



HAL
open science

**Contribution à la compréhension des mécanismes
d'agglomération de mélanges de systèmes
macromoléculaires PMMA/PEO en solution diluée :
Rôle de la tacticité du PMMA et de la masse molaire du
PEO sur le contrôle de la structure des nanoagrégats**

Zomalala Ramananarivo

► **To cite this version:**

Zomalala Ramananarivo. Contribution à la compréhension des mécanismes d'agglomération de mélanges de systèmes macromoléculaires PMMA/PEO en solution diluée: Rôle de la tacticité du PMMA et de la masse molaire du PEO sur le contrôle de la structure des nanoagrégats. Autre. Université de Toulon, 2011. Français. NNT : 2011TOUL0018 . tel-00919432

HAL Id: tel-00919432

<https://theses.hal.science/tel-00919432>

Submitted on 16 Dec 2013

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.

Ecole doctorale des sciences chimiques (ED 250)

Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université du Sud Toulon-Var

Discipline : Chimie

Spécialité : Physico-chimie des polymères

par

Zomalala RAMANANARIVO

Contribution à la compréhension des mécanismes d'agglomération de mélanges de systèmes macromoléculaires PMMA/PEO en solution diluée

**Rôle de la tacticité du PMMA et de la masse molaire du PEO sur le
contrôle de la structure des nanoagrégats**

Soutenance prévue le : 15 septembre 2011

Directeur de thèse : Pr André MARGAILLAN

Co-directeur de thèse : Dr Pascal CARRIERE

JURY

M. Yves GROHENS	Professeur, Université de Bretagne - Sud	Rapporteur
M. Stéphane VIEL	MC, Université Paul Cézanne - Aix - Marseille III	Rapporteur
M. Pascal CARRIERE	MC, Université du Sud Toulon - Var	Examineur
M. Philippe CHAUMONT	Professeur, Université Claude Bernard - Lyon 1	Examineur
M. Gérald CULIOLI	MC, Université du Sud Toulon - Var	Examineur
M. André MARGAILLAN	Professeur, Université du Sud Toulon - Var	Examineur

Table des matières

Liste des figures	9
Liste des tableaux	15
Liste des abréviations et des symboles les plus utilisés	17
Introduction	19
Chapitre I : Etude bibliographique.....	25
<u>Partie A : Mesure de coefficients de diffusion.....</u>	27
1. Résonance Magnétique Nucléaire à gradient pulsé	27
1.1. Diffusion moléculaire	27
1.2. Séquence d'écho de spin.....	28
1.3. Séquence d'écho stimulé.....	30
1.4. Séquences RMN permettant la réduction des courants de Foucault.....	31
1.5. Suppression des effets de courants de convection	32
1.6. Atténuation non linéaire du signal RMN	33
1.6.a. Coefficient de diffusion multiple	33
1.6.b. Diffusion libre et restreinte	34
1.7. Diffusion Ordered NMR Spectroscopy (DOSY).....	35
2. Autodiffusion d'homopolymère linéaire	36
2.1. Effet de la masse molaire	36
2.2. Effet du solvant	37
<u>Partie B : Polymère en solution et conformation</u>	39
1. Conformation des polymères en solution	39
1.1. Le poly(oxyde d'éthylène).....	39
1.2. Le polyméthacrylate de méthyle.....	39
1.2.a. Structure configurationnelle du PMMA.....	40
1.2.b. Isomères de conformation du PMMA.....	42
1.2.c. Structure conformationnelle des PMMA stéréoréguliers.....	43
1.2.d. Analyse conformationnelle par spectroscopie infrarouge	45

2. Interactions stéréospécifiques	47
2.1. Interface solide-polymère	47
2.1.a. Introduction	47
2.2.b. Adsorption du PMMA sur l'alumine	48
2.2.c. Adsorption du PMMA sur la silice colloïdale	48
2.3. Interface polymère-polymère	49
3. Systèmes binaires PMMA/PEO	49
<u>Partie C : Systèmes nanostructurés</u>	<u>51</u>
1. Stéréocomplexation du PMMA	51
1.1. Introduction	51
1.2. Pourquoi le stéréocomplexe du PMMA se forme-t-il ?	52
1.3. Formation du stéréocomplexe	52
1.4. Structure du stéréocomplexe	53
1.5. Caractérisation par spectroscopie RMN	55
2. Nanocapsules creuses de PMMA	56
2.1. Technique du Layer-by-Layer	56
2.2. Élaboration de nanocapsules creuses de PMMA ¹³²	57
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales	59
1. Présentation des systèmes étudiés	61
1.1. Caractérisation des polymères utilisés	61
1.2. Préparation des solutions	61
1.2.a. Mélange ternaire PMMA/PEO/solvant	61
1.2.b. Mélange PMMA stéréoréguliers/PEO/CD ₃ CN	63
2. Mesures par spectroscopie RMN du proton	64
2.1. RMN 1D : RMN ¹ H	64
2.1.a. Spectre RMN ¹ H des PMMA	64
2.1.b. Validité de la réponse quantitative	66
2.1.c. Étude de la tacticité du PMMA	69
2.2. RMN 2D : NOESY ¹ H	70
3. Expériences de diffusion par RMN	70
3.1. Enregistrement des spectres de diffusion	70
3.2. Traitement des données de l'expérience de diffusion par RMN	71

4. Analyse conformationnelle des polymères par spectroscopie IRTF	71
4.1. Conformation des PMMA stéréoréguliers	71
4.2. Conformation des PEO	72
5. Distribution de taille par diffusion dynamique de la lumière	73
6. Elaboration des nanocapsules creuses de stéréocomplexe du PMMA	73
Chapitre III : Influence de la tacticité du PMMA sur les propriétés d'organisation en solution	75
1. Introduction	77
2. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée	79
2.1. PMMA stéréoréguliers dans CDCl ₃	79
2.2. Solutions ternaires PMMA/PEO-1000/CDCl ₃	80
2.3. Conclusions	86
3. Effet de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA/PEO-1000	87
3.1. Mise en évidence d'effets intermoléculaires	87
3.2. Localisation des interactions	90
3.3. Effet de la concentration du PEO-1000 sur les interactions intermoléculaires	91
3.3.a. Première étape : Interactions stéréospécifiques	93
3.3.b. Deuxième étape : Interactions non stéréospécifiques	93
3.3.c. Troisième étape : large excès de PEO-1000	94
3.4. Conclusions	94
4. Rôle de la conformation du PMMA et du PEO sur les interactions intermoléculaires .	95
4.1. Interactions dipolaires et détermination de proximités spatiales inter- et intramoléculaires	95
4.2. Analyse conformationnelle des polymères en fonction des interactions stéréospécifiques	97
4.3. Effet de la température sur les interactions spécifiques	102
4.3.a. Transition conformationnelle et stéréospécificité d'interaction	102
4.3.b. Réversibilité en température des interactions stéréospécifiques	104
4.4. Conclusions	105
6. Conclusions du Chapitre III	106

Chapitre IV : Influence de la masse molaire du PEO sur les interactions PMMA/PEO	109
1. Introduction.....	111
2. Diffusion du PEO dans CDCl₃	112
3. Corrélation avec la longueur des séquences isotactiques : PEO-1000	114
3.1. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée.....	114
3.2. Etude des interactions spécifiques	117
3.3. Conclusions	119
4. Effet de la longueur des chaînes de PEO : PEO-400	120
4.1. Etude du système s-PMMA80/PEO-400/CDCl ₃	120
4.2. Systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl ₃ : détermination des coefficients de diffusion par RMN	122
4.3. Analyse des interactions intermoléculaires en fonction de la conformation des polymères	125
4.3.a. Mise en évidence du mécanisme d'interaction	125
4.3.b. Première étape : interactions stéréospécifiques.....	126
4.3.c. Deuxième étape : interactions non stéréospécifiques	128
4.3.d. Troisième étape : large excès de PEO-400.....	129
4.4. Analyse conformationnelle du PMMA.....	130
4.5. Conclusions	132
5. Influence de la conformation du PEO : PEO-200.....	133
5.1. Influence du PEO-200 sur la structure des mélanges	133
5.1.a. Système ternaire s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃	133
5.1.b. Systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl ₃	134
5.2. Mise en évidence d'effets intermoléculaires	137
5.2.a. Systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃	137
5.2.b. Systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl ₃	138
5.3. Analyse globale des résultats spectroscopiques : conformation des polymères	141
5.4. Conclusions	144
6. Effet de la masse molaire de PEO	144
6.1. Sur la conformation du PEO.....	144
6.2. Sur la taille des agrégats	146
6.2.a. Systèmes ternaires i-PMMA95/PEO/CDCl ₃	146

6.2.b. Systèmes ternaires <i>i</i> -PMMA72/PEO/ $CDCl_3$	148
7. Conclusions du Chapitre IV.....	149
 Chapitre V : Influence du PEO sur la formation du stéréocomplexe du PMMA.....	 151
Introduction	153
<u>Partie A : Influence du PEO sur l'agrégation de PMMA stéréoréguliers</u>	<u>154</u>
1. Influence du PEO sur la formation du stéréocomplexe	154
1.1. PMMA stéréoréguliers dans le CD_3CN	154
1.1.a. Choix des PMMA	154
1.1.b. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée	155
1.2. Systèmes stéréocomplexe du PMMA/PEO/ CD_3CN	157
1.3. Conclusions	159
2. Effet de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA/PEO	159
2.1. Mise en évidence d'effets intermoléculaires	159
2.2. Analyse conformationnelle des polymères	162
2.2.a. En l'absence d'interaction PMMA/PEO	162
2.2.b. En présence d'interaction PMMA/PEO	163
2.3. Conclusions	164
3. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée.....	165
3.1. En l'absence d'interaction PMMA/PEO.....	165
3.2. En présence d'interaction PMMA/PEO	168
2.2. Conclusions	172
4. Conclusions de la Partie A	173
<u>Partie B : Nanocapsules creuses de PMMA.....</u>	<u>174</u>
1. Détermination de la taille des nanocapsules creuses	174
2. Interactions nanocapsules/PEO	176
3. Conclusions de la Partie B	178
Conclusion du Chapitre V	179
 Conclusions générales et perspectives.....	 181
 Références bibliographiques	 187

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation schématique de la séquence PFG-SE. (extrait de Johnson ¹⁷)	29
Figure I-2 : Représentation schématique de la séquence PFG-STE. (extrait de Johnson ¹⁷)	30
Figure I-3 : Représentation schématique de la séquence BPP-LED. (extrait de Johnson ¹⁷)	32
Figure I-4 : Représentation schématique de la séquence PFG-DSTE. (extrait de Johnson ¹⁷)	32
Figure I-5 : Atténuation du signal RMN relatif aux protons des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) dans un système ternaire D ₂ O/Si ₂₅ C ₃ EO _{51.6} /C ₁₂ EO ₈ . (Extrait de Olsson ²⁷)	33
Figure I-6 : Représentation schématique de la trajectoire d'une molécule dans une géométrie restreinte où $\Delta \gg R^2/2D$ (a) et $\Delta < R^2/2D$ (b). i et f représentent respectivement les positions initiale et finale de la molécule.	34
Figure I-7 : Atténuations bi-exponentielles du signal RMN relatif aux protons des chaînes de PEO dans un système constitué de nanocapsules creuses de polyélectrolytes en suspension dans l'eau en fonction de Δ . (Extrait de Schönhoff ⁷)	35
Figure I-8 : Spectre RMN DOSY ¹ H de l'acétochlore dans D ₂ O à 5 mM et 300K. (Extrait de Segre ²⁹)	36
Figure I-9 : Formule développée du polyméthacrylate de méthyle	40
Figure I-10 : Représentation schématique des stéréoisomères du PMMA : a) PMMA syndiotactique, b) PMMA atactique et c) PMMA isotactique.	41
Figure I-11 : Spectres RMN ¹ H des PMMA syndiotactique (a), atactique (b) et isotactique (c)	42
Figure I-12 : Représentation schématique des rotations d'angle φ et χ pour le PMMA.	42
Figure I-13 : Projection de Newman des conformations trans-trans et trans-gauche de la chaîne principale.	43
Figure I-14 : Conformations cis (a) et trans (b) du groupement ester par rapport au groupement α -méthyle.	43
Figure I-15 : Zone entre 1300 et 1050 cm ⁻¹ des spectres infrarouges des PMMA syndiotactique (a) et isotactique (b).	45
Figure I-16 : Représentation schématique de l'adsorption des PMMA isotactique (a) et syndiotactique (b) à la surface de l'alumine (Extrait de Grohens et al. ⁷⁴)	48
Figure I-17 : Proposition de model de stéréocomplexe du PMMA avec un ratio isotactique/syndiotactique égal à 1/1. (Extrait de Tretinnikov ¹¹¹)	52
Figure I-18 : Représentation schématique du stéréocomplexe du PMMA (extrait de Spěváček ⁴⁷) : modèle proposé par Liquori et al. ⁴⁹ (a) et modèle proposé par Bosscher et al. ¹⁰³ (b)	54
Figure I-19 : Représentation schématique de stéréocomplexe du PMMA avec un ratio isotactique/syndiotactique égal à 1/2 (extrait de Kumaki ¹⁰⁴) : double hélice proposée par Schomaker et Challa ¹⁰² (a) et triple hélice proposée par Kumaki et al. ^{104, 117} (b)	54
Figure I-20 : Représentation schématique de la formation du stéréocomplexe du PMMA au cours de chaque étape d'adsorption.	57
Figure I-21 : Procédé d'élaboration des capsules creuses de stéréocomplexe du PMMA isotactique et syndiotactique.	57
Figure I-22 : Images MET (a) et MEB (b) des capsules creuses de PMMA (Extrait de Akashi ¹³²)	58
Figure II-1 : Spectres RMN ¹ H des PMMA isotactique (i-PMMA95) (a) et syndiotactique (s-PMMA80) (b) à 3g/L dans le CDCl ₃	65

Figure II-2 : Spectres infrarouges du PEO-1000 (a), du PEO-400 (b) et du PEO-200 (c) à 10,6 g/L dans le CDCl ₃ .	72
Figure II-3 : Spectres infrarouges des mélanges ternaires i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ (a) et s-PMMA80/PEO-1000/CDCl ₃ (b) à r _m =8.	72
Figure II-4 : Spectre infrarouge du mélange ternaire i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ à r _m =8.	73
Figure III-1 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges s-PMMA80/CDCl ₃ (a) et i-PMMA95/CDCl ₃ (b) à 3 g/L.	79
Figure III-2 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl ₃ , en fonction de r _m .	81
Figure III-3 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges ternaires s-PMMA80/PEO-1000/CDCl ₃ (a) et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ (b) à r _m =8.	82
Figure III-4 : Fraction x ₁ d'agrégats de rayon R _{h1} pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ en fonction de r _m .	85
Figure III-5 : Fraction f _{C=O} ⁱ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge, du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b) en fonction de r _m pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/CDCl ₃ .	88
Figure III-6 : Aires relatives des pics représentatifs des groupements α-CH ₃ et -OCH ₃ du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b), par rapport au TMS, pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/CDCl ₃ en fonction de r _m .	89
Figure III-7 : Pourcentage des triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α-CH ₃ du PMMA par RMN ¹ H, pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ , en fonction de r _m .	90
Figure III-8 : Rapport n _{OE^{ad}} /n _{MMA} entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA (a) et proportion n _{MMA^{ad}} /n _{MMA} de segments MMA adsorbé (b), en fonction de r _m .	91
Figure III-9 : Spectre NOESY ¹ H- ¹ H du mélange s-PMMA80/PEO-1000/CDCl ₃ à r _m =8.	96
Figure III-10 : Spectres NOESY ¹ H- ¹ H du mélange i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ à r _m =0,75 (a) et à r _m =8 (b).	96
Figure III-11 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/CDCl ₃ , en fonction de r _m .	98
Figure III-12 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-1000 dans les systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-1000/CDCl ₃ (a) et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ (b) en fonction de r _m .	100
Figure III-13 : Pourcentage de triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α-CH ₃ du PMMA par RMN ¹ H, avec PEO-1000 à r _m =8 en fonction de la température.	102
Figure III-14 : Spectres RMN NOESY 2D (¹ H) des mélanges i-PMMA95/CDCl ₃ à 3g/L (a) et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ à r _m =8 (b) à 40°C.	103
Figure III-15 : Pourcentage de triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α-CH ₃ du PMMA par RMN ¹ H, avec et sans chauffage à 40°C, en fonction de r _m .	104
Figure III-16 : Rayon hydrodynamique mesuré par DLS du i-PMMA95 pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ avec chauffage, en fonction de r _m .	105
Figure IV-1 : Coefficients de diffusion D _{PEO seul} des PEO-200, PEO-400 et PEO-1000 dans CDCl ₃ en fonction de la concentration de PEO en g/L.	113
Figure VI-2 : Coefficients de diffusion D _{PEO seul} du PEO dans CDCl ₃ en fonction de la masse molaire de PEO à 10,5 g/L (r _m =8).	113
Figure IV-3 : Spectre RMN DOSY ¹ H du mélange ternaire i-PMMA72/PEO-1000/CDCl ₃ à r _m =8.	115
Figure IV-4 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du i-PMMA72 dans le système ternaire i-PMMA72/PEO-	

1000/CDCl ₃ , en fonction de r_m	116
Figure IV-5 : Fraction $f_{C=O^i}$ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge du i-PMMA72 (a), et % de triades isotactiques du i-PMMA72, calculé à partir des pics représentatifs des groupements α -CH ₃ par RMN ¹ H (b) pour le système i-PMMA72/PEO-1000/CDCl ₃ , en fonction de r_m	117
Figure IV-6 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-1000 pour le système ternaire i-PMMA72/PEO-1000/CDCl ₃ , en fonction de r_m	118
Figure IV-7 : Proportion $n_{OE^{ad}}/n_{OE}$ de segments OE adsorbés pour les systèmes i-PMMA95/PEO-1000/CDCl ₃ et i-PMMA72/PEO-1000/CDCl ₃ , en fonction de r_m	119
Figure IV-8 : Spectre RMN DOSY ¹ H du mélange ternaire s-PMMA80/PEO-400/CDCl ₃ , à $r_m=8$ (a) et rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction de r_m (b).....	120
Figure IV-9 : Fraction $f_{C=O^i}$ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge (a) et % de triades syndiotactiques du s-PMMA80, calculé à partir des pics représentatifs des groupements α -CH ₃ par RMN ¹ H (b) pour le système s-PMMA80/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction de r_m	121
Figure IV-10 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges ternaires i-PMMA72/PEO-400/CDCl ₃ (a) et i-PMMA95/PEO-400/CDCl ₃ (b), à $r_m=8$	122
Figure IV-11 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du i-PMMA72 (a) et i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction r_m	124
Figure IV-12 : Proportion $n_{MMA^{ad}}/n_{MMA}$ de segments MMA adsorbés (a) et fraction x_1 d'agrégats de rayon $Rh1$ (b), pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction de r_m	126
Figure IV-13 : % de triades isotactiques du i-PMMA72 et du i-PMMA95, calculé à partir des pics représentatifs des groupements α -CH ₃ des PMMA par RMN ¹ H, pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction de r_m	127
Figure IV-14 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-400 pour les systèmes i-PMMA72/PEO-400/CDCl ₃ (a) et i-PMMA95/PEO-400/CDCl ₃ (b), en fonction r_m	127
Figure IV-15 : Aires relatives du pic représentatif des groupements -OCH ₃ du i-PMMA72 (a) et du i-PMMA95 (b), par rapport au TMS, pour les systèmes PMMA isotactique/ PEO-400/CDCl ₃ en fonction de r_m	128
Figure IV-16 : Rapport $n_{OE^{ad}}/n_{MMA}$ entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction de r_m	129
Figure IV-17 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du i-PMMA72 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA/PEO-400/CDCl ₃ , en fonction r_m	130
Figure IV-18 : Spectres NOESY ¹ H- ¹ H du mélange i-PMMA72/PEO-400/CDCl ₃ à $r_m=0,75$ (a) et $r_m=8$ (b).....	131
Figure IV-19 : Spectres NOESY ¹ H- ¹ H du mélange i-PMMA95/PEO-400/CDCl ₃ à $r_m=0,25$ (a) et $r_m=8$ (b).....	132
Figure IV-20 : Spectre RMN DOSY ¹ H du mélange ternaire s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃ à $r_m=8$ (a) et rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA80 pour le système ternaire s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃ , en fonction de r_m (b).....	134
Figure IV-21 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges ternaires i-PMMA72/PEO-200/CDCl ₃ (a) et i-PMMA95/PEO-200/CDCl ₃ (b) à $r_m=8$	135
Figure IV-22 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du i-PMMA72 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl ₃ , en fonction de r_m	137
Figure IV-23 : % des triades syndiotactiques (a) et fraction $f_{C=O^i}$ de groupements C=O en interaction (b) du s-	

PMMA80 dans le système s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃ , en fonction de r_m	137
Figure IV-24 : % des triades isotactiques (a) et fraction $f_{C=O^i}$ de groupements C=O en interaction (b) des PMMA isotactiques pour les systèmes PMMA isotactique/ PEO-200/CDCl ₃ , en fonction de r_m	139
Figure IV-25 : Fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} pour les systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl ₃ , en fonction de r_m	140
Figure IV-26 : Rapport entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA $n_{OE^{ad}}/n_{OE}$ (a) et proportion $n_{MMA^{ad}}/n_{MMA}$ de segments MMA adsorbé (b) pour les systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl ₃ , en fonction de r_m	140
Figure IV-27 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du s-PMMA80 (a), du i-PMMA72 (b) et du i-PMMA95 (c) pour les systèmes PMMA/PEO-200/CDCl ₃ , en fonction r_m	141
Figure IV-28 : Spectres NOESY ¹ H- ¹ H des mélanges s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃ (a), i-PMMA72/PEO-200/CDCl ₃ (b) et i-PMMA95/PEO-400/CDCl ₃ (c) à $r_m=8$	142
Figure IV-29 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-200 dans les systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-200/CDCl ₃ (a) i-PMMA72/PEO-200/CDCl ₃ (b) i-PMMA95/PEO-200/CDCl ₃ (c), en fonction r_m	143
Figure IV-30 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation des PEO-200, -400 et -1000 dans CDCl ₃ , en fonction r_m	145
Figure IV-31 : Rayon hydrodynamique mesuré par DLS des agrégats de rayon R_{h1} (a) et de rayon R_{h2} (b) pour le système i-PMMA95/PEO/CDCl ₃ , en fonction de r_m ,.....	146
Figure IV-32 : % de triades isotactiques du i-PMMA95 calculés à partir des pics représentatifs des groupements α -CH ₃ du PMMA par RMN ¹ H pour les systèmes i-PMMA95/PEO/CDCl ₃ , en fonction de r_m	147
Figure IV-33 : Rayon hydrodynamique mesuré par DLS des agrégats de rayon R_{h1} (a) et de rayon R_{h2} (a) pour le système i-PMMA72/PEO/CDCl ₃ , en fonction de r_m	148
Figure V-1 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges s-PMMA87/CD ₃ CN (a) et i-PMMA95/CD ₃ CN (b) à 3 g/L. 156	
Figure V-2 : Fraction $f_{C=O^i}$ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge du i-PMMA95 (a) et du s-PMMA87 (b), pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO/CD ₃ CN, en fonction de r_m	160
Figure V-3 : Proportion $n_{MMA^{ad}}/n_{MMA}$ de segments MMA adsorbés pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD ₃ CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD ₃ CN, en fonction de r_m	161
Figure V-4 : % des triades syndiotactiques du s-PMMA87 pour les systèmes s-PMMA87/PEO/CD ₃ CN, en fonction de r_m	162
Figure V-5 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-200 (a) et du s-PMMA87 (b) pour le système ternaire s-PMMA87/PEO-200/CD ₃ CN, en fonction de r_m	163
Figure V-6 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-400 (a), du PEO-1000 (b) et du s-PMMA87 (b) pour les systèmes ternaire s-PMMA87/PEO/CD ₃ CN, en fonction de r_m	163
Figure V-7 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS, du i-PMMA95 pour les systèmes i-PMMA95/PEO/CD ₃ CN (a) et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-200/CD ₃ CN (b), en fonction de r_m	166
Figure V-8 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges ternaires i-PMMA95 /PEO-1000/CD ₃ CN (a) et i-	

PMMA95/PEO-400/CD ₃ CN (b) à $r_m=8$	166
Figure V-9 : Coefficients de diffusion du CH ₃ CN, du PEO et du i-PMMA95 pour les systèmes i-PMMA95/PEO/CD ₃ CN, en fonction de r_m	167
Figure V-10 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA87 pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD ₃ CN (a) et s-PMMA87/PEO-1000/CD ₃ CN (b), en fonction de r_m	169
Figure V-11 : Rayons R_{h2} du s-PMMA87 (a) et proportion de segments OE libres n_{OE}^{ad}/n_{OE} (b) pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD ₃ CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD ₃ CN, en fonction de r_m	169
Figure V-12 : Spectres RMN DOSY ¹ H des mélanges ternaires i-PMMA95 /PEO-1000/CD ₃ CN (a) et s-PMMA87/PEO-1000/CD ₃ CN (b) à $r_m=8$	170
Figure V-13 : Fraction x_1 de macromolécules de s-PMMA87 de rayon R_{h1} pour les systèmes s-PMMA87/PEO/CD ₃ CN, en fonction de r_m	172
Figure V-14 : Distributions de taille des nanoparticules de silice S350 (a), des nanocomposites (silice + stéréocomplexe) (b) et des nanocapsules creuses de PMMA (c).....	174
Figure V-15 : Distributions de taille des nanocapsules creuses de PMMA en présence de PEO-200 (a), -400 (b) et -1000 (c).....	175
Figure V-16 : Diamètre des nanocapsules creuses de PMMA en présence de PEO-200, -400 et -1000.....	176
Figure V-17 : Spectre RMN ¹ H des nanocapsules creuses de PMMA dans le CD ₃ CN.....	176
Figure V-18 : Spectres RMN ¹ H des nanocapsules creuses de PMMA en mélange avec le PEO-200 (a) et le PEO-1000 (b) dans le CD ₃ CN.....	177

