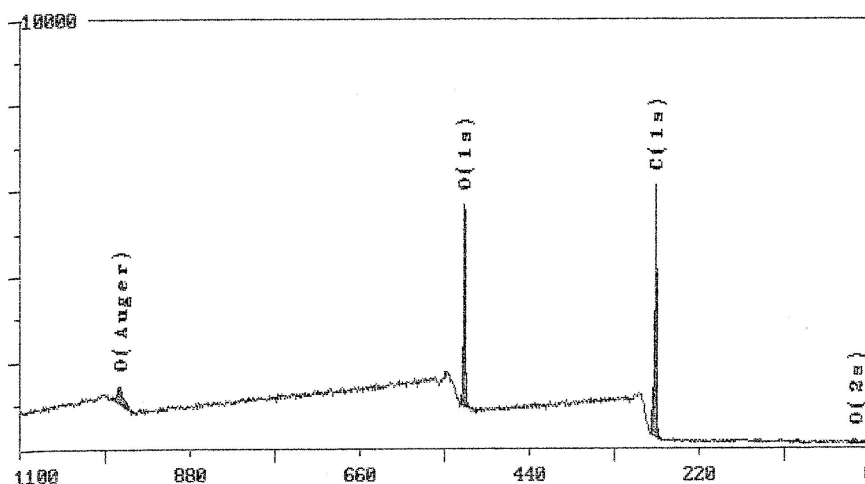
De plus, si les chaînes étaient complètement étirées, on devrait observer une élongation d'environ 150 nm pour un  $DP_n$  de 700 unités. Or nous observons à l'équilibre une élongation des chaînes de 110nm à pH 8, qui correspond à un stretching ou étirement partiel de 70%.

En complément de ces mesures par ellipsométrie, nous avons regardé l'état de la surface par AFM en milieu aqueux. Ces mesures ont été réalisées au CRPP de Bordeaux, les images présentées sur la figure III.2.2 sont faites sur une surface de 1  $\mu\text{m}^2$ . Le wafer étudié est greffé par un PAA composé de 750 unités et a une densité de greffage d'environ 0,5 chaînes.nm<sup>-2</sup>. On peut observer qu'à pH acide (pH = 4) le wafer présente une rugosité de surface. A ce pH le PAA peut s'effondrer sur la surface car il se trouve en mauvais solvant et les interactions entre le PAA et la surface sont très importantes<sup>78</sup>. A pH 7 et au delà, la surface est lisse, le PAA est en bon solvant du fait de l'ionisation de ces unités monomères. Cette





greffage importante était nécessaire. Nous avons donc utilisé les conditions de synthèse utilisées pour le greffage de l'agent de couplage sur le wafer WPAA1, c'est à dire une concentration en agent de couplage de 0,06mol/L. A partir de ces wafers greffés par l'amorceur, nous avons réalisé une polymérisation *in-situ* en utilisant les conditions décrites dans le chapitre 2 pour la formation des copolymères à gradient  $PAA_x-b-(PAA_y\text{-}grad\text{-}PS_z)$ . Après greffage, l'analyse XPS (figure III.3.1) révèle une forte densité de greffage car on ne voit plus le signal du silicium, signe que la couche de polymère formée est très épaisse (>20 nm) et homogène.



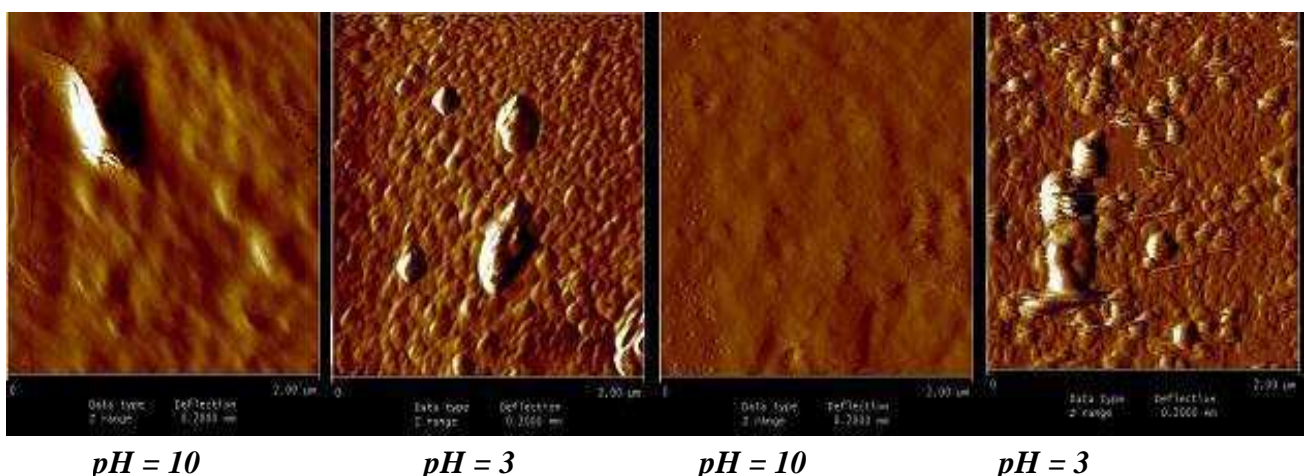
**Figure III.3.1** : Spectre XPS d'un wafer greffé par  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$

Cette forte densité de greffage observée en XPS et confirmée par la mesure des épaisseurs en ellipsométrie pour le copolymère comprises entre 10 et 20 nm. A l'aide de la formule reliant la densité de greffage à l'épaisseur de la couche de polymère, on obtient des densités de greffage comprises entre 0,3 et 0,5 chaînes.nm<sup>-2</sup>. Cette densité de greffage est beaucoup plus importante que celle obtenue pour WPAA1. Cela montre que dans ce cas, l'amorçage est plus efficace et confirme une observation déjà faite concernant les densités de greffage, qui montre que l'efficacité et les densités de greffage sur particules de silices ; en effet diminuent quand la masse molaire du polymère greffé ou que le temps de polymérisation augmente.

Deux types de copolymères ont été synthétisés correspondant aux copolymères  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}(PAA_{72}\text{-}grad\text{-}PS_{35})$  et  $PAA_{106}\text{-}b\text{-}(PAA_{37}\text{-}grad\text{-}PS_{10})$  étudiés au chapitre 2. Dans cette étude, des copolymères en solution aqueuse, nous avons montré que le copolymère  $PAA_{75}\text{-}b\text{-}$

(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) présente une forte dépendance à l'agrégation en fonction du pH et une micellisation/démicellisation pH-sensible réversible, comportement moins marqué pour PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>). Sur les figures III.3.2 et III.3.3, nous avons reporté les images AFM obtenues respectivement pour les copolymères PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) et PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-grad-PS<sub>10</sub>).

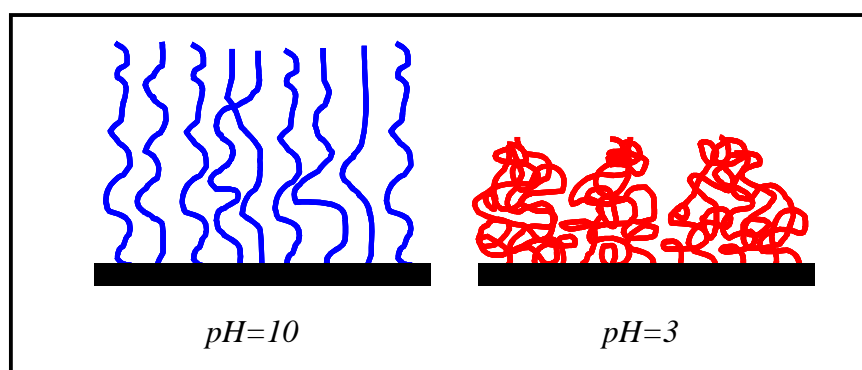
A la vue de cette forte densité de greffage, on peut s'attendre à la formation de brosses de polymères. Ce régime est effectivement observable en AFM quand on plonge le wafer greffé dans une solution de pH basique (figure III.3.2). En effet, sur les images AFM prises à pH 10, on observe la formation d'une surface homogène sans rugosité. A l'opposé, à pH 3 on observe une rugosité de surface qui peut s'expliquer par la présence d'agrégats en surface. Ce régime ressemble à un régime de clusters. Il faut noter que ces structurations observées sont réversibles comme on peut le voir sur ces photos prises successivement après plusieurs cycles de montée/descente des valeurs de pH de la solution correspondant à des ionisations différentes des unités PAA .