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Attribution des modes de vibration du spectre infrarouge du PEO.	39
Tableau I-2 : Attribution des modes de vibration des spectres infrarouges des PMMA stéréoréguliers ^{65, 69}	46
Tableau I-3 : Classification des solvants complexants du PMMA. ^{114, 124, 129}	53
Tableau II-1 : Caractéristiques des PMMA utilisés au cours de l'étude.	61
Tableau II-2 : Correspondance entre la concentration de PEO (g/L) et le rapport r_m	63
Tableau II-3 : Bornes d'intégration utilisées pour l'intégration des pics représentatifs du PMMA, du TMS et du PEO.	65
Tableau II-4 : Masses pesées et volumes prélevés pour la préparation des solutions S1 et S2.	66
Tableau II-5 : Aires des pics représentatifs des protons du s-PMMA87 et du TMS mesurées à partir du logiciel Microcal Origin 6.0.	67
Tableau II-6 : Concentrations pratiques C_2 calculées à partir de l'aire des pics représentatifs du TMS et du PMMA (Tableau II-5) ainsi que des Equations II-2, II-3 et II-4.	69
Tableau III-1 : Masses molaires moyennes, indices de polydispersité et coefficients de diffusion du s-PMMA80 et du i-PMMA95 à 3g/L dans $CDCl_3$	80
Tableau III-2 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$, du PEO-1000 et du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	82
Tableau III-3 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du i-PMMA95 pour le système i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	83
Tableau III-4 : Coefficients de diffusion D_1 et D_2 et rayons hydrodynamiques R_{h1} et R_{h2} pour le système i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	84
Tableau IV-1 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$, du PEO-1000 et du i-PMMA72 pour le système i-PMMA72/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	115
Tableau IV-2 : Proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA en interaction, en fonction de r_m	117
Tableau IV-3 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$, du PEO-400 et du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-400/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	121
Tableau IV-4 : Coefficients de diffusion de $CHCl_3$ et de i-PMMA72 pour le système i-PMMA72/PEO-400/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	123
Tableau IV-5 : Coefficients de diffusion de $CHCl_3$ et de i-PMMA95 pour le système i-PMMA95/PEO-400/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	123
Tableau IV-6 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du s-PMMA80 en fonction de r_m	134
Tableau IV-7 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du i-PMMA72 pour le système ternaire i-PMMA72/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	136
Tableau IV-8 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du i-PMMA95 pour le système ternaire i-PMMA95/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m	136
Tableau V-1 : Proportion de segments MMA adsorbés p pour les mélanges i-PMMA95/ s-PMMA/ CD_3CN	155
Tableau V-2 : Masse molaire, indice de polymolécularité et coefficients du s-PMMA87 et du i-PMMA95 à 3g/L dans $CDCl_3$ et CD_3CN	157

Tableau V-3 : Proportion p de segments MMA adsorbés pour les mélanges i-PMMA95/ s-PMMA87/PEO dans CD_3CN .	158
Tableau V-4 : Nombre de motifs OE dans les solutions (n_{OE}), adsorbés ($n_{OE^{ad}}$) et proportion de segments OE adsorbés ($n_{OE^{ad}}/n_{OE}$).	158
Tableau V-5 : Coefficients de diffusion du CH_3CN , du PEO-200 et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-200/ CD_3CN , en fonction de r_m .	168
Tableau V-6 : Coefficients de diffusion du CH_3CN et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-400/ CD_3CN , en fonction de r_m .	171
Tableau V-7 : Coefficients de diffusion du CH_3CN et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-1000/ CD_3CN , en fonction de r_m .	171
Tableau V-8 : Proportion de segments OE adsorbés $n_{OE^{ad}}/n_{OE}$ pour les systèmes nanocapsules creuses de PMMA/PEO/ CD_3CN et stéréocomplexe du PMMA/PEO/ CD_3CN .	178

Liste des abréviations et des symboles les plus utilisés

Abréviations

a	<i>atactique</i>
CD₃CN	<i>acétonitrile deutéré</i>
CDCl₃	<i>chloroforme deutéré</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DOSY	<i>Diffusion Ordered NMR Spectroscopy</i>
HF	<i>acide fluorhydrique</i>
i	<i>isotactique</i>
i-PMMA	<i>PMMA isotactique</i>
IRTF	<i>Infrarouge à Transformée de Fourier</i>
m	<i>diade méso</i>
MMA	<i>méthacrylate de méthyle</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
NOE	<i>effet nucléaire Overhauser</i>
OE	<i>oxyde d'éthylène</i>
PEO	<i>poly(oxyde d'éthylène)</i>
PMMA	<i>polyméthacrylate de méthyle</i>
PFG-SE	<i>Pulse Field Gradient Spin Echo</i>
PFG-STE	<i>Pulsed Field Gradient Stimulated Echo</i>
RMN ¹H	<i>Résonance Magnétique Nucléaire du proton</i>
PFG-DSTE	<i>double stimulated echo pulse sequence</i>
r	<i>diade racémique</i>
s	<i>syndiotactique</i>
s-PMMA	<i>PMMA syndiotactique</i>
tg	<i>trans-gauche</i>
TMS	<i>tétraméthylsilane</i>
tt	<i>trans-trans</i>

Symboles

δ	<i>Durée d'impulsion du gradient (s)</i>
Δ	<i>Temps de diffusion (s)</i>
η	<i>Viscosité (Pa.s)</i>
C_{PEO}	<i>concentration massique de PEO (g/L)</i>
C_{PMMA}	<i>concentration massique de PMMA (g/L)</i>
D	<i>Coefficient de diffusion (m²/s)</i>
$f_{C=O}^i$	<i>fraction de groupements carbonyles en interaction</i>
g	<i>amplitude du gradient (G/cm)</i>
I_0	<i>intensité de référence du signal RMN</i>
I_p	<i>indice de polymolécularité</i>
I	<i>intensité observée du signal RMN</i>
M_n	<i>masse molaire moyenne en nombre (g/mol)</i>
m_{PEO}	<i>masse de PEO (g)</i>
M_w	<i>Masse molaire moyenne en masse (g/mol)</i>
N_A	<i>nombre d'Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹)</i>
n_{OE}	<i>nombre de motifs oxyde d'éthylène</i>

n_{OE}^{ad}	nombre de motifs OE adsorbés
n_{MMA}	nombre de motifs méthacrylate de méthyle
n_{MMA}^{ad}	nombre de motifs MMA adsorbés
$n_{\text{motifs PEO}}$	nombres de motifs par chaîne de PEO
$n_{\text{motifs PMMA}}$	nombres de motifs par chaîne de PMMA
n_{PEO}	nombre de moles de PEO
n_{PMMA}	nombre de moles de PMMA
p	fraction de protons associés
R_h	rayon hydrodynamique ¹
r_m	rapport entre le nombre de motifs oxyde d'éthylène et le nombre de motifs méthacrylate de méthyle
r_{molaire}	rapport molaire entre le PMMA et le PEO
V_{PEO}	volume de solution de PEO (L)
V_{PMMA}	volume de solution de PMMA (L)
V_s	volume final des solutions (L)
x_1	fraction d'agrégats de rayon R_{h1}

Introduction

L'histoire, le futur...

En 1959, Richard Feynman lança au cours de son intervention devant l'American Physical Society : « *There is plenty of room at the bottom* ». ¹ Le physicien américain suggérait alors des pistes de recherche nouvelles pour stocker l'information ou créer de nouveaux objets à l'échelle micro- et nanométrique. Les techniques de l'époque ne permettant pas ce type de recherche, c'est en 1986 que K. Eric Drexler introduisit le terme de "nanotechnologie" dans son ouvrage « *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* ». Dès lors, les nanostructures ont suscité et suscitent encore un grand intérêt auprès de la communauté scientifique motivée par des applications technologiques et fondamentales. En effet, le développement des nanostructures est un secteur porteur d'une évolution industrielle majeure et constituant un potentiel de transformations positives dans notre vie quotidienne. Les textiles fonctionnels, les nouveaux outils de diagnostic médical ou encore la progression dans le domaine des économies d'énergie et des énergies nouvelles, en sont quelques exemples d'applications.

...et des lois d'échelle

Les caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont régies par les propriétés de surface et non par le corps de ceux-ci. Par conséquent, l'utilisation de structure à l'échelle *microscopique* permet d'aboutir à des propriétés qui ne pourraient être obtenues par l'association de matériaux à l'échelle *macroscopique*. Pour illustration, la morphologie quasi-sphérique du fullerène (C₆₀) permet de diminuer le coefficient de frottement des huiles lubrifiantes. ²

Contexte de recherche

Le présent manuscrit décrit les résultats obtenus dans le cadre de la thèse effectuée au laboratoire Matériaux Polymères Interfaces - Environnement Marin (MAPIEM). Le laboratoire MAPIEM a entrepris le développement, la caractérisation et l'étude du vieillissement en environnement marin d'architecture complexe de matrices polymères et revêtements composites qui possèdent notamment une activité antisalissure marine. Afin de répondre aux normes environnementales toujours plus contraignantes, l'incorporation de

biocide naturel dans des matrices pour lutter contre la formation du biofilm est une des voies envisagées. Elle est souvent associée à une dégradation contrôlée de la matrice et/ou à la réduction de l'adhésion des organismes marins à la surface des revêtements fonctionnels. La maîtrise du relargage de ces molécules actives passe par le choix de la concentration du biocide et sa répartition dans le revêtement et la quantification des paramètres influençant la diffusion des biocides aux travers des revêtements de structure et d'organisation complexe. Une des voies prometteuses pour le contrôle de la diffusion au juste nécessaire consiste en l'encapsulation de ces molécules actives dans des nanocapsules incorporées dans des matrices polymères. En effet, il apparaît dans la littérature qu'à l'échelle macromoléculaire, les mécanismes décrivant usuellement le relargage de médicament sont déterminés par les caractéristiques physico-chimiques du système, celles-ci étant fonction du type de polymères utilisés et de leurs procédés d'élaboration. De nombreux paramètres peuvent alors influencer les cinétiques de libération tels que la température³, le pH⁴, la tailles des particules⁵ ou encore la porosité⁶ des ces dernières. A l'échelle moléculaire, la perméation et la dynamique d'échange de molécules actives à travers les parois des nanocapsules creuses sont évaluées par les techniques de RMN à gradient pulsé.⁷ Pour compléter la description de ces mécanismes à l'échelle moléculaire et évaluer l'influence de l'architecture macromoléculaire sur la disponibilité et les propriétés de diffusion des molécules actives, notre étude s'est centrée sur la quantification des interactions et les effets conformationnels de polymères sur la diffusion du système binaire nanostructures complexes polymères/molécules actives en solution.

Afin de modéliser les systèmes complexes que sont les revêtements antifouling et de développer des mesures in situ de diffusion, les systèmes ternaires PMMA/PEO/solvant ont été choisis. Le *PMMA*, polymère biocompatible et hydrophobe empêchant la pénétration de l'eau de mer dans le film, représente la matrice. Le *PEO* aux propriétés antiadhésives joue le rôle de modèle pour de petites molécules qui diffusent. Il possède une action physico-chimique avérée⁸ dans la perturbation de la formation du biofilm. Un *solvant* commun aux deux polymères.

Objectifs et plan du mémoire

Le principal objectif de ce travail de thèse vise donc d'une part au développement de la mesure de diffusion in situ de molécules actives aux interfaces nanocapsule – solvant et

d'autre part à l'étude de l'influence de paramètres physico-chimiques tels que les interactions spécifiques molécules actives – polymères et la conformation du polymère sur la diffusion des molécules actives. Afin de distinguer l'effet de la conformation tout en conservant l'ensemble des autres paramètres constants, nous avons choisis des PMMA stéréoréguliers qui présentent en solution diluée des conformations spécifiques.

Dans ce cadre, nous avons souhaité examiner comment la méthode de RMN DOSY, permet de fournir des informations sur la diffusion de ces systèmes. Par ailleurs, la RMN nous permet d'obtenir des informations en fonction de la tacticité des PMMA. En effet, les protons des groupements α -CH₃ présentent des déplacements différents selon qu'ils appartiennent à une triade syndiotactique, 0,87 ppm, atactique, 1,02 ppm, ou isotactique, 1,21 ppm⁹⁻¹¹, permettant ainsi la localisation d'éventuelles adsorptions sur la chaîne de PMMA. Dès lors, le spectre RMN DOSY ¹H offre non seulement une image du mélange étudié et des paramètres de diffusion, mais également une comparaison des systèmes en fonction de la tacticité du PMMA. Afin de pouvoir décrire complètement les structures des systèmes en mélange, les mécanismes d'interactions spécifiques et les associations en solution, d'autres techniques sont nécessaires (RMN ¹H, NOESY, IRTF, DLS). Ce manuscrit se divise donc en cinq chapitres. Le premier, bibliographique, est dédié à la présentation de la méthode de mesure de coefficients de diffusion par RMN, puis des polymères en solution diluée ainsi que leur conformation, et enfin des systèmes nanostructurés de PMMA. Le deuxième chapitre décrit les matériels ainsi que les méthodes expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse. Par la suite, une approche en trois étapes a été développée, afin d'approfondir les problématiques explicitées précédemment. Tout d'abord, une étude de l'influence de la tacticité du PMMA sur les interactions spécifiques avec le PEO, les nanostructures générées et leurs diffusions en solution diluée en fonction de la stœchiométrie PEO/PMMA. Dans un second temps, une généralisation du phénomène d'adsorption spécifique du PEO a été entreprise sur les segments de tacticité contrôlée du PMMA en fonction de la masse molaire du PEO. Dans un troisième temps, l'étude s'est concentrée sur l'effet du PEO sur les parois de nanocapsules creuses élaborées à partir de PMMA stéréoréguliers dans un solvant stéréocomplexant.

Ainsi, la première partie de ce travail de thèse, qui constitue une première approche des systèmes ternaires PMMA/PEO/CDCl₃, est dédiée à l'influence de la tacticité du PMMA sur les propriétés d'organisation de ces polymères en solutions diluées. En effet, la stéréorégularité du PMMA influe sur différentes caractéristiques du polymère telles que, par

exemple, la température de transition vitreuse¹² ou encore la stéréospécificité d'adsorption à la surface de nanoparticules de silice¹³. Le chloroforme étant thermodynamiquement un bon solvant du PEO et du PMMA, a donc été choisi. Une première étape a consisté à décrire les agrégats générés au sein des solutions PMMA/PEO. Les expériences de DLS, d'une part, et la mesure de coefficients de diffusion par RMN, ensuite, ont permis la mise en évidence de nanostructures contrôlées en taille et en composition par la tacticité du PMMA et la stœchiométrie PMMA-PEO.

Le deuxième volet de ce projet concerne la compréhension et la généralisation des phénomènes observés par la modification de la masse molaire du PEO et de la tacticité du PMMA. L'analyse quantitative de l'adsorption du PEO sur les segments du PMMA a permis de souligner l'effet de la longueur des séquences isotactiques du PMMA et de la masse molaire du PEO sur les propriétés d'organisation de ces nanostructures en solutions diluées.

L'objectif final de ce travail a donc été d'utiliser les connaissances acquises sur les systèmes PMMA stéréorégulier / PEO et le développement des mesures in-situ pour caractériser l'effet du PEO de différentes masses molaires sur un système en solution diluée contenant des nanocapsules creuses de PMMA, pouvant servir de réservoir de biocide. Les nanocapsules creuses étant constituées de stéréocomplexe de PMMA dans l'acétonitrile, il est nécessaire de déterminer préalablement les interactions PMMA/PEO au sein des systèmes stéréocomplexes. L'étude s'est ensuite concentrée sur les effets de la présence de PEO de différentes masses molaires sur les propriétés des solutions de nanocapsules.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Partie A : Mesure de coefficients de diffusion

1. Résonance Magnétique Nucléaire à gradient pulsé

1.1. Diffusion moléculaire

Par définition l'autodiffusion est le mouvement aléatoire de translation des molécules qui résulte de l'énergie thermique moléculaire dans des conditions d'équilibre thermodynamique. L'autodiffusion diffère fondamentalement de la convection et de la diffusion mutuelle qui sont respectivement dues à des gradients thermiques et de concentration. Dans un système homogène isotrope, la probabilité $P(r_0, r, t)$ de trouver une molécule qui était initialement à une position r_0 , à une position r , à un temps t , est donnée par l'*Equation I-1*:

$$P(r_0, r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{4Dt}\right) \quad (\text{I-1})$$

où D est le coefficient de diffusion. Cette équation montre que la probabilité de trouver une molécule, initialement à une position relativement arbitraire r_0 , dans un système non restreint, est une distribution gaussienne dépendante du temps t . Par conséquent, dans un système isotrope, sans gradient thermique, ni de concentration, le déplacement moyen d'une molécule dans les trois directions est moyenné à zéro. Cependant, la moyenne temporelle du déplacement au carré $\langle x(t) \rangle^2$ est non nulle et est donnée par l'équation d'Einstein (*Equation I-2*) :

$$\langle x(t) \rangle^2 = 2nDt \quad (\text{I-2})$$

où n est la dimension du système, D le coefficient de diffusion, et t le temps écoulé. Cette équation montre que la moyenne temporelle du déplacement au carré augmente avec le temps de diffusion t . Ainsi, le coefficient d'autodiffusion D représente le volume hydrodynamique à travers lequel la particule est en mouvement de translation, comme le montre l'équation d'Einstein-Smoluchowski (*Equation I-3*) :

$$D = \frac{k_b T}{f} = \frac{RT}{N_A f} \quad (\text{I-3})$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température absolue et f le facteur de friction. N_A est le nombre d'Avogadro et R la constante des gaz parfaits. Dans le cas spécifique d'une particule sphérique et rigide dans un milieu continu de viscosité η , le facteur de friction f est donné par l'équation de Stokes (*Equation I-4*) :

$$f = 6\pi\eta R_h \quad (\text{I-4})$$

où R_h est le rayon hydrodynamique de la molécule. La combinaison des équations *I-3* et *I-4* conduit à l'équation de Stokes-Einstein (*Equation I-5*) :

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_h} \quad (\text{I-5})$$

Le coefficient d'autodiffusion D est alors inversement proportionnel au rayon hydrodynamique R_h de la molécule.

Il faut noter que l'expression du coefficient de friction est généralement modifiée par des formes de molécule plus complexes ou encore des interactions spécifiques entre molécules qui ne peuvent être négligées. De plus, les chemins possibles à la diffusion dépendent de la topologie de la matrice, lorsque les mouvements de la molécule s'opèrent dans une géométrie confinée ou anisotrope.

1.2. Séquence d'écho de spin

La séquence d'écho de spin¹⁴, aussi appelée PFG-SE pour *Pulse Field Gradient Spin Echo*, est la plus aisée et la plus communément employée pour caractériser des solutions complexes. Cette méthode permet de séparer les composants d'une solution complexe, car elle repose sur les différences de coefficients de diffusion, et par conséquent, les différences de taille des molécules de la solution. Au début des années 50, Hahn¹⁵ illustre les effets de la diffusion sur les échos de spin. Cette étude sera reprise en 1954, par Carr et Purcell¹⁶. En 1965, Stejskal et Tanner¹⁴ publient un papier important qui démontre la possibilité de remplacer les gradients

constants par des gradients de champs pulsés afin de mesurer la diffusion. A partir de cette date, on parlera de la séquence d'écho de spin de Stejskal et Tanner.

La séquence PFG-SE, présentée en **Figure I-1**, se décompose comme suit : une première impulsion radiofréquence, RF, à 90° est appliquée et est suivie par une impulsion de gradient d'intensité g et de durée δ qui entraîne un déphasage progressif et proportionnel à l'amplitude du gradient appliqué. Après un temps τ , une impulsion RF à 180° est appliquée afin de renverser l'effet du gradient précédent. Les molécules diffusent ainsi pendant un temps Δ . A la fin de ce dernier, une seconde impulsion de gradient présentant les mêmes caractéristiques que la première, est appliquée dans le but de refocaliser les spins. Si les spins observés ne diffusent pas, la totalité du signal se refocalise. Le signal est alors maximal après l'écho. En revanche, si les spins diffusent, la refocalisation ne se fait pas complètement et de ce fait l'intensité du signal obtenu après l'écho est atténuée.

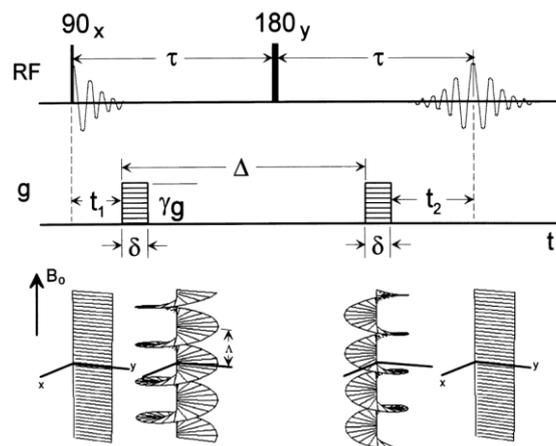


Figure I-1 : Représentation schématique de la séquence PFG-SE. (extrait de Johnson¹⁷)

Au cours de l'expérience de diffusion, les spins relaxent transversalement. L'équation décrivant le signal de l'écho de spin fait donc intervenir le temps de relaxation spin-spin T_2 . Cependant, l'atténuation de l'écho est indépendante du temps T_2 du composé étudié. L'atténuation de l'intensité du signal RMN en fonction du gradient est ainsi décrite par l'équation suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (I-6)$$

Où I et I_0 sont respectivement les intensités observée et de référence. D est le coefficient de diffusion, γ la constante gyromagnétique, et g l'amplitude des gradients. Δ et δ sont respectivement le temps de diffusion et la durée d'application des gradients. Le tracé de $\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = f(g)$ permet d'obtenir le coefficient de diffusion D .

1.3. Séquence d'écho stimulé

La séquence d'écho stimulé, aussi appelée PFG-STE pour *Pulsed Field Gradient STimulated Echo*, est présentée en **Figure I-2**. Dans cette séquence, l'impulsion RF à 180° entre les deux gradients est remplacée par deux impulsions RF à 90° , l'une peu après le premier gradient et l'autre peu avant le second gradient. La relaxation des spins s'effectue donc principalement entre ces deux impulsions RF à 90° .

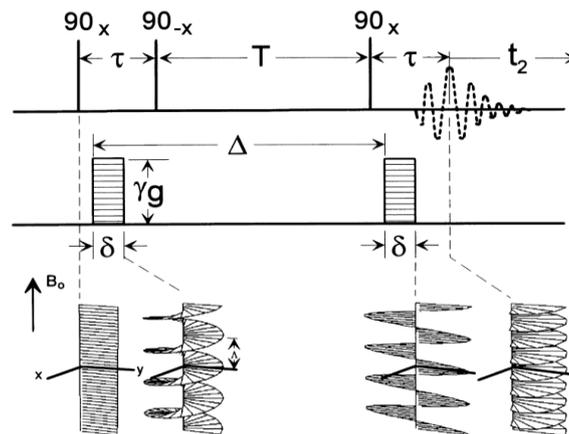


Figure I-2 : Représentation schématique de la séquence PFG-STE. (extrait de Johnson¹⁷)

L'équation décrivant l'atténuation de l'intensité signal RMN reste la même que celle donnée pour la séquence PFG-SE (**Équation I-6**). La possibilité de modifier le temps de diffusion Δ est le principal avantage de la séquence PFG-STE par rapport à la séquence PFG-SE. La séquence d'écho stimulé permet également de s'affranchir des distorsions dans le spectre dues aux effets des couplages. Malgré un rapport signal sur bruit moitié moins intense que celui obtenu avec une séquence PFG-SE^{17, 18}, la séquence PFG-STE est à la base de la plupart des autres séquences d'impulsions pour la mesure de la diffusion par RMN.

1.4. Séquences RMN permettant la réduction des courants de Foucault

L'utilisation des gradients de champ magnétique pour la mesure de coefficients de diffusion par RMN, induit des courants de Foucault dans la bobine gradient. Ces courants dépendent de la force de l'impulsion de gradient et peuvent générer des distorsions dans les spectres RMN ou des changements anormaux de l'atténuation. Pour minimiser ces courants, deux méthodes sont principalement utilisées.

La première méthode, proposée par Gibbs et Johnson¹⁹, consiste en une modification de la séquence PFG-STE en allongeant le temps de délai entre la dernière impulsion de gradient et l'écho du signal. Ainsi modifiée, la séquence d'écho stimulé prend le nom de séquence LED (Longitudinal Eddy current Delay). L'idée est la suivante : après le dernier gradient, le signal est enregistré. La séquence LED est alors basée sur la possibilité de stocker la magnétisation pour la recentrer sur l'axe z avec une impulsion RF à 90° . La décomposition des courants de Foucault peut alors se faire pendant un temps T_e , et la magnétisation peut revenir dans le plan xy avec une dernière impulsion RF à 90° . Le signal est ensuite enregistré. Cette séquence est spécialement efficace pour les noyaux relaxant lentement car le stockage de la magnétisation n'implique pas de perte sévère de sensibilité du fait de la relaxation spin-réseau.

La seconde méthode, proposée par Wu et Johnson²⁰, est une autre séquence beaucoup plus efficace, la séquence BPP (*Bipolar Pulse Pair*). Celle-ci consiste en l'application de deux autres gradients g juste après les deux premiers en les séparant d'une polarisation de 180° . Le gradient à 180° ainsi placé entre les deux premiers, renverse la cohérence de l'ordre et par conséquent le gradient effectif estimé par le spin nucléaire représente la somme des deux impulsions de gradient. Cependant, aussi longtemps que les courants de Foucault agissent, le changement de polarité du gradient mène à la compensation des courants de Foucault générés par les premiers gradients. L'addition de cette séquence à la séquence LED forme la séquence BPP-LED, présentée en **Figure I-3**. Cette séquence permet l'annulation à plus de 95% les courants de Foucault sans détruire les signaux obtenus avec T_e réduit d'un facteur 20.²⁰

L'équation décrivant l'atténuation du signal (**Équation I-7**) est légèrement modifiée car le délai expérimental permettant de changer la polarité des gradients n'est pas nul. De ce fait, elle s'écrit :

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left(-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \delta/3 - \tau/2 \right) \right) \quad (\text{I-7})$$

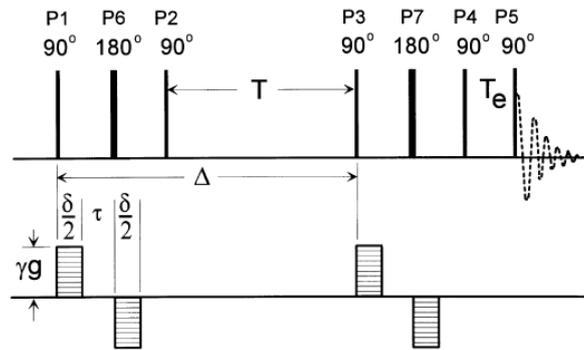


Figure I-3 : Représentation schématique de la séquence BPP-LED. (extrait de Johnson¹⁷)

Bien que de nombreuses autres séquences aient été développées en utilisant différents trains et/ou formes d'impulsions²¹⁻²⁵, la BPP-LED permet de réduire de façon très efficace les courants induits et est très vite devenue l'une des séquences de diffusion les plus utilisées²⁰.

1.5. Suppression des effets de courants de convection

Une hypothèse fondamentale des expériences de diffusion par RMN se base sur le mouvement aléatoire de diffusion des molécules. Cependant, les courants de convection peuvent induire des artéfacts interférant avec les mesures de diffusion et conduisant à une perte imprévisible de l'intensité du signal. Jerschow et Müller²⁶ observent que si les mouvements dus aux flux de convection sont réguliers, ils peuvent être compensés par l'utilisation de la séquence PFG-DSTE (*double stimulated echo pulse sequence*), présenté sur la **Figure I-4**. Cette double séquence d'écho stimulé permet alors l'annulation de la diffusion apparente due aux courants de convection, par le stockage dans les directions +z et -z des magnétisations induites par chacune des séquences PFG-STE. Les auteurs observent une déviation d'un facteur 9 pour la mesure du coefficient de diffusion du glycol à 80% dans le DMSO-d₆ avec une séquence ne permettant pas la suppression des courants de convection.

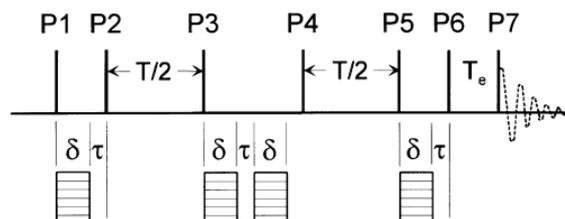


Figure I-4 : Représentation schématique de la séquence PFG-DSTE. (extrait de Johnson¹⁷)

1.6. Atténuation non linéaire du signal RMN

L'*Equation I-6* montre que le coefficient de diffusion d'une molécule est proportionnel à l'atténuation du signal RMN I/I_0 . Néanmoins, il arrive que la décroissance du signal ne puisse plus être décrite par cette simple relation.

1.6.a. Coefficient de diffusion multiple

Dans le cas des systèmes agrégés, une molécule peut présenter au moins deux coefficients de diffusion suivant la taille des agrégats. En effet, dans le cas où deux populations d'agrégats sont présentes en solution, l'atténuation du signal RMN est fonction de deux exponentielles. L'équation décrivant son atténuation devient alors:

$$I/I_0 = x_1 \exp(-D_1 \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)) + x_2 \exp(-D_2 \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)) \quad (\text{I-8})$$

La *Figure I-5* ci-dessous illustre l'atténuation bi-exponentielle d'un signal RMN relatif aux protons des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) dans un système ternaire $D_2O/Si_{25}C_3EO_{51.6}/C_{12}EO_8$.²⁷ Les auteurs ont utilisé l'*Equation I-8* pour calculer les coefficients de diffusion du PEO présent dans des micelles de deux tailles différentes.

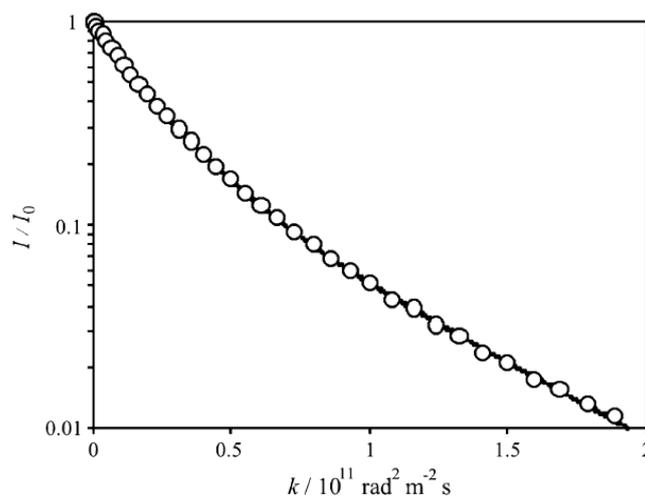


Figure I-5 : Atténuation du signal RMN relatif aux protons des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) dans un système ternaire $D_2O/Si_{25}C_3EO_{51.6}/C_{12}EO_8$. (Extrait de Olsson²⁷)

Le coefficient de diffusion D_{obs} qu'ils ont mesuré par RMN PFG-SE, est une moyenne des contributions du monomère oxyde d'éthylène (OE) dans chaque type de micelle. Cette moyenne est alors décrite par l'équation suivante :

$$D_{obs} = x_1 D_1 + (1 - x_1) D_2 \quad (I-9)$$

où x_1 est la fraction molaire de monomère OE, D_1 et D_2 ont les coefficients de diffusion de OE dans chaque type de micelle.

1.6.b. Diffusion libre et restreinte

Dans un système présentant plusieurs phases tel que les émulsions, la diffusion d'une molécule peut être libre ou restreinte. En l'absence d'échange, l'intervalle de diffusion Δ n'a pas d'influence sur la diffusion libre d'une molécule. Le coefficient de diffusion libre est alors égal au coefficient d'autodiffusion de la dite molécule. En revanche, si l'espèce étudiée se situe dans une géométrie restreinte telle qu'une sphère, la distance qu'elle aura parcourue en diffusant lors d'une expérience sera fonction de Δ , de son coefficient de diffusion, de la taille et de la forme de l'espace de confinement. Cette restriction a lieu lorsque Δ est plus grand que $R^2/2D$ (**Figure I-6a**), où R est le rayon de la sphère et D le coefficient de diffusion de la molécule. En revanche, $\Delta \ll R^2/2D$ (**Figure I-6b**) traduit un coefficient de diffusion multiple de la molécule. La molécule est alors présente dans plusieurs sites. Si la molécule migre entre chacun des sites, le coefficient de diffusion observé est alors modifié et seul un coefficient de diffusion apparent peut être mesuré.

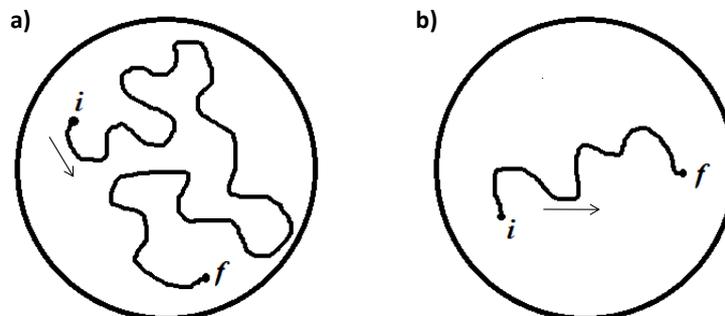


Figure I-6 : Représentation schématique de la trajectoire d'une molécule dans une géométrie restreinte où $\Delta \gg R^2/2D$ (a) et $\Delta \ll R^2/2D$ (b). i et f représentent respectivement les positions initiale et finale de la molécule.

La **Figure I-7** ci-dessous illustre les atténuations bi-exponentielles d'un signal RMN relatif aux protons des macromolécules de PEO dans un système constitué de nanocapsules creuses de polyélectrolytes en suspension dans l'eau en fonction de Δ .⁷ En faisant varier Δ , les auteurs ont pu distinguer la position des chaînes de PEO dans deux sites distincts en fonction de leurs coefficients de diffusion respectifs. Ils caractérisent en effet, des chaînes de PEO à l'intérieur des capsules ainsi que des chaînes libres dans la dispersion, obtenant ainsi des informations sur la dynamique des échanges. A partir d'un modèle d'échange basé sur les temps de relaxation, ils ont déterminé le temps pendant lequel le PEO restait dans chacun de ces sites.

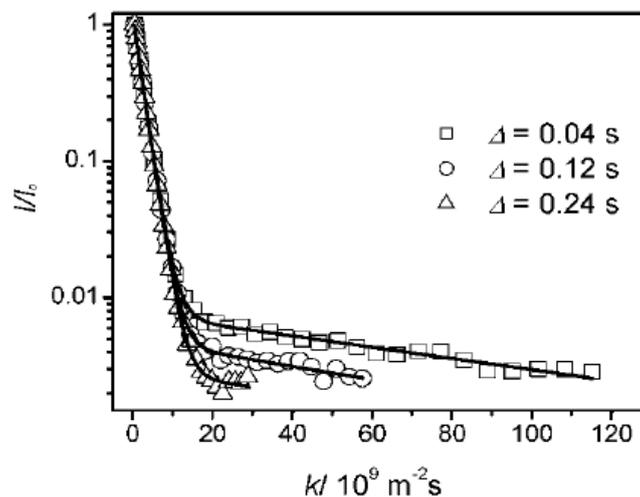


Figure I-7 : Atténuations bi-exponentielles du signal RMN relatif aux protons des chaînes de PEO dans un système constitué de nanocapsules creuses de polyélectrolytes en suspension dans l'eau en fonction de Δ . (Extrait de Schönhoff⁷)

1.7. Diffusion Ordered NMR Spectroscopy (DOSY)

La méthode RMN DOSY (*Diffusion Ordered NMR Spectroscopy*) est une série d'expériences unidimensionnelles où le signal d'écho s'atténue lentement. Le traitement des données unidimensionnelles permet l'obtention d'un spectre à deux dimensions : la première dimension correspondant au déplacement chimique conventionnel et la seconde au coefficient de diffusion. L'expérience RMN DOSY est donc une extension de la séquence RMN PFG-SE.

En 1992, les diverses exigences requises pour la méthode DOSY ont été développées par Morris et Johnson²⁸. Cette nouvelle approche permettant la mesure de coefficient de diffusion

par spectroscopie RMN conduit à une séparation analytique des composants d'un mélange selon l'axe de diffusion. La méthode RMN DOSY permet la discrimination de coefficients de diffusion pour des molécules dont les signaux sont susceptibles d'être superposés.

La **Figure I-8** ci-dessous illustre un spectre RMN DOSY ^1H d'un herbicide, l'acétochlore, dans D_2O à 5 mM et 300K.²⁹ Les auteurs ont montré que dans ces conditions l'acétochlore ainsi que d'autres chloroacétamides, forme des agrégats dans D_2O . Le spectre bidimensionnel met alors en évidence deux coefficients pour la molécule isolée et agrégée.

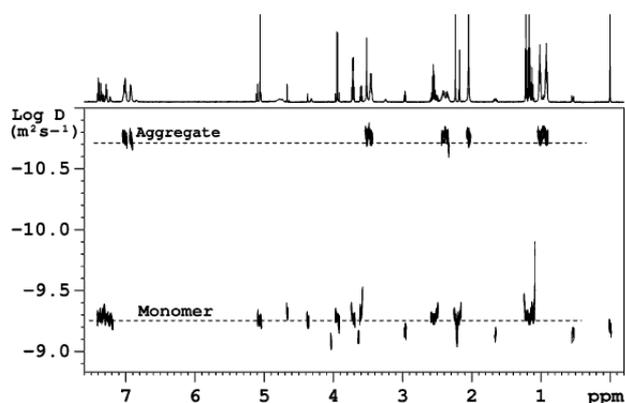


Figure I-8 : Spectre RMN DOSY ^1H de l'acétochlore dans D_2O à 5 mM et 300K. (Extrait de Segre²⁹)

2. Autodiffusion d'homopolymère linéaire

La séquence RMN PFG-SE¹⁴ a largement été utilisée dans les années 80 afin de déterminer les coefficient de diffusion d'homopolymère en solution.³⁰⁻³⁵ Les principaux avantages de cette technique sont liés à la préparation aisée des échantillons, ainsi qu'aux impuretés qui ne causent aucune interférence directe et qui peuvent être détectées grâce à leur déplacement chimique.

2.1. Effet de la masse molaire

En 1981, Léger *et al.*³⁶ établissent une relation (**Equation I-10**) entre le coefficient d'autodiffusion D du polystyrène dans le benzène en fonction de la concentration C et de la masse molaire moyenne en masse M_w du polymère dans un milieu semi-dilué :

$$D \sim C^a M_w^b \quad (I-10)$$

Où a et b sont des constantes dépendantes du système.

La même année, Callaghan *et al.*³¹ confirment la dépendance de la concentration et de la masse molaire en milieu semi-dilué. En revanche, les auteurs montrent qu'en milieu dilué, lorsque que la concentration est inférieure à la concentration de recouvrement, le coefficient d'autodiffusion du polystyrène dans le tétrachlorométhane est uniquement dépendant de la masse molaire du polymère. Une loi empirique peut alors être écrite de la manière suivante :³²

$$D \propto M_w^{-\alpha} \quad (I-11)$$

où α est compris entre 0,6 et 0,7 si le polymère est dans un bon solvant et est égal à 0,5 pour un solvant θ . Cette relation de proportionnalité dépend donc de la qualité du solvant par rapport au polymère étudié. Il faut noter que cette formule ne tient pas compte de la forme des macromolécules, sachant que celle-ci varie avec l'augmentation de la masse molaire.

En 1987, Blum *et al.*³³ montrent que pour le PMMA dans l'acétonitrile, la relation entre le coefficient de diffusion et la masse molaire moyenne en masse suit la loi suivante :

$$D = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \times M_w^{-(0,87 \pm 0,10)} \quad (I-12)$$

Cette relation permet de déterminer par la mesure de coefficient de diffusion avec la technique RMN PFG-SE, la masse molaire du PMMA mono- et polydisperse.³⁴

2.2. Effet du solvant

Pour les PMMA de petite masse molaire (inférieure à 1000 g/mol), le coefficient de diffusion est indépendant de la qualité thermodynamique du solvant. En revanche, comme le prédit la relation de Stokes-Einstein (*Equation I-5, cf. p.28*), l'effet majeur déterminant le coefficient de diffusion est la viscosité du solvant.³⁴ En effet, la qualité du solvant n'influe pas sur le coefficient d'autodiffusion d'une macromolécule.³⁵

Dans un système binaire polymère/solvant, le coefficient de diffusion du solvant peut être altéré par la présence du polymère. En effet, les interactions entre le polymère et le solvant peuvent ralentir ce dernier.³⁷ Cependant, en-deçà de 15% en masse de polymère, l'altération du coefficient de diffusion du solvant ne peut être mesurée car elle est inférieure au 10% d'erreur observés en RMN PFG-SE.³⁸

Partie B : Polymère en solution et conformation

1. Conformation des polymères en solution

1.1. Le poly(oxyde d'éthylène)

Des analyses par spectroscopie infrarouge et par diffractométrie de rayons X (DRX) ont montré que la structure thermodynamique la plus stable du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) est une hélice 7/2.³⁹ Lors de la transition entre les structures *hélicoïdale* et *trans planaire*, la rotation entre les liaisons C-O induit un changement de conformation des séquences oxyde d'éthylène, de *trans-trans-gauche* (hélice 7/2) à *trans-trans-trans* (planaire).⁴⁰ La différence d'énergie entre les structures *hélicoïdale* et *trans planaire* est proche de zéro (environ 0,1 kcal/mol), ce qui indique la haute flexibilité du polymère.⁴¹ Le spectre infrarouge du PEO permet de distinguer les différences de conformation du polymère. Ainsi, le **Tableau I-1** résume les attributions des modes de vibration du spectre infrarouge du PEO.

nombre d'ondes (cm⁻¹)	groupement	mode de vibration^{42, 43}	conformation⁴³
1358	CH ₂	agitation hors du plan	hélicoïdale
1341	CH ₂	agitation hors du plan	trans planaire
1280	CH ₂	torsion	hélicoïdale
1241	CH ₂	torsion	trans planaire
1235	CH ₂	torsion	hélicoïdale
1146	C-O	étirement	
1113	C-O	étirement	
1061	C-O	étirement	hélicoïdale
1060	C-C	étirement	hélicoïdale
962	CH ₂	bascule	trans planaire
950	CH ₂	bascule	hélicoïdale
844	CH ₂	bascule	hélicoïdale

Tableau I-1 : Attribution des modes de vibration du spectre infrarouge du PEO.

1.2. Le polyméthacrylate de méthyle

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de formule développée présentée en **Figure I-9**, est un polymère synthétique non toxique qui est largement utilisé dans les industries chimiques et

biomédicales. Le PMMA est ainsi largement utilisé car il peut être amorphe et sa polymérisation est aisée. Cependant, ces unités monomères prochirales confèrent à la chaîne polymère une série de centres dissymétriques qui peuvent s'arranger de trois manières différentes. Les trois isomères de configuration du PMMA, présentés dans le paragraphe suivant, se différencient alors selon la position du groupement ester (-COOCH₃). Cette stéréorégularité a une influence sur les propriétés mécaniques⁴⁴, diélectriques⁴⁵ et thermiques⁴⁶ du PMMA. Par exemple, les PMMA isotactique et syndiotactique ont des températures de transition vitreuse T_g, remarquablement différentes : la T_g de chaque isomère est respectivement égale à 55 ± 5 et 125 ± 5 °C.¹²

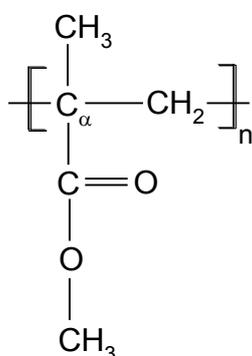


Figure I-9 : Formule développée du polyméthacrylate de méthyle.

1.2.a. Structure configurationnelle du PMMA

Les différences de structures configurationnelles du PMMA sont dues au carbone quaternaire C_α de chaque unité monomère qui forme un centre pseudo-asymétrique. Bien que le carbone C_α n'ait pas d'activité optique pour une conformation quelconque, les configurations **R** et **S** de ce dernier peuvent être différenciées. De ce fait, une diade contenant deux carbones C_α de même configuration (**RR** ou **SS**) est défini comme une diade isotactique (**i**) ou méso (**m**). Tandis qu'une diade contenant deux carbones C_α de configuration différente (**RS** ou **SR**) est défini comme une diade syndiotactique (**s**) ou racémique (**r**). Ainsi, le PMMA a une configuration dite **isotactique** s'il est entièrement constitué de diades **m**. Considérant le plan défini par l'ensemble des atomes de la chaîne principale, ceci signifie que tous les groupements ester sont situés du même côté de ce plan. Le PMMA a une configuration dite **syndiotactique** s'il est entièrement constitué de diades **r**. Considérant le plan défini par la chaîne principale, ceci signifie que tous les groupements ester sont situés de part et d'autre de

ce plan. Une répartition aléatoire de ces diades lui confère alors le nom d'**atactique**. Comme le montre **Figure I-10**, le PMMA présente donc trois isomères de configuration selon la position des groupements ester (-COOCH₃).

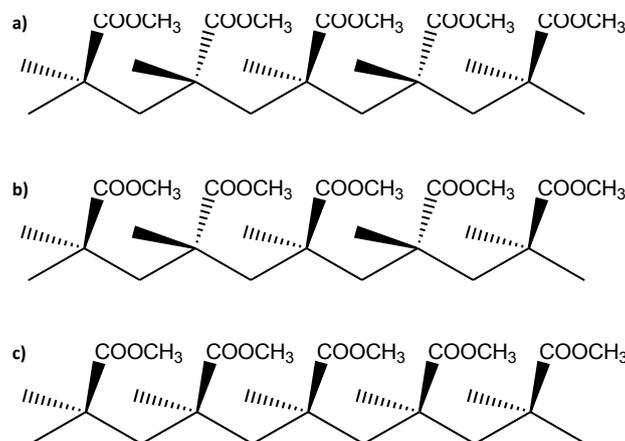


Figure I-10 : Représentation schématique des stéréoisomères du PMMA : a) PMMA syndiotactique, b) PMMA atactique et c) PMMA isotactique.

Cependant, les chaînes de PMMA possèdent des imperfections, il est alors plus aisé de caractériser la tacticité du polymère en fonction de la longueur des séquences isotactiques et syndiotactiques. La structure configurationnelle du PMMA est ainsi générée par la distribution de diades *m* et *r* dans le polymère. Ne pouvant avoir d'information sur cette distribution, la spectrométrie du proton par RMN permet néanmoins de quantifier la configuration de motifs consécutifs. En effet, l'étude de la zone des deux protons méthyléniques permet d'évaluer les quantités en diades *m* et *r*. Tandis que les quantités en triades isotactiques (*mm*), atactiques (*mr* ou *rm*) et syndiotactiques (*rr*) sont faites à partir de l'étude de la zone des trois protons α -méthyléniques.⁹

Les spectres RMN ¹H de la **Figure I-11** montrent que les protons des groupements α -CH₃ présentent des déplacements différents selon qu'ils appartiennent à une triade syndiotactique, 0,87 ppm, atactique, 1,02 ppm, ou isotactique, 1,21 ppm.⁹⁻¹¹ Comme il est démontré dans le **Chapitre II** (cf. p.69), l'évaluation de la surface relative de ces trois pics permet de déterminer la tacticité du polymère.⁹ D'autre part, dans le cas du PMMA syndiotactique, les protons du groupement -CH₂ des diades majoritairement *r* sont équivalents et conduisent à un singulet à 1,84 ppm, contrairement au PMMA isotactique qui présente des diades majoritairement *m*, les protons non équivalents conduisent à un quadruplet centré en 1,84 ppm.

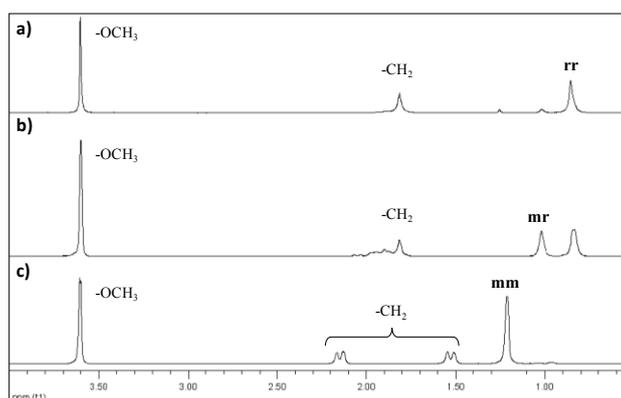


Figure I-11 : Spectres RMN ^1H des PMMA syndiotactique (a), atactique (b) et isotactique (c).

1.2.b. Isomères de conformation du PMMA

Les isomères de conformation du PMMA sont générés par trois types de rotation autour de liaisons simples (**Figure I-12**) : 1) la rotation d'angle φ des liaisons entre le groupe méthylène et le carbone quaternaire, $\text{CH}_2\text{-C}_\alpha$; 2) la rotation d'angle χ des liaisons entre le carbone quaternaire et le groupement carbonyle, $\text{C}_\alpha\text{-CO}$; et 3) la rotation d'angles des liaisons entre le groupement carbonyle et l'atome d'oxygène, CO-O . Sachant que les groupements ester du PMMA conservent une structure plane⁴⁷, la structure conformationnelle des groupements -OCH_3 est considérée comme préservée en orientation *cis*.

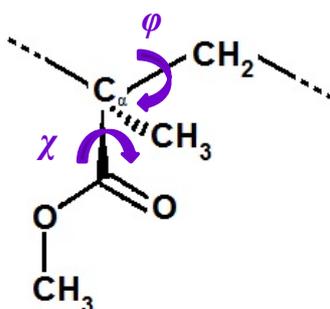


Figure I-12 : Représentation schématique des rotations d'angle φ et χ pour le PMMA.

La rotation φ ($\text{CH}_2\text{-C}_\alpha$) permet de déterminer la structure conformationnelle de la chaîne principale (**Figure I-13**). En effet, la structure planaire des atomes de carbone de la chaîne principale ($\varphi=180^\circ$) est désignée comme la conformation **trans-trans (tt)**. Lorsque φ est égal à $\pm 120^\circ$, une des liaisons $\text{CH}_2\text{-C}_\alpha$ ou $\text{C}_\alpha\text{-CO}$ se retrouve alors hors du plan et la conformation de la chaîne principale est nommée **trans-gauche (tg)**.

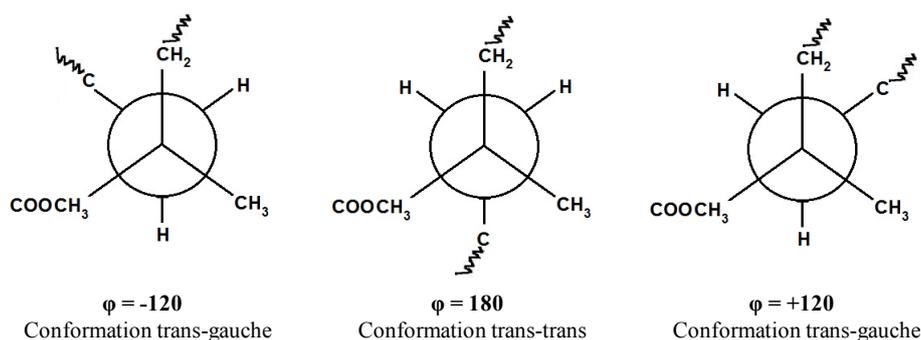


Figure I-13 : Projection de Newman des conformations trans-trans et trans-gauche de la chaîne principale.