**Figure III.3.2 :** Images AFM d'un wafer de silicium greffée par PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-grad-PS<sub>35</sub>) en solutions aqueuse

Ces deux régimes observés (régime de brosse et régimes de cluster ) s'apparentent à ce qu'on avait préalablement observé par ellipsométrie et AFM pour le wafer WPAA1. A pH = 3 les unités PAA des chaînes de polymères sont totalement protonées, le PAA collapse et les unités PS s'agrègent du fait du caractère hydrophobe qui l'emporte sur les répulsions électrostatiques supprimées par protonation. On forme donc des agrégats en surface du wafer

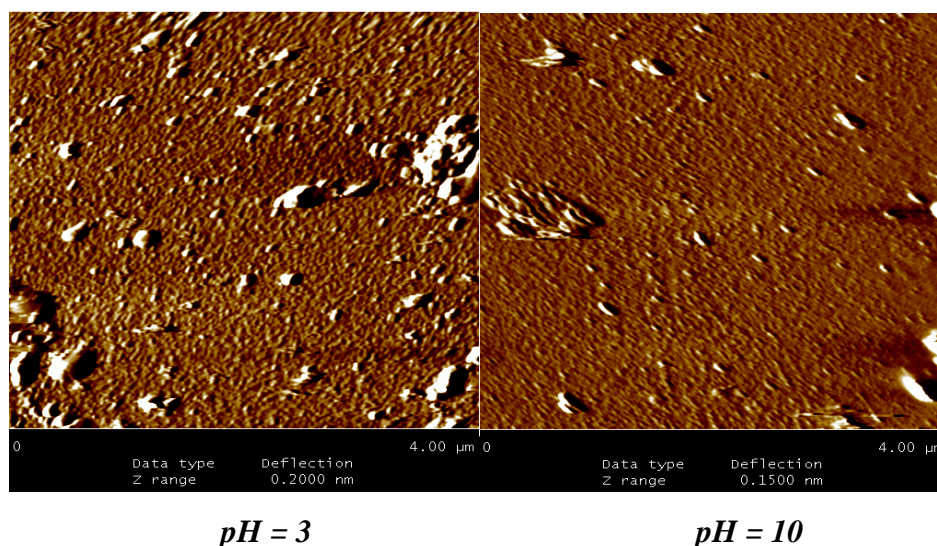
et apparaît ainsi une surface nano-structurée hydrophobe présentant une forte rugosité que l'on peut décrire comme un régime de clusters. En augmentant le pH, des charges électrostatiques vont apparaître le long des chaînes, les PAA du bloc pur ainsi que ceux du bloc à gradient de composition s'ionisent pour être à pH 10 totalement ionisées. Il y a alors présence de répulsions électrostatiques intra et intermoléculaires. De plus, du fait de la forte densité de greffage et de la présence de ces répulsions, les chaînes n'ont plus qu'une possibilité, s'étirer et former une surface hydrophile de faible rugosité ( $I_p \approx 1,4$ ). Ainsi on arrive à un régime de brosse. Le phénomène de structuration est schématisé sur le schéma III.3.1. Cette structuration suit le même principe que le comportement associatif sensible au pH observé pour le copolymère PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>) en solution aqueuse.



**Schéma III.3.1** : Schématisation de la structuration, en fonction du pH, des chaînes de polymères greffés sur le wafer de silicium à pH=3 : « clusters » et à pH=10 : régime de brosse

Sur la figure II.3.3 est représentée le même cycle de ionisation/protonation des unités PAA sur un wafer greffé par le copolymère PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>). Dans ce cas présent à pH = 3, on observe le même type de surface nano-structurée hydrophobe du fait que les interactions hydrophobes des unités PS l'emportent puisqu'on a pas de répulsions électrostatiques due aux unités PAA protonées. Lorsque le pH augmente, on observe la conservation de cette nano-structuration avec toutefois des changements notables. En effet, on peut mettre en évidence une plus faible rugosité toute en conservant une structuration de surface. Ce phénomène pourrait être attribué au fait que le cœur des agrégats, comme démontré au chapitre 2 pour ce type de copolymère, pourrait gonfler par ionisation des unités PAA. Une dissociation partielle des agrégats pH stimulée peut avoir lieu sans aller jusqu'à une démicellisation complète. Cette conservation de la nano-structure greffée est due à la

présence de stickers riches en unités PS à l'extrémités des chaînes qui maintiennent ces agrégats dans un environnement plus hydrophile dû aux répulsions électrostatiques intra et inter « clusters ». La surface ainsi « gonflée » apparaît moins rugueuse sans toutefois menée à une surface plane comme dans le cas du copolymère PAA<sub>75</sub>-*b*-(PAA<sub>72</sub>-*grad*-PS<sub>35</sub>). Ce comportement diffère de celui observé en solution aqueuse puisqu'on a vu que les agrégats disparaissent aux pH fortement basiques. Ce type de comportement pourrait être spécifique de chaînes greffées. En effet, nous avons montré que le caractère de micellisation/démicellisation était fonction du pH mais aussi de la concentration en polymère. En surface nous avons une concentration locale en chaînes de polymères très importante qui pourrait modifier et moduler les comportements observés en solution.



**Figure III.3.3 :** Images AFM d'un wafer de silicium greffée par PAA<sub>106</sub>-*b*-(PAA<sub>37</sub>-*grad*-PS<sub>10</sub>) en solutions aqueuse

## **IV. Conclusion**

Notre but dans ce dernier chapitre était de montrer la possibilité de former des couches de polyélectrolytes liées de façon covalente à des substrats solides. En effet, le comportement de polyélectrolytes en contact avec des surfaces solides est un domaine très intéressant et fait l'objet de nombreuses études théoriques mais peu de systèmes expérimentaux sont décrits. Le plus souvent les systèmes étudiés font intervenir des polymères adsorbés plutôt que lié de manière chimique au substrat, ce qui implique de nombreux désavantages pour ces études (par exemple la désorption en fonction du solvant).

Depuis quelques années, notre laboratoire a développé des méthodes de greffages chimiques de polymères sur des particules de silice. Cette méthode de greffage consiste dans une première étape à greffer un amorceur ce qui permet d'obtenir des densités de greffage importante et par la suite de générer in-situ des chaînes de polymères. Si on combine cette méthode de greffage à une technique de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut former des couches de polymères aux dimensions contrôlées et de faible rugosité. Les systèmes étudiés au laboratoire et décrits également dans la littérature se limitaient aux polymères de type élastomères ou thermoplastiques. Nous avons donc décider de greffer de nouveaux types de polymères : des polyélectrolytes.

Les systèmes d'amorceurs greffables appelés agent de couplage se doivent de comporter une fonction permettant de les greffer sur le substrat solide et une fonction permettant d'amorcer une polymérisation radicalaire contrôlée. Les premiers agents de couplage développés au laboratoire ainsi que ceux décrits dans la littérature nécessitent un nombre d'étapes chimiques importantes et requièrent parfois des conditions contraignantes (cas de l'étape d'hydrosilylation par exemple). Dans ce chapitre nous avons présenté la synthèse en une seule étape d'une nouvelle alcoxyamine greffable à base de MAMA. Cette nouvelle alcoxyamine donne des densités de greffage similaires voir meilleure que les agents de couplage utilisés auparavant.

L'utilisation de ce nouvel agent de couplage a permis de greffer des polyélectrolytes sur des wafers de silicium. Un premier système, constitué de chaînes de poly(acide acrylique) greffée, a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le Center for Nanoscience et



l'Université Ludwig-Maximilians de Munich pour étudier les interactions inter et intra-moléculaire par spectroscopie de force AFM. Pour cette étude trois wafers ont été préparés avec des densités de greffage différentes et des longueurs de chaînes de polymères identiques. Ces trois échantillons devraient permettre de déterminer et de discriminer deux types d'interactions : intra et inter moléculaires. Sur le wafer présentant la plus importante densité de greffage, nous avons réalisé en parallèle une étude sur l'élongation des chaînes greffés avec le temps en fonction du pH. Nous avons pu montrer que plus le pH est basique plus la chaîne s'étire du fait de l'ionisation de la chaîne et de l'apparition de répulsions électrostatiques. On a aussi montré, que pour des pH inférieurs et très supérieurs au pKa des unités PAA, la longueur de la chaîne atteignait rapidement son équilibre alors que pour un pH voisin du pKa il fallait plusieurs heures pour atteindre cet équilibre. Cette effondrement des chaînes de PAA à bas pH suivi par une extension des chaînes lorsque ce dernier augmente a été observé par AFM en cellule liquide et pourrait être associé à une forte interaction entre le substrat (SiO<sup>-</sup>) et les chaînes de PAA.

Le deuxième système décrit est composé des copolymères à gradient, présenté dans le chapitre précédent, greffé sur un wafer de silicium. Grâce à des mesures AFM en milieu aqueux, nous avons pu visualiser la structuration des chaînes de ces copolymères en fonction du pH. Deux régimes ont ainsi été mis en évidence pour un système pH-sensible réversible. Un régime de cluster à bas pH dû à la formation de micelles en surface du wafer et un régime de brosse obtenu à pH basique grâce à une forte densité de greffage en chaînes de polymère et à la présence de répulsions électrostatiques entre ces chaînes. Ces deux régimes coïncident avec le comportement associatif en solution aqueuse du même copolymère observées au chapitre 2. Pour le système ne présentant pas de gradient de composition bien marquée, on conserve la présence de micelles à la surface même à pH basique.

Ces résultats sont très encourageant pour développer une approche de surfaces pH-sensibles réversibles pour piéger ou libérer des cations ou des molécules pouvant créer des interactions spécifiques en fonction du pH. Ce type de comportement pH stimuable pourrait être étendu à des surfaces électro-conductrices pour former des surfaces « électro-sensibles ». Ces surfaces pourraient être utilisées comme bio-récepteurs ou bio-diffuseurs de molécules actives ou thérapeutiques.