La rotation χ (C_{α} -CO) permet de déterminer l'orientation des groupements ester par rapport aux groupements coplanaires α -CH₃ (Figure I-14). En effet, la conformation *cis* ($\chi=0^\circ$) indique que les groupements ester et α -méthyles sont du même côté de la chaîne hydrocarbonée. Dans le cas contraire, les groupements ester sont en conformation *trans* ($\chi=180^\circ$).

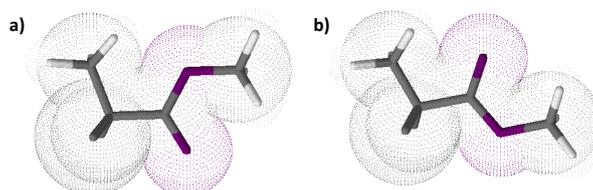


Figure I-14 : Conformations *cis* (a) et *trans* (b) du groupement ester par rapport au groupement α -méthyle.

1.2.c. Structure conformationnelle des PMMA stéréoréguliers

PMMA isotactique

En 1958, Stroupe et Hughes⁴⁸ s'appuient sur des analyses structurales par DRX pour établir la première hypothèse sur la structure conformationnelle du PMMA isotactique à l'état cristallin qui formerait une hélice de cinq unités monomères pour deux tours de la chaîne principale, hélice 5/2. La structure de cette hélice 5/2 correspondrait alors à une conformation *tg* de la chaîne principale du polymère. Par la suite, plusieurs auteurs⁴⁹⁻⁵¹ réfutent ce modèle et Chatani *et al.*⁵² ainsi que Challa *et al.*⁵³ proposent alors un autre modèle, énergétiquement

plus stable, une double hélice 10/1. La structure de cette hélice 10/1 correspondrait alors à une conformation **tt** de la chaîne principale du polymère.

Concernant le PMMA isotactique à l'état amorphe, celui-ci présente toutes les structures conformationnelles (**tt**, **tg** et **gt**).⁵⁴ Cependant, la conformation **tt** est majoritairement présente que se soit l'état du polymère, solide⁵⁵ ou en solution⁵⁶.

PMMA syndiotactique

La structure conformationnelle du PMMA syndiotactique a tout d'abord été déterminée en 1974, à l'aide de calculs théoriques par Sundararajan et Flory^{54, 57} du fait des difficultés passées de préparation du PMMA syndiotactique cristallin. Ces calculs théoriques, par la suite confirmés par la méthode de diffusion de neutrons (SANS)⁵⁸, montrent que la structure conformationnelle **tt** légèrement déformée est énergétiquement plus favorable. De plus, la méthode de DRX met en évidence que le PMMA syndiotactique cristallisé dans un solvant adéquat, présente également une structure conformationnelle sous la forme d'une hélice 72/4.⁵⁹

A partir de 1983, Schneider *et al.*⁶⁰ ainsi que Pelzbauer *et al.*⁶¹ démontrent par des analyses par spectroscopie infrarouge, que le PMMA syndiotactique en phase amorphe présente une proportion élevée séquences **tt**. De même, cette conformation est majoritairement présente dans le PMMA syndiotactique en solution.

PMMA stéréoréguliers

En 1986, Vacatello et Flory⁶² ainsi que Sundararajan⁶³ mettent en évidence les différences de structure conformationnelle entre les PMMA stéréoréguliers. En effet, ils démontrent par des calculs théoriques que les probabilités de rencontrer un enchaînement **tt** sont respectivement de 72% et 89% pour les PMMA isotactique et syndiotactique. Leurs études révèlent également que la conformation **tt** de la chaîne principale est énergétiquement plus stable quelle que soit la tacticité du PMMA. La conformation la plus stable, qui dépend de l'orientation des groupements carbonyles en fonction des groupements α -CH₃, est *cis* ($\chi = 0^\circ$) pour les diades racémiques. En revanche, les deux types de conformation à $\chi = 0^\circ$ (*cis*) et $\chi = 180^\circ$ (*trans*), sont favorables, pour les diades méso.

1.2.d. Analyse conformationnelle par spectroscopie infrarouge

Tout comme en spectroscopie RMN, le spectre infrarouge du PMMA diffère selon la tacticité de ce dernier. En effet, comme le montre la **Figure I-15**, la zone comprise entre 1300 et 1050 cm^{-1} est particulièrement sensible à la configuration mais également à la conformation du PMMA.

En 1966, Havriliak et Roman⁶⁴ travaillent sur l'intensité des modes de vibration infrarouge en fonction de la température. Ils identifient sept modes de vibration dont quatre qu'ils regroupent par paire (ν_1/ν_2 et ν_3/ν_4). Ils attribuent à chaque mode de vibration une des conformations des groupements ester et de la chaîne principale du PMMA, complétant ainsi les investigations préalablement faites par Nagai⁶⁵ en 1963. Par la suite, en 1971, Belopol'skaya et Trapeznikova⁶⁶ utilisent l'approche de Havriliak et Roman et montrent que les deux doublets sont caractéristiques de la conformation des groupements ester du PMMA.

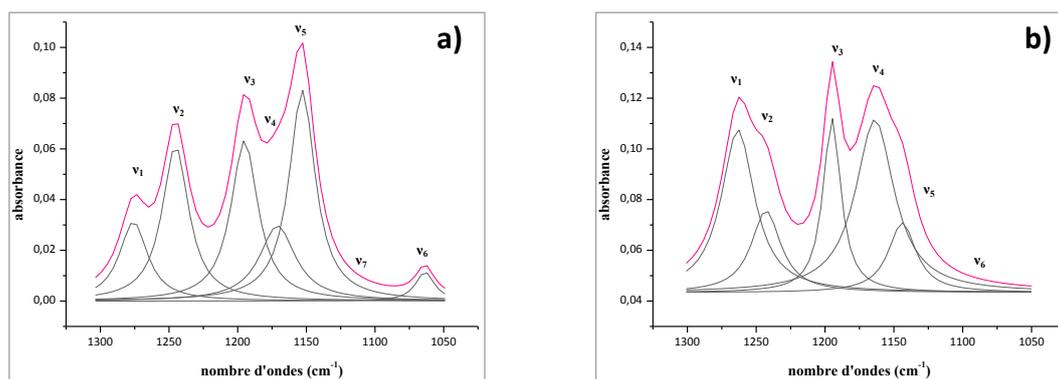


Figure I-15 : Zone entre 1300 et 1050 cm^{-1} des spectres infrarouges des PMMA syndiotactique (a) et isotactique (b).

En 1981, O'Reilly et Mosher⁶⁷ sont les premiers à utiliser la spectroscopie infrarouge pour déterminer les énergies de conformation du PMMA. Cette approche se base sur l'étude de l'intensité des modes de vibration en fonction de la température, en prenant pour référence le spectre du PMMA à température ambiante. L'intensité des modes de vibration de la zone entre 1300 et 1050 cm^{-1} montrent alors une forte dépendance à la température. En accord avec ce qui a été fait auparavant, les énergies de conformations les plus élevées ont été aisément attribuées à la conformation de la chaîne principale du PMMA. En 2002, Tretinnikov et Ohta⁶⁸ utilisent la méthode d'ajustement de courbe pour étudier les changements

spectroscopiques du PMMA en fonction de la température. De leurs analyses en découlent alors les propositions suivantes : les modes de vibration ν_1 et ν_2 correspondent respectivement aux conformations *trans* et *cis* des groupements ester, tandis que les modes de vibration ν_3 et ν_4 sont attribuées à la conformation des groupements méthoxy. Le **Tableau I-2** résume les attributions des modes de vibration des spectres infrarouges des PMMA stéréoréguliers.

	nombre d'ondes (cm ⁻¹)		mode de vibration	groupement	conformation
	PMMA syndiotactique	PMMA isotactique			
ν_1	1273	1265	C-C-O	ester	trans
ν_2	1242	1239	C-C-O	ester	cis
ν_3	1193	1195	C-O-C	méthoxy	cis
ν_4	1175	1164	C-O-C	méthoxy	trans
ν_5 faible absorbance	1149	1147	C-O et C-C	chaîne principale	trans-trans
ν_5 haute absorbance	1149	1147	C-O et C-C	chaîne principale	trans-gauche
ν_6	1061	1104	C-C	non sensible à la conformation	
ν_7	1121	?		non sensible à la conformation	

Tableau I-2 : Attribution des modes de vibration des spectres infrarouges des PMMA stéréoréguliers^{65, 69}

Cependant, l'attribution des modes de vibration du PMMA est fortement controversée. Cela débute en 1983, quand Schneider *et al.*⁶⁰ remettent en cause la validité de la méthode utilisée par O'Reilly et Mosher. En effet, ils mettent en avant que les changements d'intensité observés en fonction de la température, ne peuvent être strictement dus à la conformation du polymère. Néanmoins, cette approche fut utilisée par d'autres auteurs afin de déterminer les énergies de conformation des PMMA stéréoréguliers en solution⁷⁰ et sous la forme de film mince⁷¹. En 2008, Painter et Huang⁷² reprennent cette idée en émettant l'hypothèse d'un effet de relaxation additionné aux différences d'énergie de conformation.

Il faut noter qu'hormis la zone de multiple absorption comprise entre 1300 et 1050 cm⁻¹, le doublet à 860 et 840 cm⁻¹ a également été utilisé afin de déterminer la conformation du

PMMA syndiotactique.^{60, 61} En 1971, Mihailov *et al.*⁷³ sont les premiers à étudier la sensibilité conformationnelle de ce doublet. Par conséquent, ils attribuent respectivement les modes de vibration 860 et 840 cm⁻¹ aux conformations *tt* et *tg* de la chaîne principale du PMMA.⁶⁰

2. Interactions stéréospécifiques

2.1. Interface solide-polymère

2.1.a. Introduction

La tacticité du PMMA est un paramètre influant sur l'adsorption de celui-ci sur une surface inorganique, plane ou sphérique. En effet, des liaisons hydrogène se forment entre les groupements carbonyles du PMMA, donateurs d'électrons, et les fonctions alcools, accepteurs d'électrons, présentes à la surface du substrat solide. Cependant, la nature des sites d'interaction est indépendante de la configuration du PMMA.⁷⁴ La spectroscopie infrarouge permet de caractériser ces interactions acide-base. En effet, le transfert d'électrons généré par cette interaction affaiblit la double liaison carbone-oxygène et conduit à un déplacement du mode de vibration des carbonyles vers les basses fréquences.⁷⁵ Il faut noter que ce déplacement est indépendant de la tacticité du PMMA.⁷⁴ Le mode de vibration caractéristique des groupements carbonyles, à 1730 cm⁻¹, est alors plus large que pour le PMMA en masse, indiquant la contribution des groupements C=O libres et en interaction.⁷⁴ Par déconvolution, la fraction $f_{C=O}^i$ de groupements carbonyles en interaction, peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$f_{C=O}^i = \frac{A_{C=O}^i}{A_{C=O}^l + A_{C=O}^i(\varepsilon_{C=O}^i/\varepsilon_{C=O}^l)} \quad (I-13)$$

où $A_{C=O}^l$ et $A_{C=O}^i$ sont respectivement les absorbances des groupements carbonyles libres et en interaction, et $\varepsilon_{C=O}^l$ et $\varepsilon_{C=O}^i$ les coefficients d'extinction molaire correspondants. Dans la littérature, le ratio $\varepsilon_{C=O}^i/\varepsilon_{C=O}^l$ varie entre 0,68⁷⁶ et 1,23⁷⁷ selon le système. Cependant, ce ratio est souvent considéré en première approximation comme égal à 1 pour le calcul de la fraction $f_{C=O}^i$ de groupements carbonyles en interaction.⁷⁸

2.2.b. Adsorption du PMMA sur l'alumine

Les interactions acide-base entre le PMMA et l'alumine sont renforcées par la formation de liaisons ioniques entre les ions aluminium et les ions carboxylates obtenus par l'hydrolyse de des fonctions ester du PMMA. La perte d'entropie à l'interface, compensée par ces interactions, conduit alors à un réarrangement en conformation **tt** de la chaîne principale des deux isomères du PMMA.⁷⁹ Par conséquent, la conformation **tg** étant plus importante pour le PMMA isotactique en masse que pour le PMMA syndiotactique, un plus grand nombre de changement de conformation **tg** à **tt** est possible pour l'isomère isotactique.⁷⁴ Cette facilité de réarrangement induit donc une fraction $f_{C=O}^i$ de groupements carbonyles en interaction, plus importante pour le PMMA isotactique que pour le PMMA syndiotactique.⁷⁹ Ainsi, la surface développée en contact avec le substrat par unité de surface est plus petite pour le PMMA syndiotactique. La quantité adsorbée sur l'alumine de cet isomère est alors plus importante que celle de l'isomère isotactique.⁷⁴ Comme le montre la **Figure I-16**, le PMMA syndiotactique qui est relativement plus flexible en solution, s'adsorbe en structure brosse ; tandis que les macromolécules de PMMA isotactique, plus rigide en solution, adoptent une disposition plane.

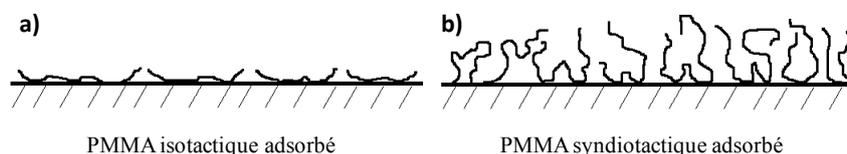


Figure I-16 : Représentation schématique de l'adsorption des PMMA isotactique (a) et syndiotactique (b) à la surface de l'alumine (Extrait de Grohens et al.⁷⁴).

2.2.c. Adsorption du PMMA sur la silice colloïdale

Le schéma d'adsorption des PMMA syndiotactique et isotactique sur la silice colloïdale est identique à celui observé avec l'alumine.¹³ En effet, le rayon hydrodynamique des particules de silice recouvertes de PMMA syndiotactique est plus important que pour le PMMA isotactique. Ceci est non seulement du à l'expansion de la chaîne polymère, mais également au nombre de séquences adsorbées par chaîne. En effet, la spectroscopie RMN montre par l'analyse des groupements α -CH₃, que les triades rigides **mm** du PMMA isotactique s'adsorbent préférentiellement à la surface de SiO₂.¹³ Il faut noter que cette stéréospécificité

d'adsorption est également observée pour les séquences isotactiques du PMMA syndiotactique.⁸⁰

2.3. Interface polymère-polymère

Comme il a été mentionné précédemment, la configuration du PMMA, comme pour tout autre polymère stéréorégulier, influe sur ses propriétés physiques et physico-chimiques. Néanmoins, l'effet de la tacticité est également mis en évidence pour des interactions intermoléculaires dans des systèmes solides ou encore en solution.

Les systèmes ions/homopolymères sont les premiers à avoir fait l'objet d'étude sur la thématique des interactions stéréospécifiques. En 1955, Morawetz^{81, 82} est le premier à démontrer l'influence de la stéréorégularité sur les interactions électrostatiques entre le poly(acide méthacrylique) et un contre-ion. En 1976, Sartorio *et al.*⁸³ étudient par spectrophotométrie, les interactions entre des polyélectrolytes et montrent des différences suivant la configuration de ceux-ci. Cependant, les interactions stéréospécifiques peuvent également avoir lieu avec des segments de chaîne polymère. En effet, des études par spectroscopie infrarouge, ont montré que dans une solution de polychlorure de vinyle, les molécules de solvant interagissent préférentiellement avec les triades *mm* du polymère.⁸⁴ De plus, des analyses par spectroscopie RMN du carbone ¹³C ont permis de démontrer les interactions spécifiques entre les ions cuivre et les séquences isotactiques du polyacrylonitrile.⁸⁵

3. Systèmes binaires PMMA/PEO

Les interactions entre le PMMA et le PEO sont des interactions faibles de type van der Waals.⁸⁶⁻⁸⁸ En 1985, Martuscelli *et al.*⁸⁹ émettent l'hypothèse d'interactions spécifiques entre les atomes de carbone des groupements carbonyles du PMMA et les atomes d'oxygène du PEO, lorsque ces polymères sont en masse. Cependant, la nature exacte de ces interactions n'est toujours pas élucidée. Des analyses par spectroscopie infrarouge montrent que les interactions entre les deux polymères forcent le PEO à adopter une conformation *trans planaire* ; sachant que celui-ci a une conformation *hélicoïdale* lorsqu'il est seul en masse.^{87, 89} Cet arrangement *trans planaire* pourrait alors maximiser les interactions entre le PEO et les segments du PMMA en phase amorphe.

La stéréorégularité du PMMA est un des facteurs majeurs affectant sa miscibilité avec le PEO en masse. En 1985, Martuscelli *et al.*⁸⁹ concluent par des analyses infrarouges, que le PEO interagit préférentiellement avec le PMMA isotactique. Cependant, en 1987, MacKnight *et al.*⁸⁶ reconsidèrent la structure des PMMA stéréoréguliers et remettent en question les résultats obtenus en 1985. Il est alors proposé que les systèmes PMMA atactique/PEO et PMMA syndiotactique/PEO soient miscibles à l'état amorphe ; tandis que le PMMA hautement isotactique conduit à une séparation de phase.^{86, 90} Zerbi *et al.*⁴³ confirment les résultats en 1990, en arrivant à la conclusion que les interactions entre le PEO et les zones irrégulières du PMMA permettent le réarrangement *trans planaire* du polymère. En 1995, Spěvácěk *et al.*⁸⁷ affirment également que la conformation *trans planaire* du PEO est due aux interactions avec le PMMA. Cependant, le PMMA se situant dans la phase amorphe du PEO, bloque la cristallisation du polymère, spécialement pour les faibles concentrations de PEO. Les auteurs concluent alors que les faibles augmentations de structure *trans planaire* du PEO peuvent être également dues à une proportion élevée de phase amorphe.

Des analyses par DRX montrent qu'à une température inférieure au point de fusion du PEO, les PMMA syndiotactique et atactique sont situés dans la matrice interlamellaire amorphe des sphérolites, tandis que le PMMA isotactique est rejeté dans les zones interfibrillaires.^{86, 90} Ce n'est qu'en 2001 que Holl *et al.*⁹¹ valident l'hypothèse de la miscibilité entre le PEO et les PMMA syndiotactique et atactique. Les auteurs montrent également par DSC, que la valeur du paramètre d'interaction de Flory-Hyggins $\chi_{1,2}$ entre le PMMA et le PEO est indépendante de la tacticité du PMMA. La miscibilité étant tout de même favorisée par la présence de PMMA syndiotactique, la cristallinité du PEO est alors un facteur majeur influant sur la miscibilité du PMMA et du PEO en fonction de la stéréorégularité du PMMA.

Partie C : Systèmes nanostructurés

1. Stéréocomplexation du PMMA

1.1. Introduction

Un stéréocomplexe est défini comme un complexe présentant des interactions stéréosélectives entre deux polymères stéréoréguliers et complémentaires, ce qui conduit à la formation d'un nouveau matériau aux propriétés physiques et physico-chimiques modifiées en comparaison de celles des deux polymères considérés séparément.⁹² Les polymères peuvent être isotactique et syndiotactique avec ou sans activité optique, ou encore énantiomères de structure chimique identique ou non. Des hétéro-stéréocomplexes peuvent également être formés entre deux polymères de configuration opposée et de familles différentes, comme les polyesters et les polyamides.

La formation du stéréocomplexe peut non seulement être obtenue par des interactions fortes telles que des interactions électrostatiques⁹³, ou encore des interactions hydrogène⁹⁴, mais également par des interactions faibles hydrophobes ou de van der Waals. En effet, en l'absence d'interactions fortes, des liaisons de van der Waals stéréosélectives permettent la formation de stéréocomplexe entre les PMMA isotactique et syndiotactique^{47, 95, 96}, ainsi que les polymères isotactiques de chiralité opposée tels que les poly(D- et L-glutamate de γ -benzyle)⁹⁷, les dérivés du poly(β -propiolactone)⁹⁸, et les poly(D- et L-acide lactique)⁹⁹.

Historiquement, Pauling et Corey¹⁰⁰ sont probablement les premiers à démontrer que le mélange des D- et L-polypeptide implique des propriétés physiques différentes de celles des polymères considérés séparément. Cependant, le mélange entre les PMMA isotactique et syndiotactique est le premier à être nommé stéréocomplexe. En effet, le stéréocomplexe du PMMA, concept introduit par Liquori *et al.*⁴⁹, a tout d'abord été démontré par Fox *et al.*¹⁰¹ en 1958. Plusieurs études ont été menées à ce sujet afin de comprendre la structure et les propriétés des stéréocomplexes du PMMA^{47, 96, 102-104}, et afin de déterminer les conditions expérimentales favorables à cette association en solution^{47, 105}. La majeure partie de ces travaux a été résumée en 2003 par Slager et Domb⁹², en 1997, par Nijenhuis⁹⁵ et en 1987, par Spěváček et Schneider⁴⁷.

1.2. Pourquoi le stéréocomplexe du PMMA se forme-t-il ?

Plusieurs explications permettent de comprendre pourquoi le stéréocomplexe du PMMA se forme : (1) le paragraphe suivant, §1.3., met en évidence l'influence de divers paramètres favorisant l'obtention du stéréocomplexe ; (2) et le paragraphe §1.4. présente les caractérisations expérimentales qui ont permis de comprendre la structure de celui-ci. Toutefois, le stéréocomplexe se forme par définition, grâce à des interactions stéréosélectives entre les PMMA isotactique et syndiotactique.

Les interactions entre les groupements α -méthyles¹⁰⁶ et entre les groupements ester^{107, 108} des PMMA isotactique et syndiotactique ont d'abord été proposés. Puis en 1981, Challa *et al.*^{109, 110} suggèrent des interactions de van der Waals entre les $-CH_3$ des groupements ester du PMMA isotactique et les groupements α -méthyles du PMMA syndiotactique. En 1983 et au vu des conclusions faites sur la structure du stéréocomplexe, Schneider *et al.*⁶⁰ soumettent l'hypothèse d'interactions dipolaires entre les C=O des groupements ester des PMMA stéréoréguliers (**Figure I-17**). Cette proposition fut par la suite confirmée par Tretinnikov¹¹¹, en 2003.

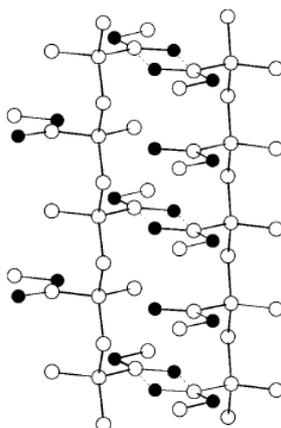


Figure I-17 : Proposition de model de stéréocomplexe du PMMA avec un ratio isotactique/syndiotactique égal à 1/1. (Extrait de Tretinnikov¹¹¹)

1.3. Formation du stéréocomplexe

Le stéréocomplexe entre les PMMA isotactique et syndiotactique peut se présenter sous divers états, en solution^{105, 112-115}, en masse¹¹⁶, ou encore sous la forme d'un film de Langmuir–Blodgett^{104, 117}. Cependant, la suite de cette étude bibliographique se concentre sur

le stéréocomplexe du PMMA en solution et en masse. Dans les deux cas, la formation du stéréocomplexe dépend de divers facteurs tels que la stéréorégularité des polymères¹¹⁸, le ratio massique isotactique/syndiotactique¹¹⁹⁻¹²¹, la concentration des isomères^{119, 122, 123}, ou encore la température^{49, 114, 124, 125}. Par exemples, le rapport stœchiométrique isotactique/syndiotactique, *i/s*, optimal favorisant la formation du stéréocomplexe est 1/2 ; cependant d'autres ratios permettent également l'agrégation.^{113, 125, 126} De plus, la formation du stéréocomplexe est diminuée par les masses moléculaires élevées de PMMA.^{116, 127}

En solution le solvant est un paramètre important comme le montre le **Tableau I-3**. Bistac et Schultz¹²⁸ ont tenté de proposer une explication de l'effet du solvant en comparant son pouvoir complexant avec son caractère acido-basique. Cependant, l'influence du solvant sur l'agrégation du PMMA reste encore à étudier.

Complexant	Faiblement complexant	Non complexant
Diméthylformamide, acétonitrile, tétrachlorométhane, acétone, diméthylsulfoxyde, tétrahydrofurane, méthacrylate de méthyle	Toluène, benzène, <i>o</i> -dichlorobenzène, benzaldéhyde, dioxane	Chloroforme, dichlorométhane

Tableau I-3 : Classification des solvants complexants du PMMA.^{114, 124, 129}

La formation du stéréocomplexe du PMMA à l'état solide peut s'effectuer selon deux procédés : (1) en masse ; et (2) par précipitation à partir d'une solution dans un solvant complexant ou non complexant.^{116, 130} Cependant, la formation du stéréocomplexe en masse est un procédé moins favorable qu'en solution diluée car dans ce dernier cas, le degré de cristallinité maximum mesuré est deux fois plus important.¹¹⁴

Bien que le mécanisme de formation du stéréocomplexe ne soit pas encore élucidé, la stéréocomplexation est un procédé qui permet d'aboutir à la formation de matériaux innovants tels que les gels thermosensibles¹³¹, les capsules creuses¹³² ou encore les fibres¹³³.

1.4. Structure du stéréocomplexe

En 1965, Liquori *et al.*⁴⁹ proposent un modèle de structure non hélicoïdale du stéréocomplexe, pour lequel les chaînes hélicoïdales isotactiques sont liées par emboîtement des chaînes de polymère syndiotactique (**Figure I-18a**). En 1982, Bosscher *et al.*¹⁰³ suggèrent que les deux

polymères forment une double hélice constituée d'une hélice 30/4 pour le PMMA isotactique, enroulée d'une hélice 60/4 pour le PMMA syndiotactique (**Figure I-18b**).

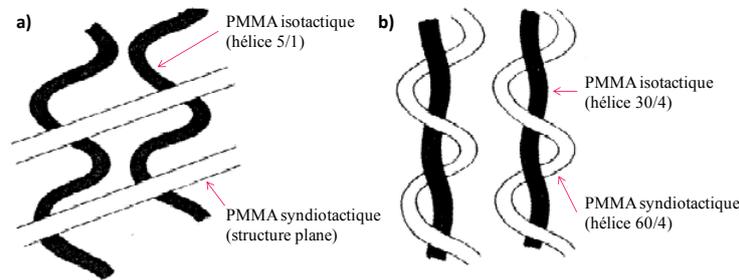


Figure I-18 : Représentation schématique du stéréocomplexe du PMMA (extrait de Spěváček⁴⁷) : modèle proposé par Liquori et al.⁴⁹(a) et modèle proposé par Bosscher et al.¹⁰³(b).

Plus tard, Schomaker et Challa¹⁰² ont confirmé cette hypothèse par DRX en proposant également une structure double hélice constituée d'une hélice 9/1 pour le PMMA isotactique, enroulée d'une hélice 18/1 pour le PMMA syndiotactique (**Figure I-19a**).

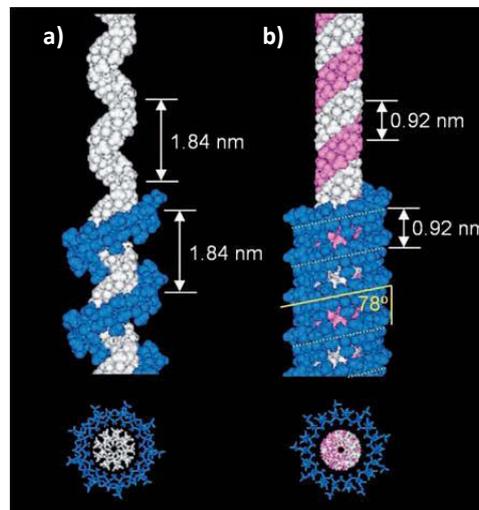


Figure I-19 : Représentation schématique de stéréocomplexe du PMMA avec un ratio isotactique/syndiotactique égal à 1/2 (extrait de Kumaki¹⁰⁴) : double hélice proposée par Schomaker et Challa¹⁰²(a) et triple hélice proposée par Kumaki et al.^{104, 117}(b).

Cependant, ce modèle a longtemps été accepté car il expliquait de manière rationnelle, la stœchiométrie¹²⁹, la polymérisation guidée¹³⁴⁻¹³⁷ ou encore la stéréocomplexation entre dérivés des PMMA isotactique et syndiotactique^{109, 138}. Ce n'est que récemment que Kumaki

et al.^{104, 117} ont proposé une autre structure supramoléculaire. En effet, les auteurs ont montré, par microscopie à force atomique (AFM), que le stéréocomplexe a une structure triple hélice qui est composée de deux chaînes de PMMA isotactique entrecroisées en double hélice et enroulées d'une chaîne de PMMA syndiotactique (**Figure I-19b**).

1.5. Caractérisation par spectroscopie RMN

La spectroscopie par RMN du proton ^1H , permet de quantifier les segments du PMMA en interaction dans le stéréocomplexe. En effet, les protons immobilisés par les interactions de van der Waals, échappent à la détection RMN et de ce fait, ne contribuent pas au signal. Une diminution est alors observée entre l'intensité relative des pics représentatifs des protons des polymères considérés séparément et des protons du stéréocomplexe.

L'intensité relative I_0 d'un système non complexé est donnée par la relation suivante :

$$I_0 = KN_0T^{-1}\sigma^{1/2} \quad (\text{I-14})$$

où K et σ sont respectivement une constante et le facteur de saturation et N_0 le nombre total de proton contribuant au signal RMN. Dans le cas du stéréocomplexe I_0 devient I et N_0 est changé par N_n , le nombre total de protons non associés. N_n est alors donné par l'équation suivante :

$$N_n = N_0 - N_{as} \quad (\text{I-15})$$

où N_{as} est le nombre de protons associés participant à la complexation. Enfin, la fraction p de protons associés est définie de la manière suivante :

$$p = N_{as}/N_0 = 1 - I/I_0 \quad (\text{I-16})$$

Spěvák et Schneider⁴⁷ ont rédigé de nombreuses publications sur la caractérisation du stéréocomplexe du PMMA par RMN, basée sur la valeur p . Les auteurs montrent que la fraction p de protons associés, est indépendante de la masse molaire et de la concentration en solution diluée. En revanche, la valeur p permet de mettre en évidence l'influence de

plusieurs facteurs sur la formation du stéréocomplexe du PMMA tels le ratio i/s, le degré de stéréorégularité des PMMA, la température ou encore le solvant.⁴⁷

2. Nanocapsules creuses de PMMA

Les propriétés induites par la stéréocomplexation du PMMA ont récemment été utilisées dans diverses tentatives d'élaboration de nouvelles structures supramoléculaires. La formation du stéréocomplexe du PMMA a notamment été utilisée afin de former des microparticules creuses¹³², par l'élaboration de films multicouches, par la technique du Layer-by-Layer.

2.1. Technique du Layer-by-Layer

La technique du Layer-by-Layer (LbL), développée en 1997 par Decher *et al.*^{139, 140}, est une méthode aisée permettant l'élaboration de films multicouches de polyélectrolytes par adsorptions successives de polyélectrolytes alternativement chargés positivement et négativement. A chaque étape, le polymère adsorbé devient insoluble et est stabilisé par la formation d'un complexe électrostatique sur le substrat. Il n'est donc pas désorbé au cours des lavages suivant l'adsorption, conduisant à un film ultrafin et stable. Cette méthode offre donc un large choix quand aux matériaux utilisés et par là même quand aux propriétés obtenues de ces films. En effet, le procédé peut être étendu en remplaçant les polymères chargés solubles dans l'eau par des particules métalliques¹⁴¹, des virus¹⁴², des protéines¹⁴³, ou encore de la silice colloïdale¹⁴⁴. L'utilisation de polymères non-ioniques donne lieu à d'autres types d'interaction tel que le transfert de charge¹⁴⁵ ou encore les interactions hydrogène¹⁴⁶. Par ailleurs, l'utilisation de solvant non-aqueux permet un large potentiel d'élaboration de films nanostructurés composés de matériaux organiques.

En 2000, ce concept de déposition successive est appliqué à la formation de stéréocomplexe du PMMA stéréoréguliers sur un substrat plan dans l'acétonitrile.¹⁴⁷ Les réarrangements conformationnels observés à la surface de substrat, sont alors identiques à ceux observés lors de la formation du stéréocomplexe.¹⁴⁸ Ils correspondent à la conformation énergétiquement plus favorable des groupements ester du PMMA.⁶⁰ En 2004, Yan *et al.*¹⁴⁸ suppose que les interactions entre les groupements ester des PMMA isotactique et syndiotactique permettant la formation du stéréocomplexe, sont induites par l'orientation de la structure afin d'obtenir

une énergie de surface plus basse sur le substrat. Les auteurs confirment alors le mécanisme d'adsorption proposé par Akashi *et al.*¹⁴⁷, où la première étape consiste en la physisorption du PMMA isotactique sur le substrat ; celle-ci étant favorisée par l'ajout d'un mauvais solvant du polymère tel que l'eau. En conséquence, le PMMA syndiotactique ne peut s'adsorber (ou s'assembler) sur la couche de PMMA isotactique, que par la formation d'interactions fortes lors de la stéréocomplexation.¹⁴⁷ Comme l'illustre la **Figure I-20**, la pénétration de PMMA syndiotactique dans la couche de PMMA isotactique conduit à une structure orientée du stéréocomplexe.

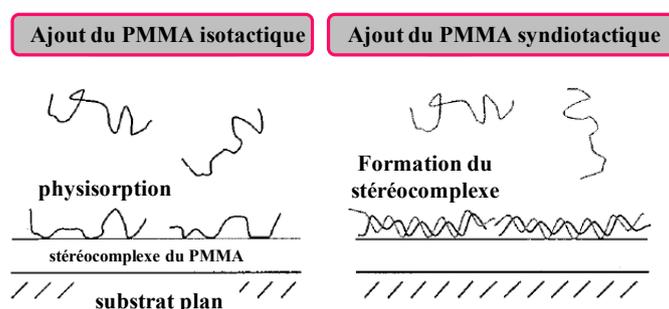


Figure I-20 : Représentation schématique de la formation du stéréocomplexe du PMMA au cours de chaque étape d'adsorption.

2.2. Élaboration de nanocapsules creuses de PMMA¹³²

En 2006, Akashi *et al.*¹³² utilisent la technique du Layer-by-Layer pour élaborer une couronne de stéréocomplexe du PMMA à la surface de nanoparticules de silice. De même que pour un substrat plan (cf. paragraphe précédent), l'élaboration d'un film multicouche de PMMA à la surface des particules de silice est induite par la formation du stéréocomplexe. Comme le montre le procédé d'élaboration (**Figure I-21**), suite à l'adsorption du PMMA, la silice est dissoute par une solution d'acide fluorhydrique (HF) afin d'obtenir des nanocapsules creuses de PMMA.

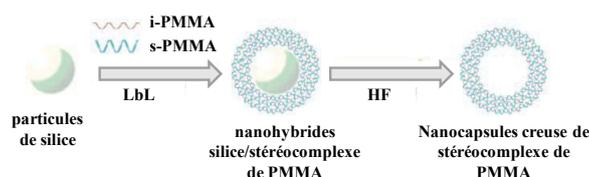


Figure I-21 : Procédé d'élaboration des capsules creuses de stéréocomplexe du PMMA isotactique et syndiotactique.

L'acétonitrile contenant 10% en volume d'eau est choisi comme solvant. En effet, l'acétonitrile est un solvant fortement complexant du PMMA (cf. **Tableau I-3**, p.53) et l'ajout de l'eau favorise l'adsorption du PMMA à la surface de la silice colloïdale.

La caractérisation des nanocapsules creuses peut être apparentée à celle du stéréocomplexe du PMMA. En effet, la formation du stéréocomplexe peut par exemple, être confirmée par spectroscopie infrarouge. Les modes de vibration caractéristiques ainsi observées pour les nanocapsules creuses de PMMA sont similaires à celles obtenues avec le stéréocomplexe du PMMA. De plus, comme le montre la **Figure I-22a**, la technique de microscopie électronique à transmission (MET) permet de confirmer l'obtention de nanocapsules creuses de PMMA après dissolution de la silice, sans endommagement de la couronne. Et l'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB), **Figure I-22b**, après ultrasonification, montre que les nanoparticules résultantes sont creuses.

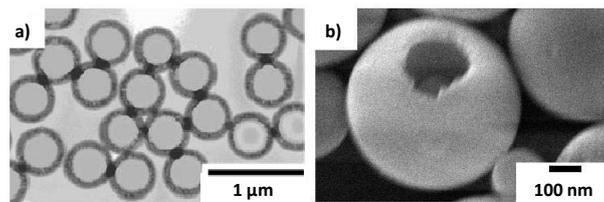


Figure I-22 : Images MET (a) et MEB (b) des capsules creuses de PMMA (Extrait de Akashi¹³²).

Chapitre II :
Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre décrit les matières premières ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées lors des caractérisations physico-chimiques des solutions étudiées tout au long de ces travaux de thèse.

1. Présentation des systèmes étudiés

1.1. Caractérisation des polymères utilisés

Les caractéristiques des PMMA utilisés pour cette étude sont répertoriées dans le **Tableau II-1**. Tous les PMMA sont synthétisés par Polymer Source Inc. Les polymères sont obtenus par polymérisation anionique afin de contrôler la tacticité, la polydispersité ainsi que la masse molaire du PMMA. Les PEO de masse molaire moyenne en masse 1000, 400 et 200 g/mol, respectivement nommés par la suite PEO-1000, PEO-400 et PEO-200 sont synthétisés par Polysciences Inc.

	PMMA ^a	Tacticité (%) i:a:s ^a	M_n (10^{-3} g/mol)	I_p
syndiotactique	s-PMMA80	2:19:79	31,7	1,05
	s-PMMA87	3 :10:87	102	1,26
isotactique	i-PMMA95	95:2:3	32,9	1,27
	i-PMMA72	72:19:9	22	1,35

^a i, a et s représentent respectivement le pourcentage de triades isotactiques, atactiques et syndiotactiques.

Tableau II-1 : Caractéristiques des PMMA utilisés au cours de l'étude.

Les pourcentages des triades isotactiques, atactiques et syndiotactiques représentatifs de la tacticité des PMMA (i, a et s) sont déterminés par spectroscopie RMN ¹H. La masse molaire moyenne en nombre M_n , ainsi que l'indice de polymolécularité, I_p , des polymères sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

1.2. Préparation des solutions

1.2.a. Mélange ternaire PMMA/PEO/solvant

Le PMMA et le PEO sont séparément dissous dans le chloroforme deutéré CDCl₃ et l'acétonitrile deutéré CD₃CN contenant respectivement 0,03% et 1% en volume de

tétraméthylsilane (Acros Organics). Les solutions sont mises sous agitation pendant 5 heures à température ambiante. Ce délai d'agitation a été apprécié par l'absence d'agrégats dans les solutions PMMA/solvant, à partir de mesure du rayon hydrodynamique par DLS. Le choix de ces solvants obéit au critère non agrégeant pour le PMMA que cette étude requiert, lorsque chaque PMMA stéréorégulier est seul en solution. En effet, le PMMA ne forme ni stéréocomplexe entre les polymères isotactique et syndiotactique, ni agrégats dans le chloroforme.⁶¹ En revanche, l'acétonitrile est un solvant complexant mais non agrégeant pour le PMMA.¹¹⁰ De plus, les groupements méthyléniques hydrophobes de la chaîne principale du PEO permettent la dissolution du polymère dans des solvants polaires tels que le chloroforme¹⁴⁹ et l'acétonitrile.

Ensuite, un volume V_{PMMA} de solution de PMMA et un volume V_{PEO} de solution de PEO sont mélangés afin d'obtenir une concentration fixe de 3 g/L de PMMA et une concentration de PEO variant de 0,3 à 10,6 g/L, le volume final V_s des solutions étant de 2 mL. Il faut noter que la concentration de PMMA est inférieure à la concentration de recouvrement du polymère. Par la suite, nous exprimerons la variation de concentration de PEO par le rapport r_m entre le nombre de motifs oxyde d'éthylène (OE) n_{OE} et le nombre de motifs méthacrylate de méthyle¹⁵⁰ n_{MMA} , contenus dans la solution. Le rapport r_m peut ainsi s'exprimer de la manière suivante :

$$r_m = \frac{n_{OE}}{n_{MMA}} \quad (II-1)$$

Ce rapport r_m est fonction de la concentration massique de PEO, C_{PEO} , dans 2 mL de la solution, comme le montre l'**Equation II-2** :

$$C_{PEO} = r_{molaire} * n_{PMMA} * M_{PEO} * m_{PEO} * 500 \quad (II-2)$$

où m_{PEO} et M_{PEO} sont respectivement la masse et la masse molaire de PEO. n_{PMMA} est le nombre de moles de PMMA qui est fonction de la concentration massique de PMMA, C_{PMMA} (**Equation II-3**). Et $r_{molaire}$ est le rapport molaire entre le PMMA et le PEO, ce dernier étant proportionnel au rapport r_m (**Equation II-4**).

$$n_{PMMA} = \frac{C_{PMMA}}{Mn(PMMA)} * \frac{2}{1000} \quad (II-3)$$

où $Mn(PMMA)$ est la masse molaire moyenne en nombre de PMMA.

$$r_{molaire} = \frac{n_{PEO}}{n_{PMMA}} = r_m * \frac{n_{motifs PMMA}}{n_{motifs PEO}} \quad (II-4)$$

où n_{PEO} est le nombre de moles de PEO, et $n_{motifs PMMA}$ et $n_{motifs PEO}$ sont les nombres de motifs respectivement par chaîne de PMMA et de PEO. Il faut noter que le nombre de motifs par chaîne est défini par le rapport entre la masse molaire du polymère et le masse molaire d'une unité de répétition. Le **Tableau II-2** permet d'établir la correspondance entre la concentration massique de PEO C_{PEO} et le rapport r_m .

C_{PEO} en g/L	r_m
0	0
0,3	0,25
0,7	0,5
1,0	0,75
1,3	1
2,7	2
5,3	4
8,0	6
10,6	8

Tableau II-2 : Correspondance entre la concentration de PEO (g/L) et le rapport r_m .

Après une nuit d'agitation, 1 mL de chaque solution est caractérisé par spectroscopie RMN, le volume excédant étant utilisé pour les caractérisations par DLS et par spectroscopie IRTF. Notons que les solvants avant la préparation des solutions ainsi que les solutions lors de la préparation des échantillons pour les analyses par DLS, sont filtrées à l'aide d'un filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de porosité 0,45 μm . Ces manipulations permettent ainsi de s'affranchir des éventuels composés de diamètre supérieur à 500 nm.

1.2.b. Mélange PMMA stéréoréguliers/PEO/CD₃CN

Le mélange entre un PMMA isotactique et un PMMA syndiotactique dans le CD₃CN conduit à la formation d'un stéréocomplexe entre les deux polymères.¹¹⁰ Dans le cadre de notre étude, les solutions de chaque polymère sont préparées séparément, mises sous agitation pendant 5

heures puis mélangées. La composition ainsi que la caractérisation des solutions PMMA stéréoréguliers/PEO/CD₃CN sont discutées dans le *Chapitre V*.

2. Mesures par spectroscopie RMN du proton

La principale méthode utilisée au cours de ces travaux de thèse est la Résonance Nucléaire Magnétique. Les mesures RMN sont réalisées avec le spectromètre RMN BRUKER Avance 400 (9,4 T, 400,13 MHz pour ¹H). Les paragraphes suivant décrivent succinctement les différentes expériences utilisées pour caractériser un système donné.

2.1. RMN 1D : RMN ¹H

2.1.a. Spectre RMN ¹H des PMMA

Afin d'exploiter les spectres RMN du proton de notre étude, nous avons mis en place une technique d'analyse des résultats permettant la comparaison de ceux-ci. Les deux spectres RMN ¹H des PMMA isotactique (i-PMMA95) et syndiotactique (s-PMMA80) à 3g/L dans le CDCl₃, présentés respectivement sur les *Figures II-1a* et *II-1b*, permettent de visualiser les déplacements chimiques caractéristiques des protons des groupements du PMMA. Nous remarquons que dans le chloroforme, ceux-ci se distinguent selon la tacticité du PMMA. En effet, les différences sont perceptibles au niveau des pics représentatifs des protons des groupements -CH₂ qui présentent respectivement un quadruplet centré à 1,84 ppm et un singulet à 1,84 ppm, pour les isomères isotactique et syndiotactique. Les protons des groupements α-CH₃ ont également des déplacements chimiques distincts selon qu'ils appartiennent à une triade isotactique (1,21 ppm), atactique (1,02 ppm) ou syndiotactique (0,87 ppm). Cependant, le déplacement chimique du pic caractéristique des protons des groupements -OCH₃ à 3,60 ppm, est indépendant de la tacticité du PMMA.

Dans l'acétonitrile, le PMMA syndiotactique présente les mêmes déplacements chimiques que dans le chloroforme. En revanche, pour le PMMA isotactique, le quadruplet représentatif des protons des groupements -CH₂ est centré à 1,81 ppm. De plus, les déplacements chimiques des pics caractéristiques des protons des groupements -OCH₃ et α-CH₃, sont respectivement à 3,54 ppm et 1,17 ppm pour les triades *mm*.

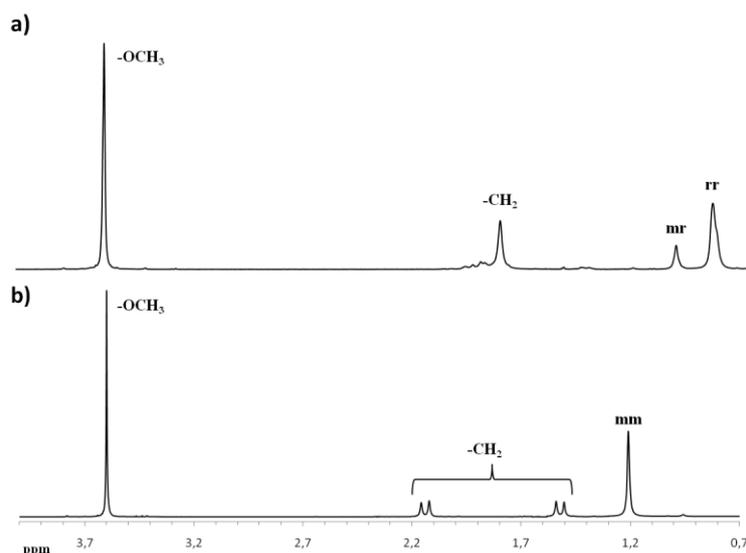


Figure II-1 : Spectres RMN ^1H des PMMA isotactique (*i*-PMMA95) (a) et syndiotactique (*s*-PMMA80) (b) à 3g/L dans le CDCl_3 .

Pour toutes les mesures effectuées par spectroscopie RMN ^1H , le tétraméthylsilane $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$ (TMS) est utilisé comme étalon interne. Le TMS est en effet un composé inerte dont les 12 atomes d'hydrogène sont équivalents et produisent un signal à 0 ppm. La déconvolution des pics RMN est obtenue par l'utilisation d'une fonction Lorentzienne avec le programme Microcal Origin 6.0. Pour ce faire, des bornes d'intégration (**Tableau II-3**) ont été fixées pour chaque pic représentatif du PMMA, du TMS et du PEO. Ces bornes ont été déterminées afin que le logiciel de dévolution prenne en compte la ligne de base des spectres RMN ^1H . La qualité de la déconvolution est appréciée grâce au coefficient de corrélation R^2 .

Groupement représentatif	Bornes d'intégration (ppm)
TMS	0,02 - (-0,02)
triades syndiotactique ($\alpha\text{-CH}_3$)	0,96 - 0,70
triades atactique ($\alpha\text{-CH}_3$)	1,10 - 0,96
triades isotactique ($\alpha\text{-CH}_3$)	1,34 - 1,10
-OCH_3 et PEO	3,7 - 3,5

Tableau II-3 : Bornes d'intégration utilisées pour l'intégration des pics représentatifs du PMMA, du TMS et du PEO.

Notons que l'ensemble des protons du PEO résonnent à 3,65 ppm et à 3,57 ppm lorsque le polymère est respectivement dissous dans le CDCl_3 et le CD_3CN .

2.1.b. Validité de la réponse quantitative

Avant l'exploitation de nos résultats, nous avons évalué la validité de la réponse quantitative obtenue par RMN ^1H . Pour cela, nous avons préparé deux solutions, **S1** et **S2**, de s-PMMA87 à 3g/L dans le chloroforme deutéré, afin de comparer les concentrations massiques théorique C_1 et pratique C_2 déterminée par l'intégration des pics représentatifs des protons des groupements du s-PMMA87, avec le logiciel Microcal Origin 6.0.

Détermination de l'incertitude ΔC_1 :

L'incertitude de la concentration théorique C_1 se base sur la préparation des solutions **S1** et **S2**. Le **Tableau II-4** regroupe les masses pesées ainsi que les volumes prélevés.

	Masse (mg)	Volume (mL)	Concentration (g/L)
S1	10,5	3,5	3,0
S2	4,7	1,5	3,1

Tableau II-4 : Masses pesées et volumes prélevés pour la préparation des solutions S1 et S2.

Par définition, l'incertitude ΔC_1 de la concentration massique théorique s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta C_1 = \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right) * C_1 \quad (\text{II-5})$$

où m est la masse de s-PMMA87 et V le volume de la solution donc de CDCl_3 ajouté. Pour calculer l'incertitude de la concentration lors de la préparation de nos solutions, nous avons évalué l'incertitude sur la pesée à 0,1 mg sur une balance de précision et l'incertitude sur le volume à 0,1 mL avec une pipette de 5 mL. Les concentrations des solutions **S1** et **S2** sont alors respectivement égales à $(3,0 \pm 0,1)$ et $(3,1 \pm 0,1)$ g/L.

Détermination de l'incertitude ΔC_2 :

Nous avons par la suite évalué l'incertitude sur l'intégration de chacun des pics des spectres RMN ^1H des solutions **S1** et **S2** avec logiciel Microcal Origin 6.0. Pour ce faire nous avons préparé trois tubes RMN contenant 1 mL de solution **S1** référencés **S1a**, **S1b** et **S1c** et un tube RMN contenant 1 mL de solution **S2**. Chacun des tubes est alors passé en RMN ^1H pour deux

mesures effectuées à environ 24 heures d'intervalle. Les aires mesurées à partir du logiciel Microcal Origin 6.0 sont répertoriées dans le **Tableau II-5**, l'unité étant arbitraire.