## **Références Bibliographiques**

- 1 : J. Parvole, L. Billon, J.P. Montfort, *Polymer International*, vol 51, p 1111, **2002**
- 2 : J. Parvole, G. Laruelle, C. Guimon, J. Francois, L. Billon, *Macromol. Rapid Commun.*, vol 24, p 1074, **2003**
- 3 : Parvole J., Montfort J.P., Billon L., *Macromol. Chem. Phys.*, vol 205, p 1369, **2004**
- 4 : Laruelle G., Parvole J., Francois J., Billon L., *Polymer*, vol 45, p 5013, **2004**.
- 5 : Parvole J., Laruelle G., Khoukh A., Billon L., *Macromol. Chem. Phys.*, vol 206, p 372, **2005**
- 6 : Inoubli R., Dagréou S., Roby F., Khoukh A., Peyrelasse J., Billon L., *Polymer*, vol 46, p 2486, **2005**
- 7 : Ghannam L., Bacou M., Garay H., Francois J., Shanahan M.E.R., Billon L., *Polymer*, vol 45, p 7035, **2004**
- 8 : Ghannam L., Garay H., Francois J., Shanahan M.E.R., Billon L., *Chem. Mater.*, vol 17, p 3837, **2005**
- 9 : J. Parvole, J.P. Montfort, O. Borisov, G. Reiter, L. Billon, *Polymer*, vol 47, p 972, **2006**
- 10 : R. Inoubli, S. Dagréou, A. Lapp, L. Billon, J. Peyrelasse, *Langmuir*, vol 22, p 6683, **2006**
- 11 : L. Ghannam, J. Parvole, G. Laruelle, J. François, L. Billon, *Polymer International*, Special South West serie : MiniReview, vol 55, p 1199, **2006**
- 12 : Yamamoto, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules*, vol 35, p 6077, **2002**
- 13 : Bug, A.L.R.; Cates, M.E.; Safran, S.A.; Witten, T.A. *J Chem Phys*, vol 87, p 1824, **1987**



14 : Parsonage, E.; Tirrell, M.; Watanabe, H.; Nuzzo, R. *Macromolecules*, vol 24, p 1987, **1987**

15 : Marra, J.; Hair, M.L. *Colloids Surf.*, vol 34, p 215, **1989**

16 : R. Zerushalmi-Royen, J. Klein, L. Fetters, *Science*, vol 263, p 793, **1994**

17 : G.J. Fleer, M.A. Cohen-Stuart, J.M.H. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at interfaces.*, London, Chapman and Hall, **1993**

18 : Guzonas, D.; Boils, D.; Hair, M.L. *Macromolecules*, vol 24, p 3383, **1991**

19 : Koutsos, V.; van der Vegte, E.M.; Hadziioannou, G. *Macromolecules*, vol 32, p 1233, **1999**

20 : Koutsos, V.; van der Vegte, E.M.; Pelletier, E.; Stamouli, A.; Hadziioannou, G. *Macromolecules*, vol 30, p 4719, **1997**

21 : Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T.P.; Hawker, C.J. *Science*, vol 275, p 1458, **1997**

22 : Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Polymer*, vol 42, p 6811, **2001**

23 : von Werne, T.; Patten, T.E. *J.Am.Chem.Soc.*, vol 123, p 7497, **2001**

24 : Reiter, G. *Europhys. Lett.*, vol 33, p 29, **1996**

25 : Ito, Y.; Ochiai, Y.; Park, Y.S.; Imanishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, vol 119, p 1619, **1997**

26 : Boven, G.; Folkersma, R.; Challa, G.; Schouten, A.J. *Polym. Commun.*, vol 32, p 50, **1991**

27 : Hamman, R.; Laible, R. *Angew. Makromol. Chem.*, vol 48, p 97, **1973**

- 28 : Tovar, G.; Paul, S.; Knoll, W.; Prucker, O.; Rühle, J. *Supramol. Sci.*, vol 2, p 89, **1995**
- 29 : Rühle, J. *Macromol. Symp.*, vol 126, p 215, **1997**
- 30 : Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules*, vol 31, p 592, **1998**
- 31 : Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules*, vol 31, p 602, **1998**
- 32 : Prucker, O.; Rühle, J. *Langmuir*, vol 14, p 6893, **1998**
- 33 : Mar, W.; Klein, M.L. *Langmuir*, vol 10, p188, **1994**
- 34 : Plueddemann, E.P. *Silane Coupling Agent* ; Plenum : New York, **1982**
- 35 : M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, vol 31, p 5934, **1998**
- 36 : S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, vol 33, p 5608, **2000**
- 37 : M. Ejaz, K. Ohno, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda, *Macromolecules*, vol 33, p 2870, **2000**
- 38 : S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda, *Macromolecules*, vol 33, p 5602, **2000**
- 39 : Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, vol 34, p 8872, **2001**
- 40 : M. Ejaz, S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, vol 35, p 1412, **2002**
- 41 : X.P. Chen, D.P. Randall, C. Perruchot, J.F. Watts, T.E. Patten, T. Von Verne, S.P. Armes, *J. Colloid and Interface Science*, vol 257, p 56, **2003**
- 42 : G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.P. Vairon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, vol 39, p 4244, **2001**

43 : A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, C. Eychenne-Baron, F. Boue, *Macromolecules*, vol 37, p 6376, **2004**

44 : R.A. Sedjo, B.K. Mirous, W.J. Brittain, *Macromolecules*, vol 33, p 1492, **2000**

45 : Husseman, M.; Malmstrom, E.E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, O.; Benoit, D.; Hedrick, J.L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T.P.; Hawker, C.J. *Macromolecules*, vol 32, p 1424, **1999**

46 : C. Devaux, E. Beyou, J. P. Chapel, P. Chaumont, *Eur. Phys. J.*, vol 7, p 345, **2002**

47 : C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, N. Zydowicz, *Macromolecules*, vol 36, p 7946, **2003**

48 : C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, F. Lefebvre, N. Zydowicz *Macromolecules*, vol 38, p 1099, **2005**

49 : A.Perro, *Thèse Bordeaux I*, **2006**

50 : G. J. Fler, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Crosgrave, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*; Chapman and Hall: London, **1993**

51 : J. Paenhuijzen, H.A. van der Schee, G.J. Fler, *J. Colloid Interface Sci.*, vol 111, p 446, **1986**

52 : M.A. Cohen Stuart, G.J. Fler, J. Lyklema, W. Norde, J.M.H.M. Scheutjens, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol 34, p 477, **1991**

53 : J. Marra, H.A. van der Schee, G.J. Fler, J. Lyklema, *Adsorption From Solutions*; R.H. Ottewill, C.H. Rochester, A.L. Smith, Editions; Academic Press: New York, **1983**

54 : M.A. Cohen Stuart, *J. Phys.*, vol 49, p 1001, **1988**

55 : R. Ramachandran, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, vol 120, p 184, **1987**

56 : H. Tanaka, L. Ödberg, L. Wagberg, T. Lindström, *J. Colloid Interface Sci.*, vol 134, p 229, **1990**

57 : Y. Mir, P. Auroy, L. Auvray, *Phys. Rev. Lett.*, vol 75, p 2863, **1995**

58 : Y. Tran, P. Auroy, L.T. Lee, M. Stamm, *Phys. Rev. Lett.*, (a verifier)

59 : M. Biesalski, J. Rühle, *Macromolecules*, vol 32, p 2309, **1999**

60 : M. Biesalski, J. Rühle, *Macromolecules*, vol 35, p 499, **2000**

61 : M. Biesalski, D. Johannsmann, J. Rühle, *J. Chem. Phys.*, vol 117, p 4988, **2002**

62 : X. Guo, A. Weiss, M. Ballauf, *Macromolecules*, vol 32, p 6043, **1999**

63 : X. Guo, M. Ballauf, *Langmuir*, vol 16, p 8719, **2000**

64 : X. Guo, M. Ballauf, *Phys. Rev.*, vol E 64, 051406-1-051406-9, **2001**

65 : G. Sharma, M. Ballauf, *Macromol. Chem. Rapid Comm.*, vol 25, p 547, **2004**

66 : H. Arhens, S. Förster, C.A. Helm, *Macromolecules*, vol 30, p 8447, **1997**

67 : H. Arhens, S. Förster, C.A. Helm, *Phy. Rev. Lett.*, vol 81, p 4172, **1998**

68 : E.P.K. Currie, A.B. Sieval, M. Avena, H. Zuihof, E.J.R. Sudhölter, M.A. Cohen Stuart, *Langmuir*, vol 15, p 7116, **1999**

69 : E.P.K. Currie, A.B. Sieval, G. Fleer, M.A. Cohen Stuart, *Langmuir*, vol 16, p 8324, **2000**

70 : D. Bendejacq, V. Ponsinet, M. Joanicot, *Eur. Phys. J.*, vol E 13, p 3, **2004**

- 71 : E. L. Florin, V. T. Moy, H. E. Gaub, *Science*, vol 264, p 415, **1994**
- 72 : M. Rief, F. Oesterhelt, B. Heymann, H. E. Gaub, *Science*, vol 275, p 1295, **1997**
- 73 : H. Clausen-Schaumann, M. Seitz, R. Krautbauer, H. E. Gaub, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol 4, p 524, **2000**
- 74 : A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdörfer, H. Fuchs, *Angew. Chem.*, vol 39, p 3213, **2000**
- 75 : M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H. E. Gaub, *Science*, vol 283, p 1727, **1999**
- 76 : M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhelt, J. M. Fernandez, H. E. Gaub, *Science*, 276, 1109, **1997**
- 77 : S. Minko, Y. Roiter, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol 10, p 9, **2005**
- 78 : L. Sonnenberg, J. Parvole, O. Borisov, L. Billon, H.E. Gaub, M. Seitz, *Macromolecules*, vol 39, p 281, **2006**
- 79 : G. Liu, L. Yan, X. Chen, G. Zhang, *Polymer*, vol 47, p 3157, **2006**

*Conclusions Générales*

*et*

*Perspectives*



La nano-structuration des copolymères di-blocs est une des propriétés leur conférant un intérêt important et croissant dans de nombreuses domaines d'applications. Mieux comprendre cette structuration, à l'état solide, en solution aqueuse ou à une interface permet par la suite de prévoir ou de moduler ces propriétés. Au cours de ces quinze dernières années, le développement d'une nouvelle technique de polymérisation, appelée Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) a permis la formation de copolymères avec des dimensions bien contrôlées. De plus cette technique permet l'accès à une large gamme de monomères pour synthétiser et étudier un grand nombre de copolymères amphiphiles.