	Solution	$A_{\alpha\text{-CH}_3}$			somme	A_{CH_2}	A_{OCH_3}	A_{TMS}
		rr	rm ou mr	mm				
1 ^{ère} mesure	<i>SIa</i>	4,87E+06	4,56E+05	4,39E+04	5,37E+06	3,45E+06	5,33E+06	1,89E+06
	<i>SIb</i>	4,91E+06	4,60E+05	4,14E+04	5,41E+06	3,57E+06	5,18E+06	1,96E+06
	<i>SIc</i>	4,84E+06	4,89E+05	4,38E+04	5,37E+06	3,44E+06	5,29E+06	1,91E+06
	<i>S2</i>	4,64E+06	4,68E+05	4,42E+04	5,15E+06	3,26E+06	5,09E+06	1,86E+06
	Moyenne	4,81E+06	4,68E+05	4,33E+04	5,33E+06	3,43E+06	5,22E+06	1,90E+06
	Ecart type	1,19E+05	1,47E+04	1,29E+03	1,17E+05	1,29E+05	1,11E+05	4,28E+04
	Incertitude	2,5%	3,1%	3,0%	2,2%	3,7%	2,1%	2,2%
2 ^{ème} mesure	<i>SIa</i>	5,10E+06	4,51E+05	4,30E+04	5,60E+06	3,51E+06	5,32E+06	1,94E+06
	<i>SIb</i>	4,83E+06	4,65E+05	4,08E+04	5,33E+06	3,49E+06	5,11E+06	1,98E+06
	<i>SIc</i>	5,11E+06	4,72E+05	4,25E+04	5,63E+06	3,34E+06	5,21E+06	1,95E+06
	<i>S2</i>	5,23E+06	4,40E+05	4,49E+04	5,72E+06	3,62E+06	5,45E+06	2,01E+06
	Moyenne	5,07E+06	4,57E+05	4,28E+04	5,57E+06	3,49E+06	5,27E+06	1,97E+06
	Ecart type	1,71E+05	1,42E+04	1,71E+03	1,65E+05	1,14E+05	1,46E+05	3,43E+04
	Incertitude	3,4%	3,1%	4,0%	3,0%	3,3%	2,8%	1,7%

Tableau II-5 : Aires des pics représentatifs des protons du *s*-PMMA87 et du TMS mesurées à partir du logiciel Microcal Origin 6.0.

Nous pouvons remarquer au vu de ces résultats que l'incertitude sur l'aire des pics RMN ^1H est inférieure à 5%. A partir de ces valeurs d'aire, nous avons par la suite déterminé la concentration pratique C_2 des solutions *SI* et *S2*. Pour ce faire, l'aire du pic représentatif des protons du TMS a été prise pour référence, sachant que le solvant CDCl_3 contient 0,03% v/v de TMS. Cette indication nous permet donc de déterminer le nombre n_{TMS} de molécules de TMS dans 1 mL de solution (**Equation II-6**).

$$n_{\text{TMS}} = V_{\text{CDCl}_3} * \frac{0,03}{100} * \frac{d_{\text{TMS}}}{M_{\text{TMS}}} * N_a \quad (\text{II-6})$$

avec V_{CDCl_3} le volume de la solution, d_{TMS} et M_{TMS} respectivement la densité (0,65) et la masse molaire de TMS (88,23 g/mol), et N_a le nombre d'Avogadro. Le nombre n_{TMS} de molécules de TMS dans 1 mL de solution est donc égal à $1,33 \cdot 10^{18}$. Cette quantité étant inchangée dans chaque solution, nous pouvons à partir de celle-ci ainsi que de l'aire des pics

du TMS A_{TMS} et du PMMA A_{PMMA} , déterminer le nombre n_{PMMA} de molécules de s-PMMA87 dans 1 mL de solution (**Equation II-7**). Notons que l'aire A_{PMMA} est soit égale à A_{OCH_3} , soit A_{CH_2} , ou encore à la somme des aires $A_{\alpha CH_3}$ des pics représentatifs des groupements α -CH₃.

$$n_{PMMA} = \frac{A_{TMS}}{A_{PMMA}} * \frac{12H * n_{TMS}}{xH * n_{motifs PMMA}} \quad (II-7)$$

où xH est le nombre de protons constituant le signal RMN et $n_{motifs PMMA}$ le nombre de motif par molécules de PMMA. Sachant que $n_{motifs PMMA}$ est égal au rapport entre la masse molaire en nombre $Mn(PMMA)$ du s-PMMA87 et la masse molaire d'un motif MMA (100 g/mol). Enfin, à partir du nombre n_{PMMA} de molécules de PMMA, il est aisé de déterminer la concentration pratique C_2 en g/L du polymère dans 1 mL de solution, selon l'équation suivante :

$$C_2 = n_{PMMA} * \frac{1000 * Mn(PMMA)}{N_A} \quad (II-8)$$

Le **Tableau II-6** regroupe les concentrations pratiques C_2 calculées à partir de l'aire des pics représentatifs du TMS et du s-PMMA87 (**Tableau II-5**) ainsi que des **Equations II-2, II-3 et II-4**.

D'après les **Equations II-3 et II-4**, l'incertitude ΔC_2 est uniquement dépendante de l'incertitude sur les aires ΔA_{PMMA} et ΔA_{TMS} . Nous arrivons alors à l'équation suivante :

$$\Delta C_2 = \left(\frac{\Delta A_{OCH_3}}{A_{OCH_3}} + \frac{\Delta A_{TMS}}{A_{TMS}} \right) * C_2 \quad (II-9)$$

A partir du **Tableau II-5**, nous constatons que l'incertitude sur les aires mesurées avec le logiciel Microcal Origin 6.0, est égale à 5% ce qui nous conduit à une incertitude ΔC_2 égale à 0,3 g/L. Nous pouvons ainsi remarquer que les concentrations pratiques calculées (**Tableau II-6**) sont égales à $(3,0 \pm 0,3)$ g/L, elles sont en effet comprises dans l'incertitude de détermination de C_2 .

		C_2 (g/L) calculée à partir de			
		Solution	$A_{\alpha\text{-CH}_3}$	A_{CH_2}	A_{OCH_3}
1ère mesure	<i>SIa</i>		3,19	3,08	3,17
	<i>SIb</i>		3,10	3,07	2,97
	<i>SIc</i>		3,16	3,03	3,12
	<i>S2</i>		3,11	2,95	3,07
	Moyenne		3,14	3,03	3,08
	Ecart type		0,04	0,06	0,09
2ème mesure	<i>SIa</i>		3,08	3,25	3,05
	<i>SIb</i>		2,90	3,03	3,97
	<i>SIc</i>		3,00	3,24	2,89
	<i>S2</i>		3,04	3,19	3,03
	Moyenne		3,01	3,18	3,24
	Ecart type		0,08	0,10	0,50

Tableau II-6 : Concentrations pratiques C_2 calculées à partir de l'aire des pics représentatifs du TMS et du PMMA (Tableau II-5) ainsi que des Equations II-2, II-3 et II-4.

Ainsi la concentration théorique C_1 du s-PMMA87 étant égal à $(3,0 \pm 0,1)$ et $(3,1 \pm 0,1)$ g/L, nous pouvons en conclure par comparaison avec la concentration pratique C_2 , que la réponse obtenue par RMN ^1H est quantitative.

2.1.c. Etude de la tacticité du PMMA

Les protons des groupements $\alpha\text{-CH}_3$ du PMMA résonnent de manière différente suivant qu'ils appartiennent à une triade syndiotactique, atactique ou isotactique. Les aires de ces trois pics RMN ^1H sont respectivement nommées $As_{\alpha\text{CH}_3}$, $Aa_{\alpha\text{CH}_3}$ et $Ai_{\alpha\text{CH}_3}$, $A_{\alpha\text{CH}_3}$ représentant la somme de ces trois aires. Les pourcentages de triades syndiotactiques, atactiques et isotactiques du polymère sont alors donnés par les relations suivantes :

$$\% \text{ triades syndiotactiques} = \frac{As_{\alpha\text{CH}_3}}{A_{\alpha\text{CH}_3}} \quad (\text{II-10})$$

$$\% \text{ triades atactiques} = \frac{Aa_{\alpha\text{CH}_3}}{A_{\alpha\text{CH}_3}} \quad (\text{II-11})$$

$$\% \text{ triades isotactiques} = \frac{Ai_{\alpha\text{CH}_3}}{A_{\alpha\text{CH}_3}} \quad (\text{II-12})$$

Ces pourcentages de triades permettent ainsi de définir la tacticité du PMMA.

2.2. RMN 2D : NOESY ^1H

Les expériences de NOESY ont été effectuées avec un nombre de scans de 8 et un temps de mélange de 130 ms. Les spectres RMN (données *ser*) ont ensuite été traités avec le programme MestRec 4.7.0.0.

3. Expériences de diffusion par RMN

3.1. Enregistrement des spectres de diffusion

Les mesures de diffusion par RMN ont été effectuées avec la séquence d'impulsions PFG-DSTE²⁶ afin de s'affranchir des artéfacts induits par les courants de convection. Il faut noter que dans un premier temps la séquence d'impulsions STE-BPP-LED²⁰ a été utilisée. Cependant, les valeurs de coefficients de diffusion obtenus avec cette dernière pour les systèmes polymère/solvant étaient dix fois plus élevées qu'avec la séquence PFG-DSTE. En effet, nous obtenions respectivement pour le i-PMMA95 et le s-PMMA80 à 3 g/L dans le CDCl_3 , des coefficients de diffusion égaux à $(10,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ et $(10,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ m^2/s avec la séquence STE-BPP-LED et à $(10,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$ et $(10,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$ m^2/s avec la séquence PFG-DSTE. Nous avons ainsi conclu à un effet des courants de convection. Les résultats présentés par la suite sont ainsi obtenus avec la séquence d'impulsion PFG-DSTE.

Notons que chaque jour d'expériences, deux mesures préalables ont été systématiquement faites. D'une part, la calibration du gradient a été effectuée par l'utilisation d'un échantillon témoin, le HDO dans D_2O . En effet, à 25°C , le HDO a un coefficient de diffusion égal à $2,3 \cdot 10^{-9}$ $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans le D_2O .¹⁵¹ D'autre part, le coefficient de diffusion du PEO-1000 dans du CDCl_3 a été mesuré afin de s'assurer de la répétabilité des mesures dans le temps. L'écart type sur ces mesures est d'environ 5 %. Les expériences ont été conduites en augmentant l'intensité du gradient de 2 à 95% de son intensité maximale (35 G/cm) selon l'axe z afin d'induire une atténuation progressive du signal. 32 scans ont été réalisés en gardant la durée d'impulsion de gradient, δ , constante à 1,0 ms ainsi que le temps de diffusion Δ à 125 ms.

3.2. Traitement des données de l'expérience de diffusion par RMN

Après avoir corrigé et ajusté la ligne de base, les coefficients de diffusion du PMMA du PEO et du solvant sont déterminés avec le programme Bruker Xwin-NMR version 3.5. Le pic représentatif des groupements $-OCH_3$ du PMMA ainsi que les pics caractéristiques du PEO et du solvant sont alors utilisés pour la détermination de ces valeurs. Le pic des $-OCH_3$ est choisi pour la détermination des coefficients de diffusion du PMMA car il est indépendant de la tacticité et ne présente aucun couplage spin-spin. Ainsi, il permet un ratio signal/bruit faible et peu de complication quant à l'utilisation de la séquence spin-écho. Afin d'obtenir un spectre 2D, les données spectrales ont été traitées à l'aide le logiciel de MestReNova 6.2.0. Ce logiciel propose un module spécifique de traitement des expériences DOSY. Ce module se base sur la théorie Bayésienne de probabilité et l'algorithme utilisé est le BDT pour Bayesian DOSY Transform.¹⁵²

4. Analyse conformationnelle des polymères par spectroscopie IRTF

Les spectres infrarouges sont réalisés en transmission (fenêtre KBr) avec un spectromètre à Transformée de Fourier Nicolet Nexus (64 scans, résolution 2 cm^{-1}). La déconvolution des bandes des spectres IRTF est obtenue par l'utilisation d'une fonction Lorentzienne avec le programme Microcal Origin 6.0.

4.1. Conformation des PMMA stéréoréguliers

Nous remarquons d'après les spectres infrarouges des PEO-1000, -400 et -200 (*Figure II-2*), que le PEO présente quatre modes de vibration dans la gamme comprise entre 1300 et 1050 cm^{-1} . Les modes de vibration à 1285 et 1250 cm^{-1} sont caractéristiques de la torsion des liaisons C-H et les modes de vibration à $1138-1122\text{ cm}^{-1}$ et à 1100 cm^{-1} sont représentatifs de l'étirement des liaisons C-O.

Le spectre infrarouge du PMMA diffère selon la tacticité de ce dernier. En effet, la zone comprise entre 1300 et 1050 cm^{-1} est particulièrement sensible à la configuration mais également à la conformation du PMMA. Cependant, lorsque le PMMA est en mélange avec le PEO, la déconvolution par le logiciel Microcal Origin 6.0 permet de retrouver les modes de vibration correspondant à chaque polymère (*Figure II-3*). D'après ces deux spectres, nous

pouvons distinguer trois modes de vibration en vert caractéristiques du PEO-1000. Cependant, le mode de vibration à 1248 cm^{-1} est confondu avec le mode de vibration ν_2 des PMMA. Nous avons ainsi choisi d'analyser la conformation des PMMA stéréoréguliers en nous basant sur les modes de vibration ν_3 , ν_4 et ν_5 .

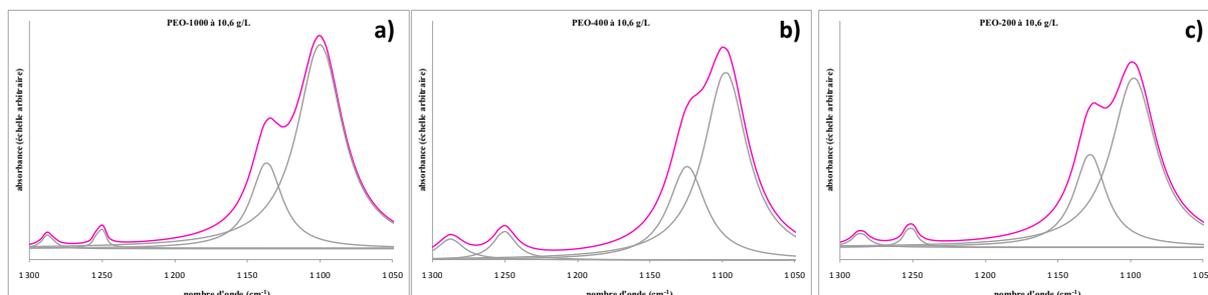


Figure II-2 : Spectres infrarouges du PEO-1000 (a), du PEO-400 (b) et du PEO-200 (c) à $10,6\text{ g/L}$ dans le CDCl_3 .

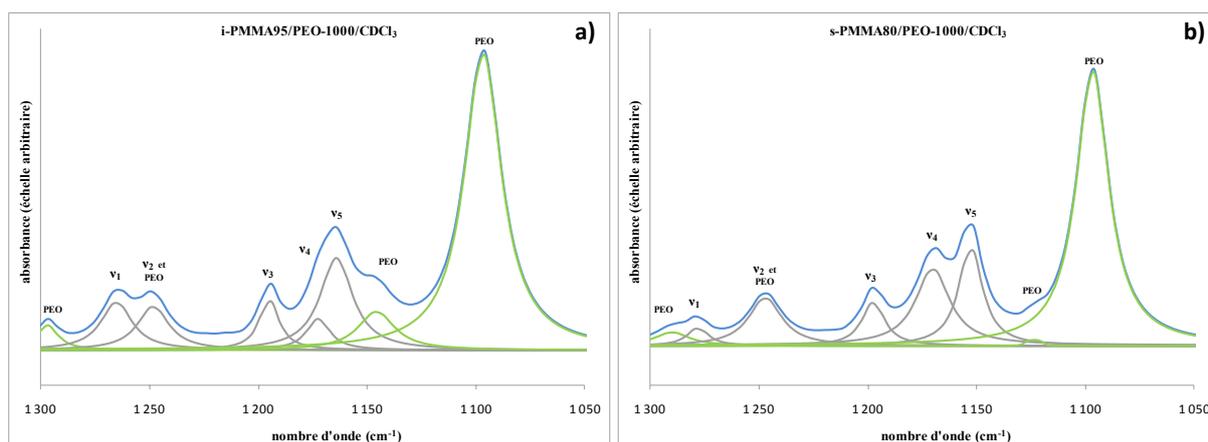


Figure II-3 : Spectres infrarouges des mélanges ternaires $i\text{-PMMA}95/\text{PEO-1000}/\text{CDCl}_3$ (a) et $s\text{-PMMA}80/\text{PEO-1000}/\text{CDCl}_3$ (b) à $r_m=8$.

4.2. Conformation des PEO

L'analyse conformationnelle des PEO-1000, -400 et -200 en solution dans les mélanges binaires PEO/solvant et ternaire PMMA stéréorégulier/PEO/solvant, a été établie à partir des modes de vibration à 1350 et 1325 cm^{-1} . Ces derniers sont représentatifs de l'agitation hors plan des liaisons C-H et caractérisent respectivement les conformations *hélicoïdale* et *trans planaire* des chaînes de PEO.⁴³ La **Figure II-4** représentant le spectre infrarouge du mélange

ternaire i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ à r_m égal à 8, montre un exemple de déconvolution de ces modes de vibration avec le logiciel Microcal Origin 6.0.

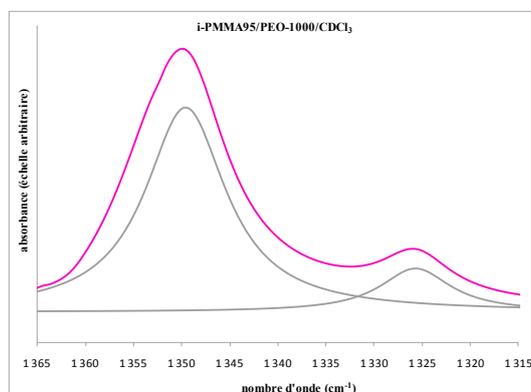


Figure II-4 : Spectre infrarouge du mélange ternaire i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ à $r_m=8$.

5. Distribution de taille par diffusion dynamique de la lumière

La technique de diffusion dynamique de la lumière, DLS pour *Dynamic Light Scattering*, a été utilisée pour estimer la distribution de la taille des macromolécules utilisées dans les différentes parties de cette thèse. Toutes les expérimentations ont été effectuées avec l'appareil de mesure Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) à un angle de détection de 90°. Les paramètres à indiquer (indice de réfraction et viscosité) sont renseignés et cinq mesures consécutives sont alors effectuées pour chaque échantillon.

6. Elaboration des nanocapsules creuses de stéréocomplexe du PMMA

Le protocole d'élaboration des nanocapsules creuses de stéréocomplexe du PMMA décrit ci-après, est basé de la publication de Kida *et al.*¹³²

Le PMMA isotactique i-PMMA95 et le PMMA syndiotactique s-PMMA87 sont synthétisés par Polymer Source Inc. La solution aqueuse de sol de silice (diamètre 351 nm) à 50 g/L est commercialisée par la société Microparticules GmbH.

Préparation des solutions :

Le mode opératoire décrit ci-dessous correspond à 25 mL de solution finale. La solution de 12,5 mL de silice à 14,4 g/L (2*7,2 g/L) est préparée dans un mélange acétonitrile/eau (9:1 en

volume) après évaporation sous vide de l'eau et séchage à 200 °C. Les particules de silice sont ensuite dispersées par ultrasonification. Les solutions de 125 mL de i-PMMA95 et s-PMMA87 sont également préparées dans ce mélange solvant à 3,4 g/L (2*1,7g/L).

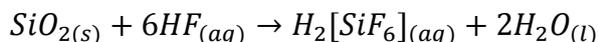
Formation de multicouches de PMMA par adsorption sur les nanoparticules de silice :

Dans un ballon, la suspension de silice (12,5 ml) est mélangée avec 12,5 ml de solution de i-PMMA95 à 25°C pendant 15 minutes. La solution est ensuite rincée à trois reprises par centrifugation avec le mélange acétonitrile/eau. Cette solution (12,5 mL) est mélangée avec 12,5 mL de solution de s-PMMA87, les mêmes étapes d'agitation et de rinçage sont ainsi refaites.

Ce protocole est répété dix fois afin d'obtenir dix couches de chaque PMMA à la surface des nanoparticules de silice.

Dissolution de la silice par l'acide fluorhydrique (HF) :

Les nanoparticules PMMA stéréocompléxé/silice obtenues sont traitées avec une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (Acros) à 2,3% pendant 12h à 25°C. Ce traitement permet la dissolution de la silice par le HF tel que le montre l'équation suivante :



La solution est ensuite rincée 4 fois par centrifugation avec le mélange acétonitrile/eau, puis le solvant est remplacé par du CD₃CN pour les analyses RMN. La taille des particules avec et sans silice est mesurée par DLS dans le mélange acétonitrile/eau.

Chapitre III :
Influence de la tacticité du PMMA sur
les propriétés d'organisation en solution

1. Introduction

Les interactions spécifiques entre polymères de structure différente ont été largement étudiées¹⁵³⁻¹⁶³, en particulier pour les systèmes homopolymère/homopolymère en masse. Dans la littérature, l'étude de ces interactions intermoléculaires à l'état solide a principalement été reportée en fonction de la composition des systèmes.¹⁵³⁻¹⁵⁹ Peu d'analyses ont donc été faites sur les solutions ternaires homopolymère/homopolymère/solvant.¹⁶⁰⁻¹⁶³ Ces études ont montré que les paramètres de concentration¹⁶⁰, de température^{160, 163} ou encore de masse molaire^{161, 162} ont une influence non négligeable sur les liaisons hydrogène¹⁶³.

Quelques références ont été trouvées dans la littérature concernant les effets de la tacticité des polymères sur les interactions stéréospécifiques en solution.^{81-83, 164-167} Diverses techniques ont permis de caractériser ces interactions stéréospécifiques entre une molécule de petite masse molaire et un polymère stéréorégulier. En effet, les premières études ont porté sur les interactions entre des contre-ions et le poly(acide méthacrylique) caractérisées par potentiométrie, viscosimétrie ou encore osmométrie.^{81, 82, 164-167} Plus récemment, les interactions entre un acide nucléique et le sulfonate de polystyrène de sodium isotactique ont été étudiées par spectrophotométrie.⁸³ Ces différentes analyses ont permis de mettre en évidence les interactions entre un isomère isotactique et des molécules de plus petite masse molaire. Selon certains auteurs^{83, 167}, cet effet de la tacticité des polymères sur les interactions spécifiques, est due à une flexibilité conformationnelle privilégiée du polymère isotactique. Dans le cas particulier du PMMA en solution dans le chloroforme, la conformation *trans-trans* de la chaîne principale des PMMA isotactique et syndiotactique⁷⁰ confère un caractère amphiphile à l'isomère isotactique favorisé par la flexibilité conformationnelle du polymère ainsi que l'orientation de ces groupements ester.¹⁶⁸ Ce comportement particulier du PMMA en solution suscite un vif intérêt quant à l'étude des interactions intermoléculaires au sein des systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/ CDCl_3 . L'objectif de ce chapitre est effectivement de mettre en évidence l'effet de la tacticité du PMMA sur de potentielles interactions spécifiques.

Afin de caractériser ces mélanges ternaires, nous discuterons dans un premier temps des coefficients de diffusion mesuré par RMN, des composés présents en solution. En effet, la diffusion d'une molécule étant liée à ses propriétés de taille et de forme ainsi qu'à des paramètres extérieurs tels que le solvant ou encore la température, cette technique nous conduit à des informations d'ordre physique et chimique au sein même de nos milieux

complexes. De plus, l'utilisation de gradient de champs en RMN permet d'étudier nos solutions de PMMA et nos systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl_3 , de manière non intrusive. Puis dans un second temps, nous tenterons de décrire plus finement les résultats de diffusion par RMN en détaillant l'effet de la tacticité du PMMA sur les phénomènes observés ainsi que l'analyse conformationnelle des polymères.

2. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée

L'objectif de cette analyse est d'étudier le comportement moléculaire de PMMA stéréoréguliers en présence de PEO-1000 par des mesures de coefficient de diffusion D et de rayon hydrodynamique R_h . Cette étude permettra donc de valider la relation de Stokes-Einstein établie entre les grandeurs D et R_h (*Equation I-5*, cf. p.28)

2.1. PMMA stéréoréguliers dans $CDCl_3$

Dans un premier temps, les PMMA syndiotactique (s-PMMA80) et isotactique (i-PMMA95) ont été étudiés en solution à 3g/L dans le chloroforme. En effet, le choix du solvant s'est porté sur le chloroforme car celui-ci est thermodynamiquement un bon solvant pour le PMMA. Les spectres RMN DOSY 1H de chaque système binaire PMMA stéréorégulier/chloroforme ainsi que leur spectre RMN 1H correspondant, sont présentés sur les *Figures III-1a* et *III-1b*.

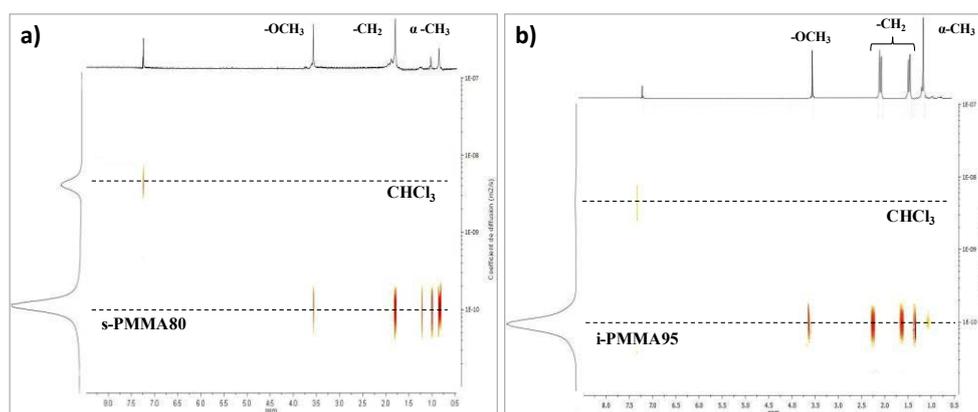


Figure III-1 : Spectres RMN DOSY 1H des mélanges s-PMMA80/ $CDCl_3$ (a) et i-PMMA95/ $CDCl_3$ (b) à 3 g/L.

Sur les deux spectres 2D, le solvant et le PMMA sont virtuellement séparés, puisque des séries de signaux correspondant aux déplacements chimiques de chaque composé, sont alignées et observées à des coefficients de diffusion distincts. En effet, le signal à 7,26 ppm présentant un coefficient de diffusion élevé correspond au signal résiduel non deutéré du chloroforme. Tandis que les signaux situés en-dessous de 4 ppm sont liés aux groupements $-OCH_3$, $-CH_2$ et $\alpha-CH_3$ des PMMA. Rappelons que les valeurs des coefficients de diffusion sont déterminées par régression linéaire des décroissances exponentielles des signaux, à l'aide

de l'**Equation I-6** (cf. p.29). Les erreurs obtenues sur les valeurs n'excèdent pas 5%. La valeur du coefficient de diffusion des PMMA a été mesurée par rapport aux protons des groupements -OCH₃ dont le déplacement chimique est indépendant de la configuration du polymère.

Le **Tableau III-1** montre que les coefficients de diffusion mesurés D_{PMMA} , sont indépendants de la tacticité du PMMA. En effet, dans le chloroforme, les PMMA syndiotactique et isotactique ont des coefficients de diffusion similaires malgré leur différence de configuration et d'indice de polymolécularité I_p . Notons que le i-PMMA95 ne présente qu'un seul coefficient de diffusion bien qu'il ait un I_p élevé. Ainsi une décroissance monoexponentielle de l'intensité I du signal RMN en fonction de l'amplitude du gradient g (**Equation I-6**), est observée pour les PMMA mono- et polydisperses.³⁴ Les masses molaires moyennes en masse M_w du s-PMMA80 et du i-PMMA95 sont respectivement $33,2 \cdot 10^3$ et $41,8 \cdot 10^3$ g/mol.

	M_n (10^{-3} g/mol)	M_w (10^{-3} g/mol)	I_p	D_{PMMA} (10^{-11} m ² /s)
s-PMMA80	31,7	33,2	1,05	$10,5 \pm 0,5$
i-PMMA95	32,9	41,8	1,27	$10,9 \pm 0,5$

Tableau III-1 : Masses molaires moyennes, indices de polydispersité et coefficients de diffusion du s-PMMA80 et du i-PMMA95 à 3g/L dans CDCl₃.

Cette première étude nous a donc permis de montrer que l'autodiffusion du PMMA dans le chloroforme est indépendante de la tacticité du polymère. Nous allons à présent observer l'effet de l'ajout du PEO de plus petite masse molaire sur la diffusion des PMMA stéréoréguliers dans le chloroforme.

2.2. Solutions ternaires PMMA/PEO-1000/CDCl₃

Comme il est présenté dans le **Chapitre II (Equation II-1, cf. p.62)**, r_m est le rapport entre le nombre de segments oxyde d'éthylène (OE) et le nombre de segments méthacrylate de méthyle (MMA). Nous avons ainsi travaillé avec des solutions de PMMA de concentration fixe et nous avons fait varier la concentration de PEO pour un r_m compris entre 0 et 8.

Les **Figures III-2a** et **III-2b** présentent les mesures par DLS du rayon hydrodynamique R_h du s-PMMA80 et du i-PMMA95 en fonction de r_m , respectivement dans les systèmes

s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃. Nous pouvons remarquer des différences évidentes entre les deux systèmes.

- Dans le cas du s-PMMA80 (**Figure III-2a**), nous observons un seul rayon hydrodynamique R_h qui varie en fonction de la concentration de PEO-1000. En effet, le rayon R_h diminue de $(3,2 \pm 0,1)$ nm à $(2,1 \pm 0,2)$ nm, puis reste constant à partir de r_m égal à 1,5. Nous pouvons alors supposer que l'ajout de PEO-1000 induit une diminution de la qualité du solvant vis-à-vis du PMMA syndiotactique, se manifestant par une diminution de la taille des macromolécules de s-PMMA80 dans le chloroforme.
- Dans le cas du i-PMMA95 (**Figure III-2b**), l'ajout de PEO-1000 conduit à la mesure de deux rayons hydrodynamiques du i-PMMA95 dans le mélange i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃. Le rayon R_{h1} de la première population augmente de $(2,8 \pm 0,4)$ nm à $(5,6 \pm 0,1)$ nm, puis atteint un plateau à r_m égal à 1. Le rayon R_{h2} de la seconde population est de (70 ± 12) nm jusqu'à r_m égal à 1 puis diminue à (44 ± 4) nm. A partir de ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse de la formation de deux populations d'agrégats de i-PMMA95 différenciées par leur taille R_{h1} et R_{h2} et induites par l'addition de PEO-1000 dans le mélange.

Nous allons à présent comparer ces résultats obtenus par DLS avec l'analyse des coefficients de diffusion obtenue par RMN, afin de confirmer ces propriétés d'organisation en fonction de la tacticité du PMMA.

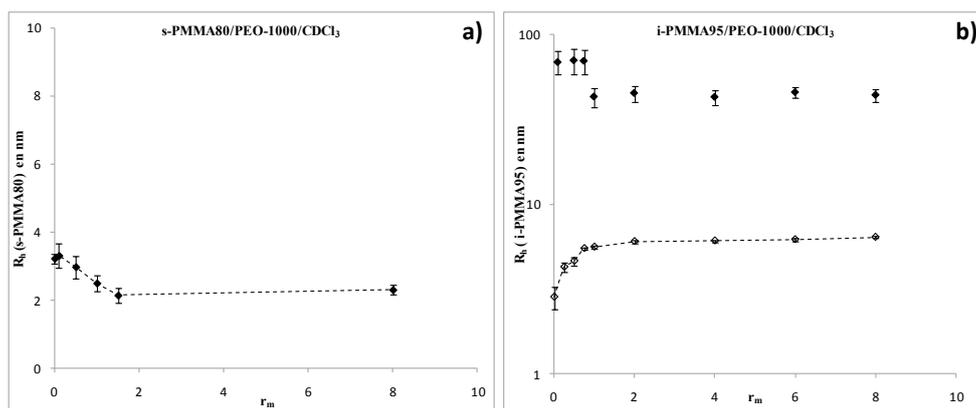


Figure III-2 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl₃, en fonction de r_m .

Les **Figures III-3a** et **III-3b** présentent respectivement les spectres RMN DOSY ^1H des mélanges ternaires s-PMMA80/PEO-1000/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-1000/ CDCl_3 à r_m égal à 8. Il faut noter que ces spectres obtenus à une valeur de r_m , sont tout à fait représentatifs des spectres obtenus sur la gamme de concentrations de PEO-1000 étudiée. Ces derniers nous permettent donc d'illustrer les résultats obtenus. En effet, pour toutes les valeurs de r_m , les coefficients de diffusion sont regroupés dans les **Tableaux III-2** et **III-3**. Dans le **Tableau III-3**, ces spectres 2D ont permis de déterminer les coefficients de diffusion D_1 et D_2 .

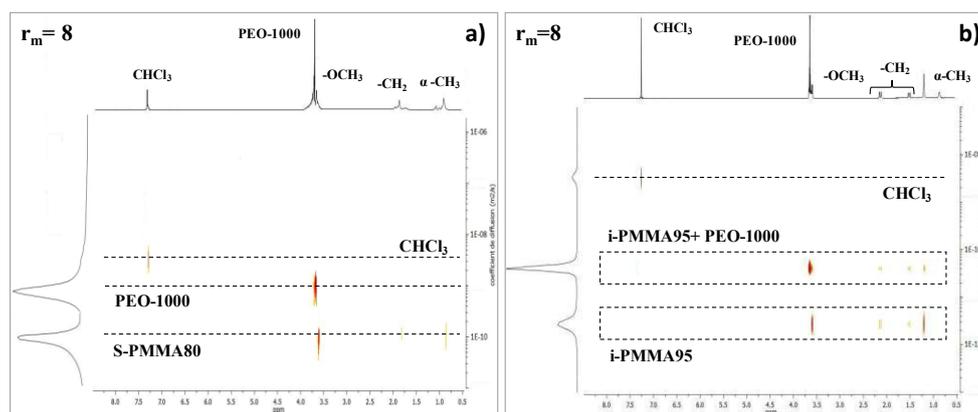


Figure III-3 : Spectres RMN DOSY ^1H des mélanges ternaires s-PMMA80/PEO-1000/ CDCl_3 (a) et i-PMMA95/PEO-1000/ CDCl_3 (b) à $r_m=8$.

r_m	D_{CHCl_3} ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)	$D_{\text{PEO-1000}}$ ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)	$D_{\text{s-PMMA80}}$ ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)
0	$3,3 \pm 0,2$	-	$10,5 \pm 0,5$
0,1	$3,4 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$9,6 \pm 0,5$
0,5	$3,7 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$9,4 \pm 0,5$
1	$3,8 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$10,5 \pm 0,5$
1,5	$3,2 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,06$	$10,9 \pm 0,5$
8	$3,0 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$10,8 \pm 0,5$

Tableau III-2 : Coefficients de diffusion du CHCl_3 , du PEO-1000 et du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-1000/ CDCl_3 , en fonction de r_m .

Les différences observées sur les spectres RMN DOSY ^1H de ces deux systèmes, sont marquées. Dans le cas du s-PMMA80 (**Figure III-3a**), chaque composé de la solution présente un coefficient de diffusion distinct qui dépend de la masse molaire de celui-ci ($M_{\text{s-PMMA80}}=33\ 200 \text{ g/mol}$, $M_{\text{PEO-1000}}=1000 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CHCl}_3}=119 \text{ g/mol}$). Ce résultat corrobore les lois empiriques décrites par Cosgrove *et al.*³² et Blum *et al.*³³, à savoir que le coefficient d'autodiffusion d'un composé dépend de sa masse molaire. De plus, le **Tableau III-2** montre

que la concentration du PEO-1000 n'influe pas sur la diffusion des composés. Nous n'observons pas d'évolution notable des coefficients de diffusion du solvant ainsi que des deux polymères. Étant en solution diluée, le coefficient de diffusion du s-PMMA80 est similaire au coefficient d'autodiffusion du polymère seul en solution. Ainsi malgré l'équation de Stokes-Einstein (*Equation I-5*, cf. p.28) décrivant la relation de proportionnalité entre le coefficient de diffusion et le rayon hydrodynamique d'une molécule, nous ne remarquons pas d'augmentation de $D_{s-PMMA80}$ avec la diminution de la taille des macromolécules de s-PMMA80. Nous pouvons ainsi supposer qu'une variation de 1 nm du rayon hydrodynamique du polymère n'influe pas de façon significative sur le coefficient de diffusion de ce dernier. Cependant, ces résultats de diffusion obtenus par RMN permettent d'expliquer l'observation d'un seul rayon hydrodynamique R_h , mesuré par DLS pour le s-PMMA80 et égal à $(2,3 \pm 0,2)$ nm à r_m égal à 8 (*Figure III-2*). D'autre part, en l'absence de PMMA dans le $CDCl_3$, le coefficient de diffusion du PEO-1000 est égal à $(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-09}$ m²/s sur toute la gamme de concentration étudiée. Nous constatons cependant que la présence de s-PMMA80 induit une augmentation du coefficient de diffusion du PEO-1000. Au vu de ces résultats, nous pouvons penser que le libre parcours moyen des macromolécules de PEO-1000 est affecté par la présence des macromolécules de PMMA.

r_m	$D_{CHCl_3} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{obs} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_1 (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_2 (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$
0	$3,0 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,5$	$10,9 \pm 0,5$	-
0,25	$3,0 \pm 0,2$	$0,42 \pm 0,02$	$9,5 \pm 0,5$	$1,12 \pm 0,06$
0,5	$3,0 \pm 0,2$	$0,54 \pm 0,03$	$8,0 \pm 0,4$	$1,03 \pm 0,05$
0,75	$3,0 \pm 0,2$	$0,51 \pm 0,03$	$6,1 \pm 0,3$	$1,24 \pm 0,06$
1	$3,0 \pm 0,2$	$1,22 \pm 0,06$	$5,3 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$
2	$3,0 \pm 0,2$	$1,26 \pm 0,06$	$5,0 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$
4	$3,0 \pm 0,2$	$1,57 \pm 0,08$	$6,0 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,1$
6	$3,0 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$
8	$3,0 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,1$

Tableau III-3 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du i-PMMA95 pour le système i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

Pour le mélange ternaire i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$ à r_m égal à 8 (*Figure III-3b*), deux familles sont observées : l'une diffusant à $(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$ m²/s et l'autre à $(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ m²/s. Notons que le coefficient de diffusion du chloroforme, à $(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-09}$ m²/s, n'est pas affecté par la présence de PEO-1000 dans la solution. En revanche, aucune des deux populations n'a un coefficient de diffusion similaire à celui du i-PMMA95 dans $CDCl_3$

($10,9 \pm 0,5$). 10^{-11} m²/s. Les deux coefficients de diffusion observés étant inférieurs à ce dernier, nous pouvons alors supposer que l'ajout de PEO-1000 dans la solution de PMMA isotactique conduit à la formation de deux populations d'agrégats. Ces résultats de diffusion par RMN permettent alors de renforcer l'hypothèse émise suite à l'analyse des rayons R_{h1} et R_{h2} obtenus par la technique de DLS (**Figure III-2b**). Ces observations ainsi vérifiées sur toute la gamme de concentration de PEO-1000 étudiées (**Tableau III-3**), confirment la présence de deux populations d'agrégats de i-PMMA95 dans le système. De plus, d'après le spectre RMN DOSY ¹H du mélange i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, le PEO-1000 a un coefficient de diffusion similaire à celui des agrégats de rayon R_{h1} de i-PMMA95. Du fait que ce coefficient de diffusion D_1 soit inférieur à celui du PEO-1000 seul en solution ($1,03 \pm 0,05$). 10^{-9} m²/s, nous pouvons supposer que le PEO-1000 est en interaction avec le i-PMMA95 au sein des agrégats de rayon R_{h1} . En revanche, les agrégats de rayon R_{h2} et de coefficient de diffusion D_2 sont essentiellement constitués de i-PMMA95. Il faut noter qu'en accord avec la relation de Stokes-Einstein (**Equation I-5**, cf. p.28), nous remarquons l'influence de la taille des agrégats sur le coefficient de diffusion de celui-ci. En effet, à r_m égal à 8 par exemple, les agrégats de rayon R_{h1} égal à ($6,4 \pm 0,1$) nm ont un coefficient de diffusion D_1 égal à ($5,0 \pm 0,3$). 10^{-11} m²/s et les agrégats de rayon R_{h2} égal à (44 ± 4) nm ont un coefficient de diffusion D_2 égal à ($2,8 \pm 0,1$). 10^{-12} m²/s. De plus, le **Tableau III-4** montre que les coefficients de diffusion D_1 et D_2 sont respectivement inversement proportionnels aux rayons hydrodynamiques R_{h1} s et R_{h2} . Nous remarquons en effet que l'évolution des coefficients de diffusion est inversée par rapport à celle des rayons hydrodynamiques.

r_m	D_1 (10^{-11} m ² /s)	R_{h1} (i-PMMA95) en nm	D_2 (10^{-12} m ² /s)	R_{h2} (i-PMMA95) en nm
0	$10,9 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,4$	-	-
0,25	$9,5 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,3$	$1,12 \pm 0,06$	69 ± 11
0,5	$8,0 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,3$	$1,03 \pm 0,05$	70 ± 12
0,75	$6,1 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,1$	$1,24 \pm 0,06$	70 ± 11
1	$5,3 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	43 ± 5
2	$5,0 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	45 ± 5
4	$6,0 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	43 ± 4
6	$5,5 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	45 ± 3
8	$5,0 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	44 ± 4

Tableau III-4 : Coefficients de diffusion D_1 et D_2 et rayons hydrodynamiques R_{h1} et R_{h2} pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, en fonction de r_m .

Dans le **Tableau III-3**, nous avons également ajouté un troisième coefficient de diffusion relatif au i-PMMA95 D_{obs} . Rappelons que le coefficient de diffusion D_{obs} est déterminé à partir du pic représentatif des groupements -OCH₃ du PMMA à l'aide du programme Bruker Xwin-NMR version 3.5. Dans le cas de notre système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, ce coefficient de diffusion D_{obs} , correspond alors à la moyenne des coefficients de diffusion D_1 et D_2 des deux populations d'agrégats de i-PMMA95, définie par l'équation suivante:

$$D_{obs} = x_1 D_1 + (1 - x_1) D_2 \quad (III-1)$$

où x_1 est la fraction du nombre d'agrégats de rayon R_{h1} de i-PMMA95. Cette relation permettant de quantifier les agrégats de rayon R_{h1} dans le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, a été établie par transposition à notre mélange ternaire d'une équation utilisée dans la littérature^{27, 169} pour le cas de systèmes agrégés tels que des micelles. En effet, dans les systèmes micellaires, la diffusion d'un surfactant est considérablement réduite lorsqu'il se trouve sous forme agrégée. Un processus d'association peut alors être mis en évidence par la mesure du coefficient d'autodiffusion qui résulte généralement d'une population moyenne de surfactants libres et micellisés. Le coefficient de diffusion D_{obs} correspond alors à la moyenne des coefficients de diffusion d'un composé présent sous forme agrégée et libre dans le système. Ainsi, dans le cas des systèmes i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, l'augmentation de la concentration de PEO-1000 conduit à une augmentation de la proportion x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} (**Figure III-4**).

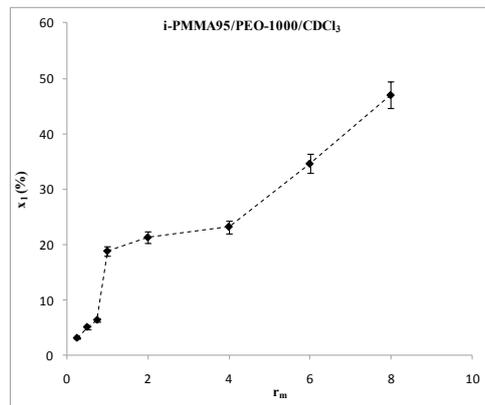


Figure III-4 : Fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ en fonction de r_m .

Remarquons par ailleurs que l'augmentation de x_1 s'effectue en trois étapes. Nous observons en effet, un saut à r_m égal à 1, correspondant également à la transition constatée pour la variation des rayons R_{h1} et R_{h2} (**Figure III-2b**). Au cours de la première étape, pour r_m inférieur à 1, la taille des agrégats de rayon R_{h1} augmente de manière significative jusqu'à atteindre un plateau à environ 6 nm. L'augmentation de la taille des agrégats de rayon R_{h1} et de la fraction x_1 indique que l'ajout de PEO-1000 dans le système favorise la croissance et la multiplication des agrégats de rayon R_{h1} . Ensuite, au cours des deux étapes suivantes, le rayon R_{h1} reste constant. En revanche, au cours de la deuxième étape, pour r_m compris entre 1 et 4, la fraction x_1 reste constante. Enfin, la troisième étape est caractérisée par une augmentation de cette fraction, pour r_m supérieur à 4. Une analyse de nos mélanges en solution à l'échelle moléculaire, nous permettra par la suite d'expliquer ces phénomènes observés au cours de ces différentes phases.

2.3. Conclusions

Cette étude préliminaire de diffusion par RMN des mélanges PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ $CDCl_3$, a permis de mettre en relief la formation de deux populations de PMMA, en fonction de la tacticité de celui-ci. Cette analyse démontre donc l'effet de la tacticité du PMMA sur les propriétés d'organisation de ces systèmes ternaires. En effet, en présence de PEO-1000, nous observons la formation de deux populations d'agrégats différenciées par leur taille R_{h1} et R_{h2} avec R_{h1} inférieur à R_{h2} , pour le système ternaire i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$. Des agrégats de rayon R_{h1} sont ainsi formés de PEO-1000 et de i-PMMA95, tandis que des agrégats de rayon R_{h2} sont essentiellement constitués de i-PMMA95. En corrélant les résultats obtenus par DLS et par RMN, nous avons conclu à trois étapes d'interaction entre le i-PMMA95 et le PEO-1000, dont seule la première a pu être décrite. Une caractérisation à l'échelle moléculaire de ce système nous permettrait donc d'accéder à des informations complémentaires sur la structuration de notre mélange et sur les phénomènes observés au cours de la deuxième et de la troisième étape.

3. Effet de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA/PEO-1000

Dans cette partie, nous allons analyser les données obtenues par spectroscopie infrarouge et RMN ^1H de nos systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl_3 . Cette étude nous permettra de déterminer la nature des interactions intermoléculaires entre les différents composés.

3.1. Mise en évidence d'effets intermoléculaires

Dans les mélanges en masse PMMA/PEO, les interactions spécifiques entre les atomes de carbone des groupements carbonyles du PMMA et les atomes d'oxygène du PEO ont été suggérées par spectroscopie vibrationnelle.⁸⁹ La déconvolution du mode de vibration des carbonyles du PMMA permet donc de mettre en évidence la fraction de groupements carbonyles en interaction $f_{\text{C=O}}^i$, définie dans le **Chapitre I (Equation I-13, cf. p.47)**. En effet, l'élongation des liaisons C=O se décompose en deux modes de vibration, à savoir l'absorption des groupements carbonyles libres et en interaction, respectivement à 1732 cm^{-1} et à 1714 cm^{-1} .⁷⁵ Nos résultats dans le chloroforme montrent que l'élongation des liaisons carbonyles des PMMA stéréoréguliers se décompose en deux modes de vibration à 1732 cm^{-1} et à 1720 cm^{-1} . La modification du mode de vibration des groupements C=O en interaction est probablement due aux interactions entre le PMMA et le chloroforme.

La fraction de groupements carbonyles en interaction $f_{\text{C=O}}^i$ des systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl_3 est présentée en fonction de r_m , sur les **Figures III-5a** et **III5b**. A r_m égal à 0, quand il n'y a pas de PEO-1000 dans les solutions, la fraction $f_{\text{C=O}}^i$ est égale à 0,38 dans les deux cas. Les deux stéréoisomères sont alors en interaction avec le solvant, CDCl_3 . Ainsi, en l'absence de PEO-1000, le taux d'interaction PMMA/ CDCl_3 est indépendant de la tacticité du polymère. Le chloroforme étant un bon solvant du PMMA, les différences de conformation entre les deux isomères n'influent pas sur la solvation du polymère. Cependant, l'évolution de la fraction $f_{\text{C=O}}^i$ diffère selon la tacticité du PMMA dès l'ajout de PEO-1000. En effet, après l'addition de PEO-1000, la fraction $f_{\text{C=O}}^i$ est plus importante pour le PMMA isotactique que pour le PMMA syndiotactique.

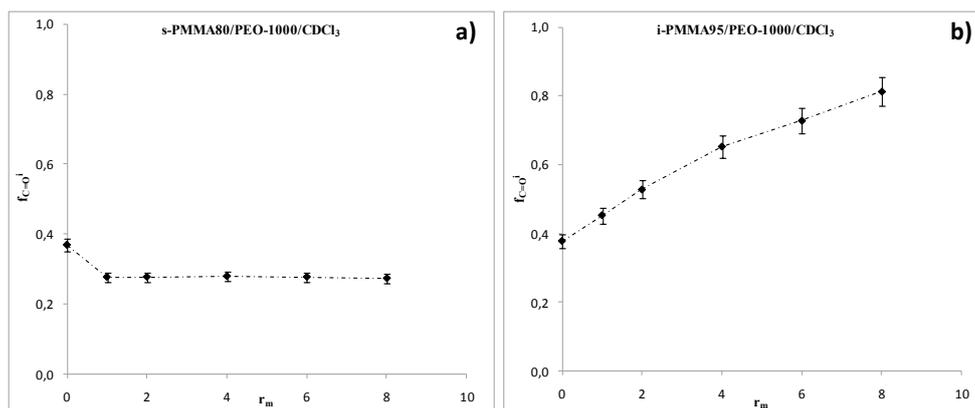


Figure III-5 : Fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge, du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b) en fonction de r_m pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/CDCl₃.

Pour le mélange s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃, la **Figure III-5a** montre que la fraction $f_{C=O}^i$ diminue dès l'ajout de PEO-1000 puis reste constante à 0,28. Cette diminution est en accord avec la baisse du rayon hydrodynamique R_h des macromolécules de s-PMMA80 observée par DLS (**Figure III-2a**). En effet, les chaînes de polymère étant plus repliées sur elles-mêmes, les possibilités d'interaction avec le CDCl₃ ou encore le PEO-1000 ne sont plus favorisées. Nous pouvons alors supposer que la présence de PEO-1000 dans la solution diminue la qualité du solvant vis-à-vis du s-PMMA80. Cette hypothèse conduit donc à la diminution des interactions entre le s-PMMA80 et le CDCl₃. Cependant, l'augmentation de la concentration de PEO-1000 n'a pas d'influence sur le système. *A contrario*, la flexibilité⁶⁷ ainsi que le caractère amphiphile¹⁷⁰ des chaînes de i-PMMA95 conduisent à des interactions entre les groupements carbonyles du i-PMMA95 et le PEO-1000. La **Figure III-5b** montre en effet, que la fraction $f_{C=O}^i$ augmente avec la concentration de PEO-1000. Ainsi nous supposons que les chaînes de i-PMMA95 ont une plus grande capacité d'expansion que les chaînes de s-PMMA80 en présence de PEO-1000. Contrairement à ce qui a été observé en masse⁸⁶, il n'y a pas d'interaction entre le PMMA syndiotactique et le PEO en solution dans le chloroforme. Cette fraction augmentant avec l'ajout de PEO-1000, nous supposons que la variation de la proportion de groupements C=O en interaction est due aux interactions i-PMMA95/PEO-1000. Nous ferons alors l'hypothèse par la suite, que les variations observées à partir des diverses analyses sont exclusivement dues interactions i-PMMA95/PEO-1000.

Cette analyse par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence l'effet de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA stéréorégulier/PEO-1000. Il faut néanmoins

noter que l'augmentation de la fraction $f_{C=O}^i$ pour le i-PMMA95 peut être également due aux interactions intermoléculaires i-PMMA95/i-PMMA95 au sein des agrégats. Cependant, la **Figure III-5b** montre que la fraction $f_{C=O}^i$ est proportionnelle à r_m bien que les agrégats soient présents dans le milieu dès l'ajout de PEO-1000. En effet, les analyses par DLS et de diffusion par RMN ne font pas état de macromolécules de i-PMMA95 libre en solution. Nous pouvons ainsi supposer que les variations de la fraction de groupements C=O du PMMA en interaction sont exclusivement dues aux interactions PMMA/PEO.