Notre but premier était de regarder l'influence de la composition et des dimensions des deux blocs composants un copolymère amphiphile, le PS-*b*-PAA, sur son agrégation en solution aqueuse. Nous avons alors utilisé la PRC pour synthétiser une large gamme de copolymères aux dimensions et compositions variées. Au début de ce travail, l'état de l'art ne nous permettait pas de synthétiser ces copolymères PS-*b*-PAA d'une manière directe puisque la polymérisation de l'acide acrylique était présumé « incontrôlable ». Nous avons donc opté par une voie de synthèse indirecte faisant intervenir une étape de modification chimique. Les copolymères précurseurs utilisés synthétisés par PRC sont des PS-*b*-*t*BA. Ces copolymères précurseurs possèdent des propriétés de structuration en masse qui diffèrent selon leur composition. Nous avons caractérisé leur auto-organisation par DSC et DNPA, et révélé leur possibilité de se structurer selon plusieurs géométries notamment sur une série possédant une même longueur de bloc PS. Nous avons montré que le fait d'augmenter la longueur du second bloc *t*BA faisait passer le copolymère d'une structure lamellaire à hexagonale pour au final atteindre une symétrie cubique simple. De la même façon, nous avons vu que les polymères PS-*b*-PAA obtenus après modification chimique des précurseurs PS-*b*-*t*BA conservaient leur structuration à l'état solide. Une structuration intéressante pour ces copolymères amphiphiles est une structuration en lamelles qui pourraient faire d'eux des candidats potentiels pour la formation de membranes conductrices protoniques utilisées pour les piles à combustible. Cependant l'étape de modification semble amener à la formation d'agrégats irréversibles les rendant insolubles en phase aqueuse.

Dans un deuxième temps, la polymérisation directe de l'acide acrylique par PRC ayant été rendu possible, nous avons vu la possibilité de synthétiser de nouveaux copolymères PS-*b*-PAA. Cette nouvelle voie de synthèse nous a permis aussi de préparer un nouveau type de copolymère constitué d'un bloc amphiphile à gradient de composition. L'incorporation



d'unités monomères hydrophiles AA dans le bloc hydrophobe PS nous paraissait intéressant pour obtenir des nouvelles propriétés pH-sensibles. En effet, les agrégats formés par les copolymères PS-*b*-PAA sont en théorie considéré comme gelés puisque les interactions hydrophobes du cœur sont très importantes. Une fois l'agrégat formé, il est quasiment impossible de rajouter ou d'expulser des uni-mères de l'agrégat, les agrégats n'ont pas alors de propriétés dynamiques. Seule la couronne est sensible au pH du fait de la présence de chaînes de polyélectrolytes. Nous avons montré dans ce manuscrit de manière expérimentales ce caractère gelé. Cependant ce caractère gelé s'estompe si on incorpore des unités PAA dans le bloc permettant l'agrégation. Nous avons montré qu'en augmentant le pH au delà du pKa du copolymère, une expulsion d'uni-mères voir une démicellisation totale et réversible était possibles. Ce caractère pH sensible du cœur est d'autant plus marqué que le gradient de composition est important. Pour mieux appréhender ce nouveau comportement et pouvoir le modéliser, une gamme plus importante de copolymères avec des gradients plus ou moins marqué devraient être synthétisés. Cette micellisation/démicellisation pH-sensible et réversible ouvre la voie à de nombreuses applications comme par exemple l'encapsulation et le re-largage de principes actifs.

En parallèle de cette étude du comportement d'auto-organisation de copolymères amphiphiles à gradient de composition en milieu aqueux, nous avons développé un amorceur de PRC greffable sur une surface inorganique et permettant la synthèse contrôlée *in-situ* de polyélectrolytes. Cette technique de greffage offre la possibilité d'obtenir des densités de greffage en polymères très satisfaisante pour la formation de brosses de polymères. Les mêmes copolymères à gradient de composition amphiphile ont alors été greffés sur des plaques de silicium et étudiés en milieu aqueux. Le même type de comportement pH-sensible et réversible mis en évidence en solution a été observé pour ces copolymères greffés sur des surfaces planes inorganiques. Deux régimes ont été mis en avant selon le pH, (i) un régime de brosse homogène formé lorsque les chaînes de polymères sont fortement ionisées créant de fortes répulsions électrostatiques intra et inter-chaînes et (ii) un régime de « clusters » lorsque les interactions hydrophobes deviennent prédominantes lors de la protonation des unités PAA. Ces résultats sont très encourageant pour développer une approche de surfaces pH-sensibles réversibles pour piéger ou libérer des cations ou des molécules pouvant créer des interactions spécifiques en fonction du pH.

# *Annexes*



## Annexe A : Chromatographie d'exclusion stérique

### 1. Définition des différentes masses molaires moyennes

La chromatographie à exclusion stérique (CES) permet de déterminer la distribution des masses molaires d'un polymère dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Masse molaire moyenne en masse :

$$M_w = \int_{-\infty}^{+\infty} MP(\ln M)d(\ln M)$$

où  $P(\ln M)d\ln M$  est la probabilité d'avoir une masse comprise entre  $\ln M$  et  $\ln M+d\ln M$ .

- Masse molaire moyenne en nombre :

$$M_n^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} M^{-1}(\ln M)d(\ln M)$$

- Indice de polymolécularité :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Un polymère présentant un faible indice de polymolécularité (inférieur à 1.1) est monomoléculaire. Un indice plus large concerne les polymères polymoléculaires.

- Masses molaires moyennes d'ordre supérieur :

$$M_z = \int_{-\infty}^{+\infty} M^2 P(\ln M)d(\ln M) / \int_{-\infty}^{+\infty} MP(\ln M)d(\ln M)$$

$$M_{z+1} = \int_{-\infty}^{+\infty} M^3 P(\ln M)d(\ln M) / \int_{-\infty}^{+\infty} M^2 P(\ln M)d(\ln M)$$

D'autres méthodes permettant d'obtenir la détermination de ces masses molaires moyennes : diffusion de la lumière ( $M_w$ ) et osmomètre ( $M_n$ ). Seule la chromatographie à exclusion stérique permet d'accéder à la distribution complète.

## 2. Principe de fonctionnement

Cette méthode consiste en un fractionnement des espèces dissoutes selon leur taille par passage dans une série de colonnes chromatographiques. La phase stationnaire de la colonne est constituée d'un matériau ou gel présentant une structure poreuse à l'intérieur duquel les espèces à analyser peuvent plus ou moins pénétrer en fonction de leur taille et seront donc plus ou moins retenues dans la colonne.

La Figure A-1 montre le principe de la chromatographie à exclusion stérique. Le volume total de la colonne est décomposé en trois parties :

- Le volume mort  $V_o$  qui correspond au volume interstitiel,
- Le volume poreux  $V_p$ ,
- Le volume de la phase stationnaire (gel poreux)  $v_g$ .

Les espèces dissoutes sont caractérisées par un volume d'éluion auquel correspond un temps de rétention (le débit de la phase mobile étant constant).

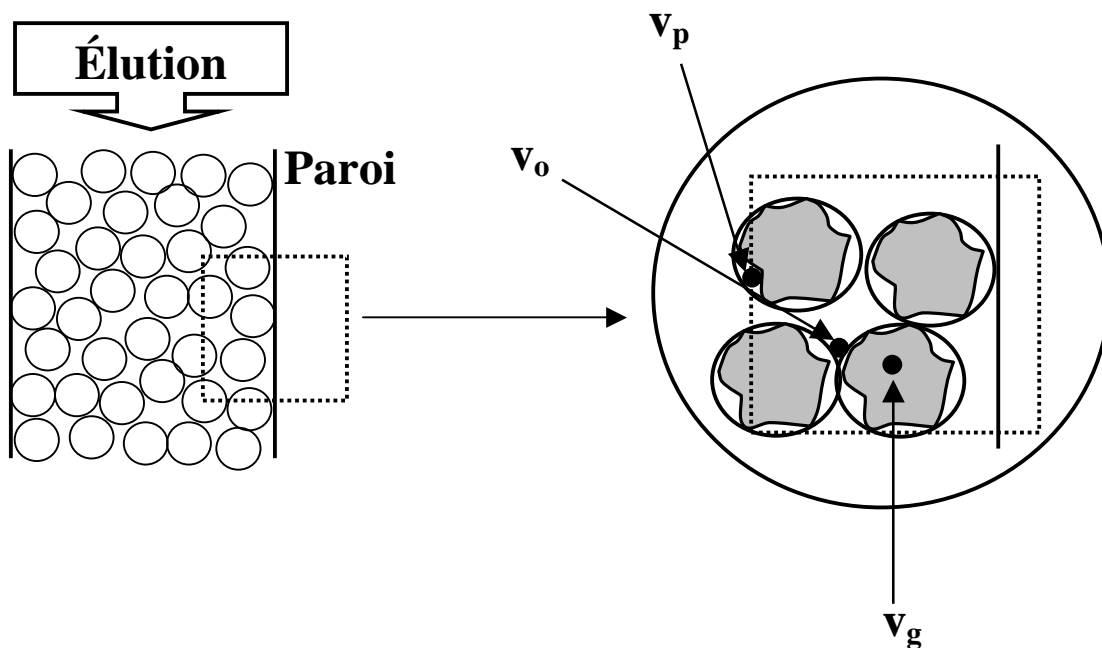


Figure A-1 : Principe de la chromatographie à exclusion stérique.

Les chaînes de polymère en solution sont sous forme de pelote statistique. Le rayon de cette pelote (ou rayon de giration  $R_g$ ) et son volume hydrodynamique sont proportionnels à la masse molaire à une puissance fractionnaire.

Ainsi, la dimension des chaînes macromoléculaires va conditionner le temps de rétention et trois cas peuvent se présenter :

- La chaîne macromoléculaire ne peut rentrer dans aucun pore ( $R_g$  supérieur à la dimension des pores) : le volume d'élution et le temps de rétention correspondent alors respectivement au volume mort  $v_o$  et au temps mort.
- La totalité du volume poreux est accessible ( $R_g$  inférieur à la dimension des pores) : le volume d'élution est  $v_o + v_p$  et le temps de rétention sera plus long.
- Les chaînes macromoléculaires de taille intermédiaire pénètrent librement dans certains pores et sont exclues de certains autres : elles auront des volumes d'élution et des temps de rétention intermédiaires.

D'après ce qui précède, le volume d'élution est donné par la relation :

$$v_e = v_o + K_{GPC} v_p$$

où  $K_{GPC}$  est la constante de perméation qui indique le degré de pénétration. Elle varie de 0 pour les grandes molécules exclues du gel à 1 pour les molécules en perméation totale.

L'étalonnage des colonnes est indispensable puisque le temps de rétention dépend de la distribution en tailles des pores, généralement inconnue, et de la topologie des polymères. Pour cela, on utilise en général des polymères standards de masses molaires connues et à distribution étroite pour avoir la correspondance entre un volume d'élution et une masse molaire. Cet étalonnage relatif n'est valable que pour un système polymère/solvant/température et il ne peut s'appliquer que si les échantillons standards et les échantillons à analyser appartiennent à une même série homologue. Par contre, l'étalonnage universel (basé sur les volumes hydrodynamiques) est valable quelle que soit la nature chimique et la topologie des polymères.

Il faut noter que différents mécanismes peuvent perturber l'exclusion des colonnes : par exemple, les mécanismes d'absorption et de partage liquide-liquide (dans le cas où la solubilité de l'échantillon dans la phase mobile est faible), la diffusion axiale le long des

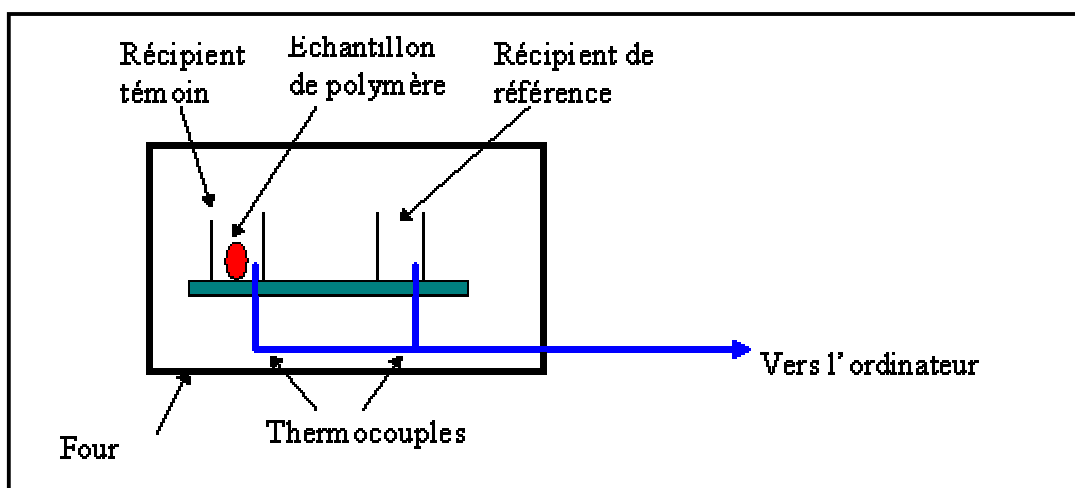
parois de la colonne (qui conduit à un élargissement des distributions) et une concentration trop élevée (les pores sont alors saturés et ils ne remplissent plus leur rôle).

L'appareil utilisé est constitué d'un système WATERS *Alliance 2690* piloté par le logiciel Millenium<sup>32</sup> et équipé d'une multidétection : spectromètre UV-visible à barrette de diodes WATERS 996, un appareil de diffusion de la lumière multiangle WYATT *Dawn DSP* et un réfractomètre *ERC 7515 A*. L'éluant est le THF à un débit constant de  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (solvant distillé sur sodium puis filtré sur membrane MILLIPORE de diamètre de pores  $0,45\ \mu\text{m}$ ). Le jeu de colonnes WATERS *Styragel* est thermostaté à  $40\ ^\circ\text{C}$  à l'aide du four WATERS TCM. Les colonnes utilisées sont, dans l'ordre : une précolonne et les colonnes HR 6, HR 4, HR 2 et HR 0,5 (diamètre des billes de  $10\ \mu\text{m}$ ). Les échantillons, préparés à environ  $1\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , sont filtrés avant chaque injection avec les unités de filtration MILLIPORE de diamètre des pores de  $0,45\ \mu\text{m}$ . Le volume d'injection est de  $50\ \mu\text{L}$ . L'étalonnage du système chromatographique est effectué à l'aide d'une dizaine de PS linéaire monomoléculaires commerciaux (Pressure Chemical).

## Annexe B : DSC

L'analyse enthalpique différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer et de qualifier les phénomènes endothermiques et exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. Elle sert donc à étudier les transitions thermiques d'un polymère. La fonte d'un polymère crystallin ou la transition vitreuse en sont des exemples

Dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel (DSC), le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela (Figure C-1) :



**Figure :** *principe de fonctionnement de la DSC*

Ce dispositif contient deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin dans lequel on met l'échantillon de polymère. L'autre est laissé vide, c'est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe avec une rampe de température bien choisie. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le



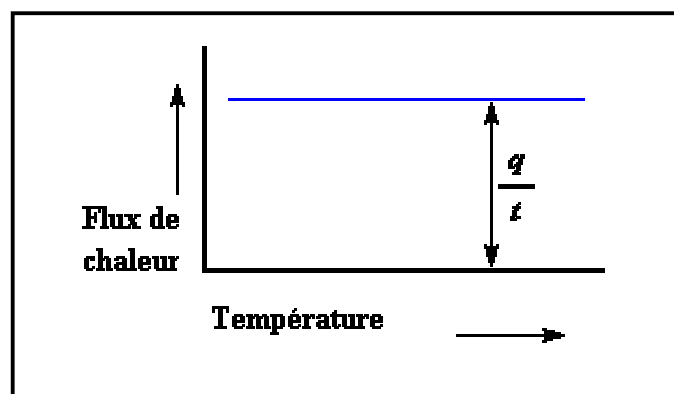
réceptif de référence. Lors d'une manipulation par DSC, on mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au réceptif témoin.

## 2. La capacité de chaleur

Lors d'une manipulation DSC : Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four), sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux réceptifs, témoin et référence.

Pratiquement, quand nous commencerons à chauffer les deux réceptifs, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux réceptifs en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

La courbe ressemblera à ceci (Figure C-2):



**Figure :** *variation de Flux de chaleur en fonction de la température*

Le flux de chaleur à une température donnée va être donné en unités de chaleur  $q$  par unité de temps  $t$ . La vitesse de chauffage est l'augmentation  $T$  de la température par unité de temps  $t$ .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{FluxDeChaleur}$$

$$\frac{\text{AugmentationDeLaTempérature}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{VitesseDeChauffage}$$

En divisant le flux de chaleur  $q/t$  par la cadence de chauffage  $T/t$ . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

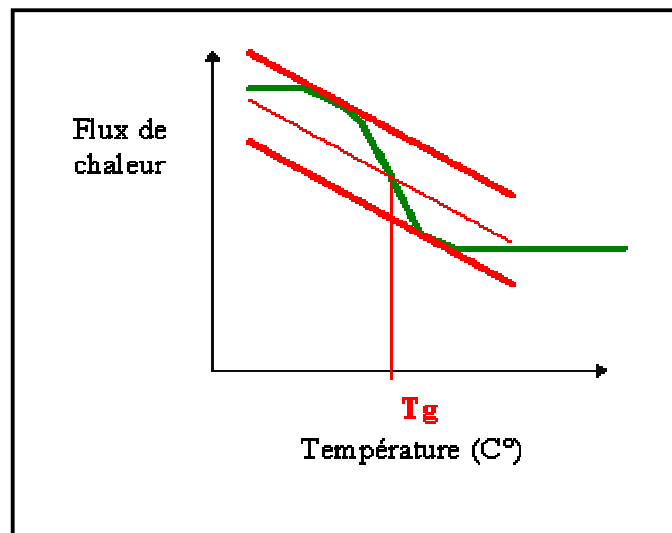
$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité De Chaleur}$$

Quand on donne une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité de chaleur ou le  $C_p$ .

la capacité de chaleur est obtenue en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température. C'est ce qui est montré dans l'équation présentée plus haut. Nous avons trouvé la capacité de chaleur à partir de la courbe de DSC.

### 3. La température de transition vitreuse

La DSC permet la détermination de la  $T_g$  par la discontinuité de la valeur de la capacité calorifique du matériau, au cours du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (ou vice versa). Cette discontinuité est visible sur la courbe d'enregistrement du signal. La température de transition vitreuse du polymère est alors déterminée par la méthode des tangentes. (Figure C-3).



**Figure C-3** : allure d'une courbe de DSC lors de la détermination d'une  $T_g$

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente.

La  $T_g$  d'un polymère déterminée par la DSC dépend de la **vitesse de balayage en température** : Plus la montée es température est rapide, plus la discontinuité du signal est marquée, au détriment parfois de la précision (la température de l'échantillon est alors peut être, décalée par rapport à celle du four.

## Annexe C : Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS ou ESCA\*)

\* ESCA : Electron Spectroscopy for Chemicals Analysis

### 1. Rappels généraux

La spectroscopie de photoélectrons occupe, parmi les techniques modernes d'étude de la matière une place unique par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle apporte. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50 Å) ce qui peut représenter un avantage ou un inconvénient selon le cas. Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

#### • Principe général de la photoémission

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique  $E_{cin}$  à l'énergie de liaison  $E_l$  ou potentiel d'ionisation du photoélectron  $k$  :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

$$\text{soit } E_{cin}(k) = h\nu - E_l \quad \text{avec } E_l = \left( E_f^k(N-1) - E_i^k(N) \right)$$

avec  $E_{cin}$  énergie cinétique de liaison

$E_i$  et  $E_f$  les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final (N-1 électrons) de la photoémission

$h\nu$  énergie du photon ; en XPS des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés ( $AlK\alpha = 1486.6$  eV ;  $MgK\alpha = 1253.6$  eV)

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison  $E_l$  de l'électron.

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

- l'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble une vacance laissée libre et le photoélectron communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjectée à son tour de l'ion.
- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron ; cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ( $Z < 35$ ) tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.

## 2. Appareillage

Les mesures de spectroscopie photoélectronique ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5624) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Les mesures XPS ont été effectuées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra, en utilisant un rayonnement monochromatique focalisé d'Al K (eV 1486.6).

L'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie  $K\alpha_{1,2}$  de l'aluminium ( $h\nu = 1486.6$  eV). La monochromatisation du rayonnement X brut sur un cristal

de quartz permet d'éliminer les raies satellites ( $\alpha_{3,4}$  et  $\beta$ ) et confère au spectromètre une résolution nécessaire pour une étude approfondie des structures électroniques. Les pics de coeur et les spectres des bandes de valence ont été enregistrés avec une bande passante d'énergie de 20 eV. Le secteur analysé des échantillons était de 300 à 700  $\mu\text{m}^2$ , de sorte que des échantillons puissent être considérés pour comme homogènes dans le secteur d'analyse. La neutralisation de charge a été employée pour toutes les mesures, la pression dans la chambre d'analyse était  $5.10^{-7}$  P<sub>A</sub>, et la température des échantillons ont été réglées à -134°C pour éviter une dégradation possible due au faisceau des rayons X.

Des spectres à faible temps d'analyse ont été enregistrés au début et à la fin de chaque expérience pour vérifier la non-dégradation des échantillons. Le pic C 1s du carbone à 284,8 eV a été choisi pour la calibration des spectres. Les pics de coeur ont été analysés en utilisant une ligne de base non linéaire de type Shirley. La position et l'aire des pics ont été obtenus par un ajustage au moindre carré en utilisant des courbes modèles (70% gaussien, 30% Lorentzian).

### 3. Conditions d'analyse

Dans tous les cas, plusieurs analyses ont été effectuées afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Les désommutations ont été réalisées avec des largeurs de bande à mi-hauteur, des écarts entre les composantes des doublets et des rapports d'intensité déterminés au niveau des composés de référence.

D'après les essais réalisés sur les différents échantillons, on peut estimer l'ordre de grandeur des incertitudes à environ  $\pm 3\%$  pour les pourcentages relatifs et  $\pm 1$  eV pour les énergies de liaison. Cependant, dans le cas où les pourcentages relatifs sont inférieurs à 1% (notamment pour les atomes d'azote, de phosphore ou de brome présents à l'extrémité des chaînes de polymère), l'incertitude peut atteindre 20%.

## Annexe D : Caractérisation en Continue (ACM)

### INTRODUCTION

La caractérisation en continu est un couplage de pompes et de détecteurs qui permet de suivre au cours du temps les caractéristiques physico-chimiques des polymères en solution diluée: concentrations, viscosités, masses molaires moyennes en poids, rayon de giration, coefficients du viriel.... Elle fut mis au point par Wayne F. Reed au milieu des années 1990 (Université de Tulane, Louisiane, Etats-Unis). Cette méthode destinée spécifiquement aux polymères nécessite des réglages et des manipulations rigoureuses mais l'expérimentation en elle-même permet un gain de temps appréciable, une caractérisation fine et la mise en évidence de phénomènes transitoires.

La plupart du temps, les détecteurs pouvant être utilisés sont les suivants :

- appareil de diffusion de la lumière,
- réfractomètre différentiel,
- viscosimètre,
- détecteur UV-visible,
- conductimètre,
- pHmètre

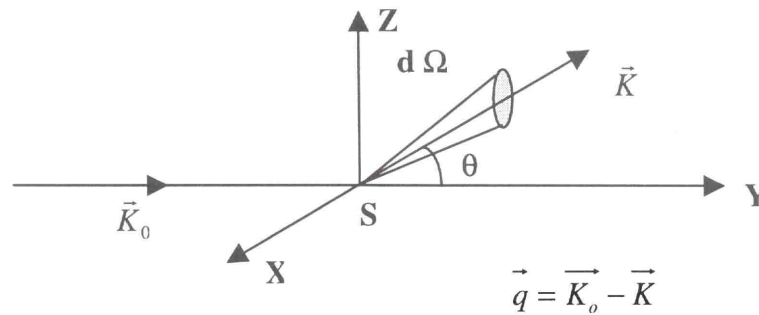
leur choix dépendant évidemment du type d'étude réalisée

Le système de caractérisation en continu des polymères est un outil récent et très puissant qui permet de déterminer rapidement et avec une bonne précision les principales caractéristiques physico-chimiques des polymères en solution. C'est un outil de choix pour l'analyse des comportements en fonction d'un gradient en concentration d'additif comme par exemple des sels et des surfactants, pour le suivi et le contrôle en temps réel des polymérisations et des dégradations chimiques, pour l'étude du relargage de principe actif d'une membrane ou d'un gel de polymères, ....

## I – Le système de caractérisation en continu :

### 1) La diffusion de la lumière :

La diffusion de la lumière permet l'étude d'un rayon diffusé par une macromolécule par rapport au rayon incident. Le système est le suivant :



avec :  $q$  : vecteur d'onde

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{où } 4300 \text{ \AA} < \lambda < 6300 \text{ \AA} \text{ et } 5.10^{-5} \text{ \AA}^{-1} < q < 3.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$$

La précision de l'observation de la macromolécule dépend du produit  $qR_g$  ( $R_g$  : rayon de giration). En effet, selon la valeur de ce produit, il est possible d'accéder à divers niveaux de la macromolécule. Pour  $qR_g < 1$ , la taille des particules peut être déterminée grâce au rayon de giration. Pour  $qR_g > 1$ , on peut accéder à la forme des particules et pour  $qR_g \gg 1$  à la longueur de persistance.

Au final, il existe deux cas selon la taille des particules :

•  $I^\circ$  cas : Pour des particules de faible dimension par rapport à  $\lambda$  :

$$\frac{Kc}{\Delta I} = \frac{1}{M_w} + 2A_2.c \quad (1)$$

(Dans le cas où  $A_2.c.M_w \ll 1$ ,  $M_w$  peut alors être obtenu directement).



avec : -  $M_w$  : masse molaire moyenne en poids

-  $\Delta I$  : excès d'intensité diffusée de la solution par rapport au solvant

-  $A_2$  : second coefficient du viriel. Ce coefficient permet de vérifier si le solvant est judicieusement choisi :

- si  $A_2 > 0$  : bon solvant

- si  $A_2 < 0$  : mauvais solvant

-  $c$  : concentration en g/ml

-  $K$  : constante d'appareillage :

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{Na \lambda^4}$$

où :  $n$  : indice de réfraction du solvant pur

$\lambda$  : longueur d'onde incidente

$dn/dc$  : incrément d'indice de réfraction

Plusieurs facteurs influent sur ce paramètre comme la nature du polymère et du solvant, la température, la longueur d'onde incidente mais aussi  $M_w$ .

• 2° cas : Pour des particules de dimension comparable à  $\lambda$  :

$$\frac{Kc}{\Delta I} = \frac{1}{M_w(P(q))} + 2A_2.c \quad (2)$$

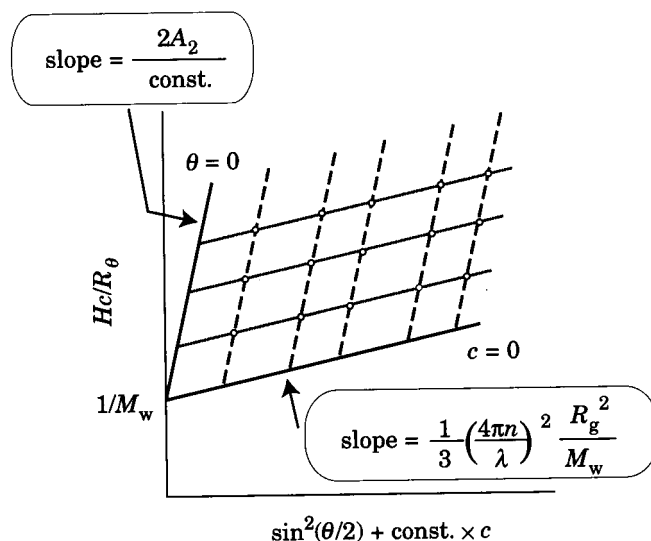
où  $P(q)$  est un facteur de forme dépendant de la taille des particules.

Si le produit  $qR_g < 1$ , alors  $P(q) = 1 - (q^2R_g^2/3)$  dans le cas d'une chaîne polymère linéaire.

La concentration est déterminée par les détecteurs de concentration (réfractomètre différentiel, détecteur UV). De plus,  $K$  et  $\Delta I$  dépendant de l'expérience, on obtient alors une loi linéaire en fonction de la masse molaire moyenne et du second coefficient du viriel.

Ainsi, la masse molaire moyenne en poids,  $R_g$  et  $A_2$  sont obtenus après une double extrapolation à

$c = 0$  et  $\theta = 0$  de l'équation (2), illustrée sur la figure suivante :



L'appareil de diffusion de la lumière permet ainsi une bonne détermination de la masse molaire moyenne en poids à condition de travailler avec une verrerie et des solutions très propres car la moindre poussière peut fausser le résultat.

2) Le réfractomètre différentiel :

Le réfractomètre, dont le rôle est prépondérant, permet de remonter à la concentration à l'instant t. Elle est déterminée grâce à la relation :

$$c(t) = \frac{(V_{ri}(t) - V_{ri,base}) \times CF}{(dn/dc)}$$

avec :  $V_{ri}$  : tension du réfractomètre de la solution

$V_{ri,base}$  : tension du réfractomètre du solvant pur

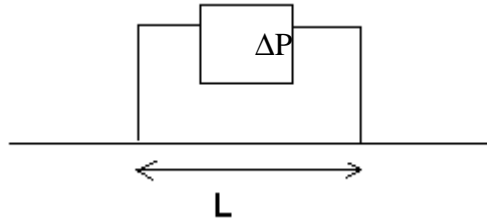
CF : facteur de calibration (grandeur de  $\Delta n/V$ ) du réfractomètre

Le réglage de ce détecteur reste essentiel car les analyses des grandeurs caractéristiques dépendent de la détermination de la concentration à l'instant t. Ainsi, le facteur de calibration et le rapport  $dn/dc$  influent sur ces grandeurs de la façon suivante <sup>(2)</sup> :

	$M_w$	$R_g$	$A_2$	$A_3$	$[\eta]$
$dn/dc$	$(dn/dc)^{-1}$	pas d'effet	$(dn/dc)^2$	$(dn/dc)^3$	$dn/dc$
CF	$CF^{-1}$	pas d'effet	pas d'effet	$CF^{-1}$	$CF^{-1}$

### 3) Le viscosimètre capillaire :

Il permet l'étude de la viscosité de la solution tout au long de l'expérience. Il est particulièrement utile lors de l'étude de réactions de polymérisation. Son principe repose sur la mesure d'une différence de pression entre deux points d'un capillaire de rayon  $R$  et de longueur  $L$  dans lequel la solution passe à un débit  $Q$  ( $Q$  en ml/min).



La viscosité de la solution est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8QL}$$

D'autre part, la viscosité en fonction de la concentration en polymère est donnée par la relation de Huggins :

$$\eta = \eta_s (1 + [\eta] \cdot c + \beta [\eta]^2 \cdot c^2 + \dots) \quad (3)$$

où

- $\eta_s$  : viscosité du solvant pur
- $[\eta]$  : viscosité intrinsèque
- $\beta$  : constante hydrodynamique (en général  $\beta \approx 0,3 - 0,4$  pour un polymère en bon solvant)

La viscosité réduite  $\eta_r$  est donnée par :

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_{sol}}{c \cdot \eta_{sol}} = \frac{\eta_{relative} - 1}{c} \quad \text{avec : } \eta_{relative} = \eta / \eta_s$$

La viscosité intrinsèque du polymère est donc la limite de  $\eta_r$  quand la concentration tend vers zéro.

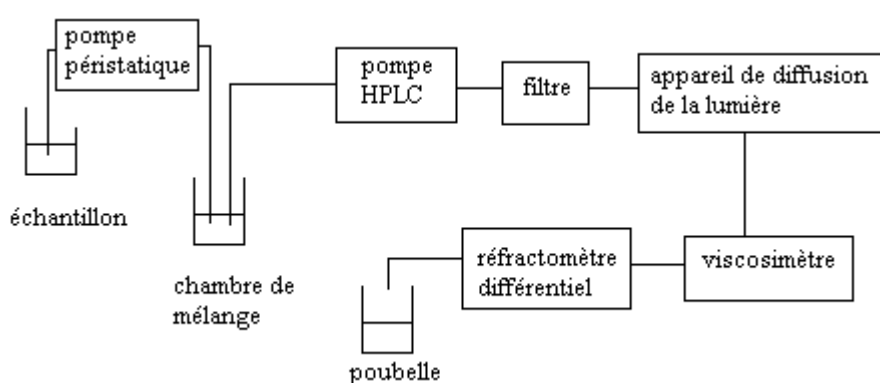
De plus, la théorie de Mark-Houwink nous montre que :

$$\eta = K \cdot M_w^a \quad \text{avec } a = 0,6 \text{ si on est en bon solvant } (A_2 > 0)$$

On peut ainsi obtenir d'une autre manière la masse molaire moyenne en poids ce qui tend à augmenter la précision des résultats ou déterminer les lois de viscosité dans le cas d'un nouveau polymère. La viscosité intrinsèque étant fonction du rayon de giration, il est aussi possible de faire des corrélations avec les résultats de la diffusion de la lumière.

#### 4) Schéma général :

Le schéma général de la caractérisation en continu est donnée sur la figure suivante :



Les détails expérimentaux ne font pas l'objet de ce rapport mais il est important de signaler les principaux inconvénients de cette technique :

- le décalage en temps. En effet, lorsqu'un polymère passe dans un détecteur à un instant  $t$ , il passera dans le suivant à l'instant  $t + dt$  ce qui fausse les mesures. On s'affranchit de ce problème en décalant les résultats de ce laps de temps (préalablement déterminé lors des réglages préliminaires). La comparaison entre les données des différents détecteurs est alors possible.

- le mélange doit être de bonne qualité, le solvant très pur (eau distillée trois fois)
- un pompage efficace est nécessaire
- l'absence de poussières est essentiel pour la diffusion de la lumière

L'intérêt industriel de ce genre d'étude est évident : il permet un meilleur contrôle de la qualité et des propriétés des produits formés et cela en temps réel ce qu'aucun autre système ne permet actuellement dans le domaine des polymères.

## Annexe E : Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'utilisation croissante des traitements de surface a contribué au développement de techniques optiques d'analyses de surface. Les points forts de l'ellipsométrie sont, son caractère non destructif de la matière analysée, sa large gamme de mesure (pouvant aller d'une fraction de couche monoatomique à quelques micromètres), et aussi sa capacité de mesure d'épaisseur de couche *in situ* qui permet une mesure de la croissance en temps réel de la couche que l'on souhaite déposer.

### 1) Principe de la mesure

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane, une partie de l'onde va être transmise ou absorbée à travers la surface, alors qu'une autre partie sera réfléchiée par la surface. C'est cette onde réfléchiée qui va être utilisée en ellipsométrie.

Le champ électrique  $E_i$  de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes, l'un parallèle au plan incident  $E_{pi}$  et l'autre perpendiculaire au plan incident  $E_{si}$ . Après réflexion sur la surface, on obtient une onde réfléchiée dont le champ électrique  $E_r$  peut être décomposé suivant les deux mêmes axes :  $E_{pr}$  et  $E_{sr}$  (cf fig 1).

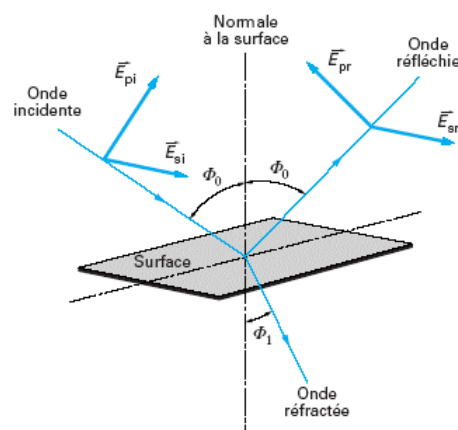


fig 1 : principe de la mesure

La modification du champ électrique peut être représentée par deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  agissant sur chacune des composantes du champ.

$$r_p = E_{pr} / E_{pi} = |r_p| \exp(j\delta_p)$$

$$r_s = E_{sr} / E_{si} = |r_s| \exp(j\delta_s)$$

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes, leurs modules  $|r_s|$  et  $|r_p|$  représentent les modifications apportées aux amplitudes des composantes du champ, et leurs phases  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , les retards introduits par la réflexion. La quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients :

$$r_p / r_s = \tan \Psi \exp(j\Delta) = \rho$$

Avec  $\Delta$  représentant la différence de phase introduite par la réflexion et  $\tan \Psi$  le rapport des modules.

On peut aussi exprimer les résultats sous la forme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire de  $\rho$ .

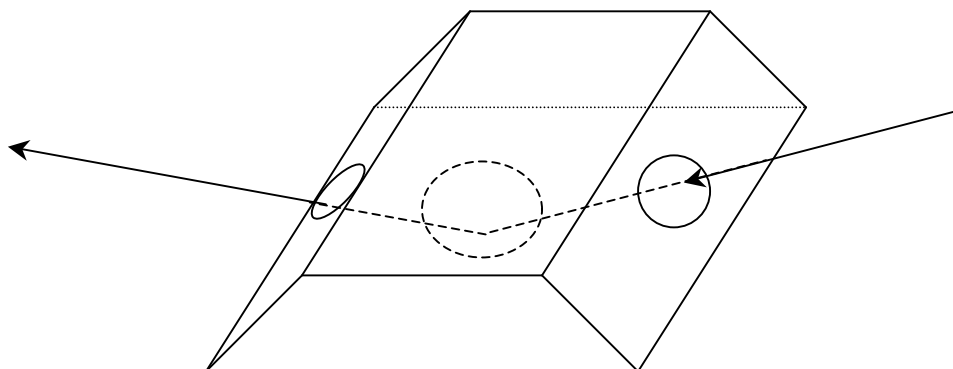
$$\text{Re}(\rho) = \tan \Psi \cos \Delta$$

$$\text{Im}(\rho) = \tan \Psi \sin \Delta$$

## 2) Mesures réalisables par ellipsométrie

Il est possible de réaliser des mesures d'épaisseurs soit à l'air libre soit en solution. Dans le premier cas il suffit de placer l'échantillon sur le porte échantillon où la réflexion a lieu. Dans le second cas, on place le wafer de silicium dans une cellule possédant deux fenêtres permettant de laisser passer le faisceau lumineux. L'angle d'inclinaison des façades de la cellule est le même que l'angle d'incidence du rayon afin que le rayon arrive perpendiculairement sur la fenêtre et donc ne pas observer de réfraction du faisceau. Ainsi, on est sûr que l'angle d'incidence est conservé (cf fig 2). La cellule est ensuite remplie avec la solution.

De plus, cet appareil permet, soit de réaliser une mesure instantanée et ainsi déterminer les épaisseur de couches à un temps  $t$  ou des indices de réfractifs de liquides ou de faire un suivi cinétique de l'épaisseur d'une couche sur une surface



*fig 2 : cellule pour ellipsométrie*

## Annexe F : Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

La diffusion des neutrons utilise le même principe de diffusion du rayonnement que la diffusion de la lumière. La première différence vient de la longueur d'onde du rayonnement : plusieurs milliers d'angströms pour la lumière contre seulement quelques angströms pour les neutrons. La résolution spatiale est donc nettement supérieure et permet d'étudier les petites distances caractéristiques d'un système. La faible longueur d'onde des neutrons permet ainsi d'avoir accès à des informations complémentaires de celles obtenues avec la lumière visible, comme la configuration de molécules de faible masse ainsi que la structure de solutions concentrées.

### **Résolution chimique.**

De même qu'en diffusion de la lumière, une molécule n'est visible que si elle possède un contraste par rapport au solvant, et ne peut être étudiée par diffusion des neutrons que si elle présente une longueur de diffusion différente de celle du solvant : c'est la notion de résolution chimique.

Le facteur de contraste est exprimé en fonction de la densité de longueur de diffusion de la molécule et celle du solvant, suivant la relation :

$$\Delta\rho^2 = (\rho_{\text{polymère}} - \rho_{\text{solvant}})^2 \quad (1)$$

Ce terme est équivalent au  $(dn/dc)^2$  en diffusion de la lumière.

Les densités de longueur de diffusion peuvent être calculées pour chaque espèce suivant la relation :

$$\rho = \frac{\sum a_{\alpha}^{\text{coh}}}{V} N_{\alpha} \quad (2)$$



où  $v$  est le volume molaire ( $v = M / d$ ),  $N_a$  est le nombre d'Avogadro et  $a_\alpha^{\text{coh}}$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $\alpha$ . Le tableau 1 présente quelques longueurs de diffusion usuelles.

Noyau	H	D	C	O	Na	S
$a_\alpha^{\text{coh}}$ ( $10^{-13}$ cm)	-3.7409	6.674	6.6484	5.805	3.63	2.847

Tableau 1: longueurs de diffusion utilisées pour différents atomes.

### Intensité diffusée par des particules.

Pour des espèces diffusantes à trois dimensions (sphères par exemple), l'intensité diffusée peut être décrite suivant la relation :

$$\boxed{I(q) = \Delta \rho^2 N V^2 P(q) S(q)} \quad (3)$$

$P(q)$  et  $S(q)$  sont respectivement le facteur de forme et de facteur de structure de l'espèce diffusante.  $N$  est le nombre de particules par unité de volume ( $N = 1/d^3$  avec  $d = 2\pi/q_{\text{max}}$ ) et  $V$  leur volume.

Il convient de remarquer que pour des chaînes de polymère, l'expression usuelle est plutôt du type :

$$\boxed{I(q) = \Delta b^2 \frac{C M_w}{N_a} P(q) S(q)} \quad (4)$$

$\Delta b = (b - b_{\text{sol}}) d_{\text{sol}} v^{\text{spé}}$  où  $b$  est la longueur de diffusion spécifique du polymère ( $b = \rho/d$  avec  $\rho$  la densité de longueur de diffusion),  $b_{\text{sol}}$  est la longueur de diffusion spécifique du solvant,  $d_{\text{sol}}$  est la densité massique du solvant et  $v^{\text{spé}}$  est le volume spécifique partiel du polymère.  $C$  est la concentration ( $\text{g.mL}^{-1}$ ),  $M_w$  la masse molaire. Dans les deux cas (3) et (4), on aboutit bien à une intensité diffusée en  $\text{cm}^{-1}$ .

## Appareillage et méthode expérimentale.

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées sur le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon BRILLOUIN (LLB) (CEA, Saclay, France).

Le domaine de vecteur d'onde qui nous intéresse est classiquement compris entre 0.01 et 0.11 Å. Différents domaines de  $q$  peuvent être obtenus en modifiant la longueur d'onde des neutrons et la distance échantillon-détecteur. Cette dernière permet de faire varier la valeur  $\theta$  dans la relation  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ .

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, l'intensité  $I(q)$  diffusée par la solution ou le solvant est calculée de la manière suivante :

$$I(q) = \left( \frac{I_s}{e T_s} - \frac{I_{cv}}{e T_{cv}} \right) * \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{eau}} \quad (5)$$

$(d\Sigma/d\Omega)_{\text{eau}}$  est la section efficace de l'eau,  $e$  est l'épaisseur de la cellule,  $I_s$ ,  $I_{cv}$  et  $I_{\text{eau}}$  sont respectivement les intensités diffusées par l'échantillon, la cellule vide et l'eau.  $T_s$ ,  $T_{cv}$  et  $T_{\text{eau}}$  sont respectivement les intensités transmises de l'échantillon, de la cellule vide et de l'eau.

Rappelons que des groupements ne sont visibles dans une expérience de diffusion de neutrons que si leur longueur de diffusion est différente de celle du solvant. Le tableau 2 fournit les valeurs de densité de diffusion pour quelques molécules utilisées dans ce travail.

Unité	PEO	POP	SDS	SDSd25	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
$10^{10} \rho \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	0.66	0.343	0.39	6.73	6.41	-0.56
référence	[20]	[21]	[23]	[22]	[21]	[21]

Tableau 2 : densités de longueur de diffusion utilisées.

A la diffusion cohérente se superpose une diffusion dite incohérente, à cause de la distinction faite par le neutron entre deux isotopes ou entre les différents états de spin nucléaire. La diffusion des neutrons est donc sensible au désordre intrinsèque du système, qui fait apparaître des fluctuations de longueur de diffusion.

La contribution cohérente du soluté peut être calculée à partir de son intensité diffusée  $I(q)_{\text{solution}}$ , de celle du solvant  $I(q)_{\text{solvant}}$ , de la fraction volumique du polymère  $\Phi_p$  et de la contribution incohérente du polymère  $I^{\text{inc}}$ , selon la relation :

$$\Delta I = I(q)_{\text{solution}} - (1 - \Phi_p) I(q)_{\text{solvant}} - \Phi_p I^{\text{inc}}(q)$$