D'autre part, l'association entre le PEO-1000 et des segments spécifiques des chaînes de PMMA, peut être étudiée par spectroscopie RMN 1H . En effet, les interactions stéréospécifiques entre le PMMA et le PEO conduisent à une restriction de la mobilité des groupements du PMMA.¹⁷¹ La largeur à mi-hauteur des pics RMN 1H étant inversement proportionnelle au temps de relaxation transversal T_2 , la ligne RMN des segments concernés est si large qu'ils échappent à la détection. Les segments ainsi immobilisés ne contribuent plus au signal RMN.

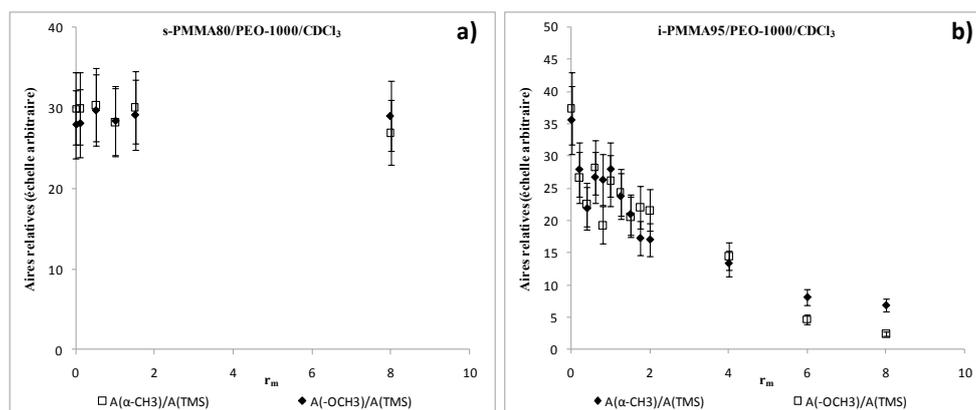


Figure III-6 : Aires relatives des pics représentatifs des groupements $\alpha\text{-CH}_3$ et -OCH_3 du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b), par rapport au TMS, pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl_3 en fonction de r_m .

La **Figure III-6b** montre que la somme des intensités des pics RMN 1H représentatifs des groupements α -méthyles, normalisée par l'intensité caractéristique du TMS, décroît en fonction de r_m , pour le mélange i-PMMA95/PEO-1000/ CDCl_3 . Il faut noter que l'aire du pic représentatif du TMS variant entre chaque échantillon, du fait de la volatilité du composé, nous considérerons par la suite que l'erreur sur les calculs utilisant cette valeur est d'environ 15%. En revanche, la somme de ces intensités relatives reste constante pour le système

ternaire s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ (**Figure III-6a**). Les mêmes évolutions sont également observées pour les ratios des pics représentatifs des groupements -OCH₃ des PMMA, avec le pic du TMS pris comme étalon interne. Ainsi, la relaxation de l'ensemble des protons des groupements latéraux du i-PMMA95 est perturbée par les interactions avec le PEO-1000. Le rapport entre l'intensité des pics des groupements α-CH₃ et -OCH₃ restant constant avec l'augmentation de r_m , ces résultats confirment les interactions entre le PEO-1000 et le i-PMMA95 en solution dans le chloroforme.

3.2. Localisation des interactions

La **Figure III-7** présente l'intensité relative des pics RMN ¹H des groupements α-méthyles représentatifs des triades isotactiques du i-PMMA95, en fonction de r_m .

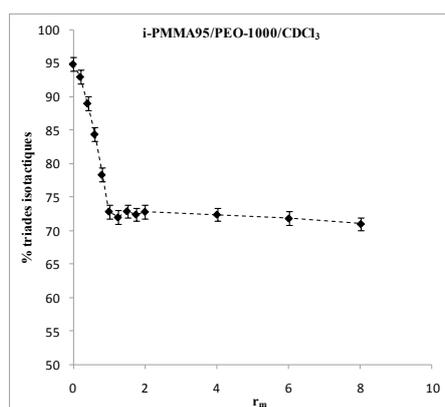


Figure III-7 : Pourcentage des triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α-CH₃ du PMMA par RMN ¹H, pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, en fonction de r_m .

Cette analyse permet encore une fois de distinguer la première étape d'interaction des deux suivantes en fonction de la concentration de PEO-1000: (1) une diminution relative de l'intensité du pic correspondant aux groupements α-méthyles des triades isotactiques du i-PMMA95 pour r_m inférieur à 1; et (2) un plateau pour r_m supérieur à 1. La tacticité du PMMA isotactique étant inchangée, la diminution du pourcentage des triades isotactiques induit une augmentation du pourcentage des triades syndiotactiques. Le pourcentage des triades atactiques reste alors constant. Cette diminution du pourcentage des triades isotactiques indique que le PEO-1000 interagit préférentiellement avec les séquences isotactiques du i-PMMA95. A r_m égal à 1, 71% des triades *mm* contribuent au signal RMN et ne sont donc

pas en interaction avec le PEO-1000. Au-delà de r_m égal à 1, le pourcentage des triades isotactiques restant constant, il n'y a donc plus d'interaction préférentielle entre le PEO-1000 et les séquences isotactiques du i-PMMA95. Cependant, la **Figure III-5b** montre que la fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction augmente au-delà de cette concentration de PEO-1000, pour le système i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$. Nous pouvons alors en conclure que pour r_m supérieur à 1, le PEO-1000 interagit de manière non stéréospécifique avec les chaînes de PMMA isotactique et qu'il n'y a plus de régiosélectivité d'interaction entre le PEO-1000 et le i-PMMA95.

3.3. Effet de la concentration du PEO-1000 sur les interactions intermoléculaires

Les analyses RMN établies précédemment sur le système i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$ ont permis de mettre en exergue un mécanisme d'interaction en trois étapes entre le i-PMMA95 et le PEO-1000. L'étude quantitative des spectres RMN 1H de ce système, nous permet d'établir l'effet de la concentration du PEO-1000 sur les interactions intermoléculaires entre les deux polymères. Afin de mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre le i-PMMA95 et le PEO-1000, nous avons évalué, à partir des pics RMN 1H des deux polymères, le rapport n_{OE}^{ad}/n_{MMA}^{ad} entre le nombre de motifs OE en interaction n_{OE}^{ad} et le nombre de motifs MMA en interaction n_{MMA}^{ad} , ainsi que la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA en interaction. Ces deux grandeurs sont alors respectivement présentées, en fonction de r_m , sur les **Figures III-8a** et **III-8b**.

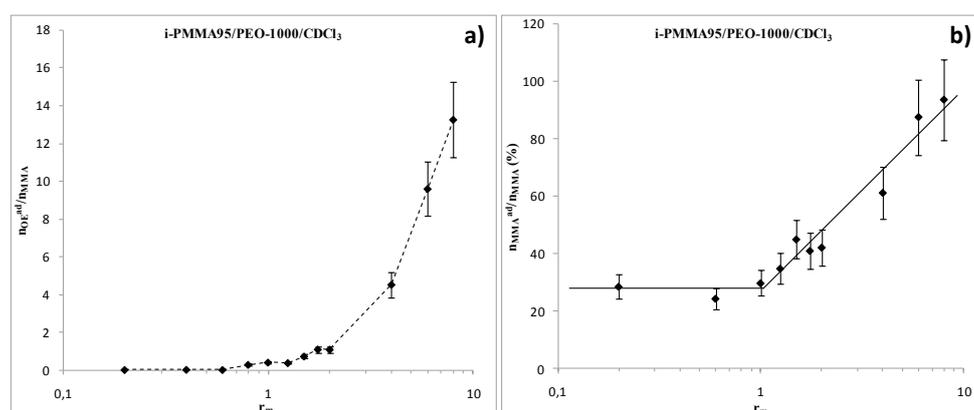


Figure III-8 : Rapport n_{OE}^{ad}/n_{MMA}^{ad} entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA (a) et proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbé (b), en fonction de r_m .

D'une part, le nombre de motifs OE adsorbés (n_{OE}^{ad}), permettant de calculer n_{OE}^{ad}/n_{MMA}^{ad} , ainsi que le nombre de motifs OE dans les solutions (n_{OE}) sont calculés comme suit :

$$n_{OE}^{ad} = n_{OE} * \left(\frac{\left(\frac{A_{PEO}}{A_{TMS}}\right)_{sans\ i-PMMA95} - \left(\frac{A_{PEO}}{A_{TMS}}\right)_{avec\ i-PMMA95}}{\left(\frac{A_{PEO}}{A_{TMS}}\right)_{sans\ i-PMMA95}} \right) \quad (III-2)$$

où A_{PEO}/A_{TMS} représente le rapport des aires des pics RMN 1H caractéristiques du PEO et du TMS, pour les systèmes avec et sans i-PMMA95 à concentration équivalente de PEO-1000.

$$n_{OE} = \frac{C_{PEO}}{M_{PEO}} * V_s * N_A * n_{motifs\ PEO} \quad (III-3)$$

où C_{PEO} et M_{PEO} sont respectivement la concentration massique et la masse molaire moyenne du PEO-1000, V_s le volume de la solution, N_A le nombre d'Avogadro et $n_{motifs\ PEO}$ le nombre de motifs respectivement par chaîne de PEO-1000.

D'autre part, le nombre de motifs MMA dans les solutions (n_{MMA}) ainsi que le nombre de motifs MMA adsorbés (n_{MMA}^{ad}) permettant d'obtenir les rapports n_{OE}^{ad}/n_{PMMA} et n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} , sont calculés comme suit :

$$n_{MMA} = \frac{C_{PMMA}}{M_{PMMA}} * V * N_A * n_{motifs\ PMMA} \quad (III-4)$$

où C_{PMMA} et M_{PMMA} sont respectivement la concentration massique (3g/L) et la masse molaire moyenne du i-PMMA95 et $n_{motifs\ PMMA}$ le nombre de motifs respectivement par chaîne de i-PMMA95.

$$n_{MMA}^{ad} = n_{MMA} * \left(\frac{\left(\frac{A_{OCH3}}{A_{TMS}}\right)_{rm=0} - \left(\frac{A_{OCH3}}{A_{TMS}}\right)_{rm}}{\left(\frac{A_{OCH3}}{A_{TMS}}\right)_{rm=0}} \right) \quad (III-5)$$

où A_{OCH3}/A_{TMS} représente le rapport des aires des pics RMN 1H caractéristique du TMS et des groupements $-OCH_3$ du i-PMMA95, pour les systèmes à r_m égal à 0 et à r_m .

3.3.a. Première étape : Interactions stéréospécifiques

La première étape d'interaction est caractérisée par des interactions stéréospécifiques entre le PEO-1000 et les séquences isotactiques du i-PMMA95 jusqu'à r_m égal à 1 (**Figure III-7**). De plus, les **Figures III-2b** et **III-4** montrent qu'au cours de cette étape, le rayon hydrodynamique R_{h1} ainsi que la fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} augmentent avec r_m sur cette gamme de concentration de PEO-1000. Nous pouvons ainsi en déduire que les interactions stéréospécifiques entre les deux polymères permettent la croissance ainsi que la multiplication des agrégats de rayon R_{h1} .

La **Figure III-8a** montre que la proportion de segments OE adsorbés augmente avec la concentration de PEO-1000 indiquant que l'adsorption du polymère dépend de sa concentration. Jusqu'à r_m égal à 1, la faible proportion de segments OE en interaction signifie qu'une faible fraction de PEO-1000 est en interaction avec les chaînes de i-PMMA95. En effet, rappelons que la totalité des macromolécules de PEO-1000 forme les agrégats de rayon R_{h1} et est de ce fait en interaction avec le i-PMMA95. Nous pouvons en effet remarquer sur la **Figure III-8b** que pour r_m inférieur à 1, la proportion de segments MMA en interaction est environ égale à 30%.

3.3.b. Deuxième étape : Interactions non stéréospécifiques

Pour r_m compris entre 1 et 4, l'augmentation de la concentration de PEO-1000 induit une adsorption non stéréospécifique sur les chaînes de i-PMMA95. Le rayon R_{h1} restant néanmoins constant (**Figure III-2b**), le rapport n_{OE}^{ad}/n_{MMA} entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA augmente jusqu'à être supérieur à 1 (**Figure III-8a**), indiquant que plusieurs segments OE sont en interaction avec un segment MMA. Nous observons alors une augmentation de la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés en fonction de r_m (**Figure III-8b**).

De plus, nous observons respectivement sur les **Figures III-2** et **III-4**, que les rayons R_{h1} et R_{h2} des agrégats ainsi que la fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} , sont constants à partir de r_m égal à 1. Nous supposons ainsi que l'ajout de PEO-1000 conduit à l'adsorption du polymère à la surface des agglomérats de rayon R_{h1} . En effet, ce procédé d'interaction modifie l'entropie de la solution donc la tension de surface des agrégats, ce qui permet la

stabilisation de leur taille. Nous observons en effet qu'au cours de cette étape, les rayons R_{h1} et R_{h2} sont constants.

3.3.c. Troisième étape : large excès de PEO-1000

Au cours de la troisième étape, pour r_m supérieur à 4, nous observons sur la **Figure III-8a**, une forte augmentation du nombre de motifs OE adsorbés par nombre de motifs MMA (n_{OE}^{ad}/n_{MMA}), qui est associé à l'augmentation de la fraction x_1 (**Figure III-4**). Nous pouvons ainsi penser que les agrégats de rayon R_{h1} étant saturés, les interactions se font entre le PEO-1000 ajouté et le i-PMMA95 constituant les agrégats de rayon R_{h2} pour former des agrégats de rayon R_{h1} . En effet, la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de MMA adsorbées augmente sur cette même gamme de concentration de PEO-1000 (**Figure III-8b**).

3.4. Conclusions

La mesure des coefficients de diffusion par RMN exposée précédemment, a permis de mettre en évidence des phénomènes d'agglomération non décrit dans la littérature. En effet, les analyses spectroscopiques ont révélé le lien entre la formation d'agrégats et les interactions spécifiques PMMA/PEO.

Jusqu'à r_m égal à 1, les interactions stéréospécifiques entre les deux polymères conduisent à une diminution de la proportion relative des séquences isotactiques libres du i-PMMA95 avec l'augmentation de la concentration de PEO-1000. Ainsi, le PEO-1000 est préférentiellement en interaction avec les triades isotactiques du i-PMMA95. Le pourcentage de séquences isotactiques décroît d'environ 20% puis reste constant. Au vu de ces résultats, nous pouvons alors proposer un mécanisme d'interaction entre le i-PMMA95 et le PEO-1000 permettant d'expliquer les phénomènes observés au cours de la première étape. Les interactions intermoléculaires sont préférentiellement stéréospécifiques entre le PMMA isotactique et le PEO-1000, pour r_m inférieur à 1. Ensuite, au cours de la deuxième étape, soit pour r_m compris entre 1 et 4, les interactions ont lieu sur l'ensemble de la chaîne de i-PMMA95. Plusieurs segments OE sont alors en interaction avec un segment MMA. Le PEO-1000 s'adsorbe alors à l'extérieur des agrégats de rayon R_{h1} . Enfin, la troisième étape est caractérisée par des valeurs de r_m supérieures à 4 et l'augmentation de la proportion x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} .

Selon la littérature⁷⁰, la chaîne principale du PMMA stéréorégulier en solution dans le chloroforme adopte une conformation **trans-trans**, conférant au PMMA isotactique une plus grande flexibilité conformationnelle que l'isomère syndiotactique. L'effet de la tacticité sur les interactions PMMA/PEO-1000 est du à cette différence de flexibilité. Nous allons donc à présent, étudier la conformation des polymères afin de décrire ce comportement d'agrégation.

4. Rôle de la conformation du PMMA et du PEO sur les interactions intermoléculaires

4.1. Interactions dipolaires et détermination de proximités spatiales inter- et intramoléculaires

Les interactions dipolaires correspondent aux interactions de proximités spatiales inter- ou intramoléculaires. L'expérience bidimensionnelle NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) offre un moyen simple de visualiser les interactions dipolaires (^1H - ^1H) inférieures à 5 Å en une seule expérience. L'utilisation de cette technique permet donc de mettre en évidence les interactions stéréospécifiques entre le PMMA isotactique et le PEO-1000 dans le chloroforme. En effet, les spectres NOESY ^1H - ^1H des systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-1000/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-1000/ CDCl_3 , sont respectivement présentés sur les **Figures III-9** et **III-10**, les spectres RMN ^1H des PMMA étant représentés en abscisse et en ordonnée. L'étude est restreinte à la zone 0-4 ppm afin de déterminer l'effet de la tacticité du PMMA sur les interactions avec le PEO-1000. Les spectres NOESY ^1H - ^1H permettent ainsi, de visualiser les différences majeures observées :

- Dans le cas du PMMA syndiotactique (**Figure III-9**), aucune corrélation n'est observée entre les protons du PEO-1000 à 3,65 ppm et les protons des groupements $-\text{CH}_2$ à 1,84 ppm et $\alpha\text{-CH}_3$ à 0,86 ppm du s-PMMA80, à r_m égal à 8. Notons que ce résultat est observé à toutes les valeurs de r_m étudiées. Cette analyse indique que les molécules de PEO-1000 ne sont pas spatialement proches des chaînes de PMMA syndiotactique. Ainsi, l'expérience NOESY ^1H - ^1H permet de confirmer l'absence d'interactions spécifiques entre le PEO-1000 et le s-PMMA80, sur la gamme de concentration de PEO-1000 étudiée.
- Dans le cas du PMMA isotactique (**Figures III-10a** et **III-10b**), un effet NOE est constaté entre les protons du PEO-1000 à 3,65 ppm et les protons des groupements

-CH₂ (quadruplet centré à 1,84 ppm) et des séquences isotactiques des groupements α-CH₃ du i-PMMA95 à 1,21 ppm. Ceci signifie que les protons du PEO-1000 sont spatialement proches des protons des groupements -CH₂ et α-CH₃ du i-PMMA95 (distance inférieure à 0,5 nm¹⁷²). Ces résultats illustrent l'existence des interactions entre le PEO-1000 et le PMMA isotactique.

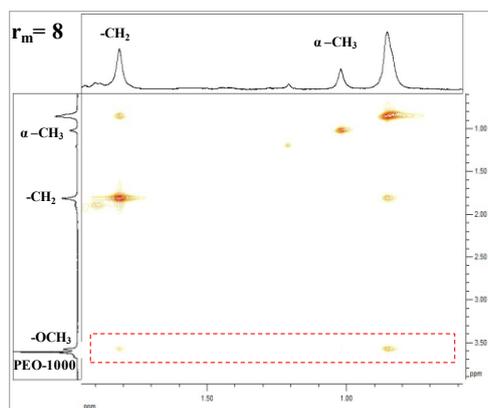


Figure III-9 : Spectre NOESY ¹H-¹H du mélange s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ à r_m=8.

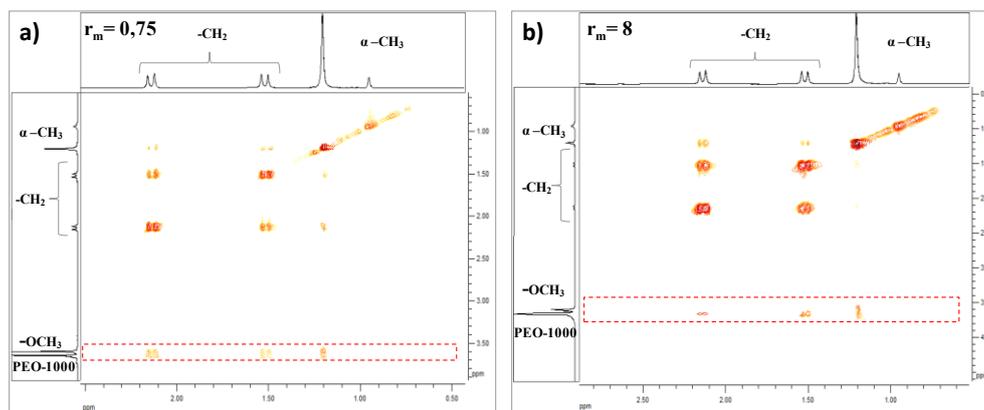


Figure III-10 : Spectres NOESY ¹H-¹H du mélange i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ à r_m=0,75 (a) et à r_m=8 (b).

L'utilisation de la séquence RMN NOESY permet également de mettre en évidence les interactions intramoléculaires entre les groupements du PMMA. En effet, les spectres NOESY ¹H-¹H des mélanges s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, respectivement représentés sur les **Figures III-9** et **III-10a**, révèlent la présence de corrélation entre les groupements -CH₂, -OCH₃ et α-CH₃ des PMMA. Dans le cas du PMMA isotactique, la **Figures III-10a** montre que l'effet NOE est présent entre les groupements -CH₂ et -OCH₃ à r_m égal à 0,75. Pour r_m égal à 8, lorsque le pourcentage de triades

isotactiques est au plateau à environ 72% (**Figure III-7**), la corrélation entre les groupements $-CH_2$ et $-OCH_3$ du PMMA disparaît (**Figure III-10b**). Notons que cet effet NOE disparaît sur les spectres NOESY $^1H-^1H$ du mélange i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$ à partir de r_m égal à 1. Par conséquent, l'augmentation de la concentration de PEO-1000 implique une réorganisation conformationnelle de la chaîne de i-PMMA95. Cette transition conformationnelle pourrait alors expliquer la distribution non stéréospécifique du PEO-1000 sur les chaînes de PMMA au-delà de r_m égal à 1.

4.2. Analyse conformationnelle des polymères en fonction des interactions stéréospécifiques

La spectroscopie infrarouge permet de mettre évidence les changements de conformation de la chaîne principale et des groupements latéraux des polymères. En particulier pour le PMMA, la région spectrale comprise entre 1050 et 1300 cm^{-1} se révèle être fortement dépendante de la tacticité du polymère. Le **Tableau I-1** du **Chapitre I** (cf. p.39) rassemble les attributions des modes de vibration des spectres infrarouges pour la chaîne principale ainsi que les groupements ester et méthoxy des PMMA stéréoréguliers. Pour le PMMA isotactique, le mode de vibration désigné ν_5 est positionné à 1147 cm^{-1} . D'après les attributions de Nagai⁶⁵, ce mode de vibration correspond à un arrangement *trans-trans* des atomes de carbone de la chaîne principale du PMMA. Tretinnikov⁶⁸ montre par la suite que le mode de vibration ν_5 est une superposition de deux modes de vibration d'absorbance différente. Les faibles absorbances correspondent à la conformation *trans-trans* (notée par la suite *tt*) de la chaîne principale du PMMA, et les hautes absorbances à la conformation *trans-gauche* (notée par la suite *tg*). Cependant, Painter et Huang⁷² ont récemment montré que pour les PMMA syndiotactique et atactique, les changements d'intensité observés en fonction de la température, étaient non seulement dus aux différences d'énergie conformationnelle, mais également à un effet de relaxation. Les auteurs⁷² démontrent également qu'une large contribution des groupements méthoxy du PMMA au mode de vibration ν_5 , s'additionne à la conformation de la chaîne principale. Cette affirmation est en accord avec les conclusions de Schultz *et al.*¹⁷³, qui suggèrent des mouvements coopératifs entre la chaîne principale et les groupements latéraux du PMMA isotactique.

Travaillant à température constante, nous supposons que les effets de relaxation n'affectent pas de manière significative, l'intensité et la largeur des modes de vibration des spectres des

PMMA de notre étude. L'intensité relative du mode de vibration ν_5 ne correspond alors qu'à la conformation de la chaîne principale du PMMA.

Dans le cadre de notre étude, l'intensité du mode de vibration ν_5 normalisée avec l'intensité du mode de vibration de référence, est respectivement représentée en fonction de r_m sur les **Figures III-11a** et **III-11b**, pour le s-PMMA80 et le i-PMMA95. Le mode de vibration de référence, respectivement pour le PMMA isotactique et le PMMA syndiotactique, à 2953 cm^{-1} et 2952 cm^{-1} est représentatif de l'étirement des liaisons C-H.¹⁷⁴ Ce mode de vibration est désigné comme référence car son intensité est indépendante des changements de conformation du polymère.

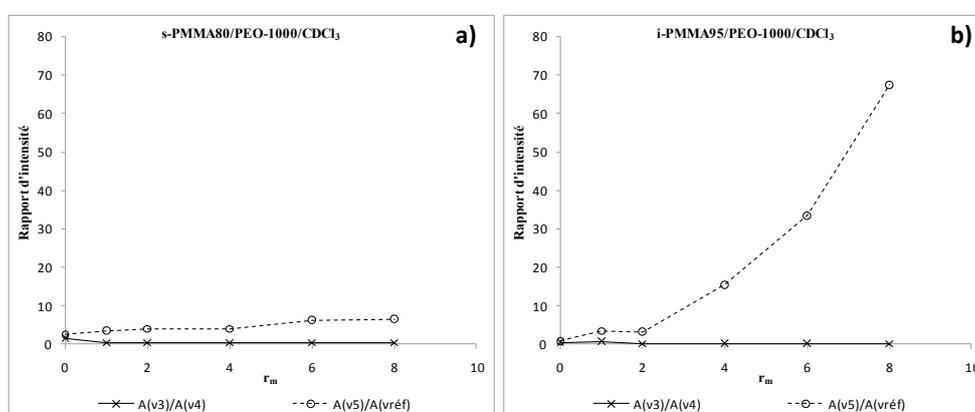


Figure III-11 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du s-PMMA80 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-1000/CDCl₃, en fonction de r_m .

La **Figure III-11b** montre que l'intensité normalisée $A_{\nu_5}/A_{réf}$, varie en deux étapes en fonction de la concentration de PEO-1000. Le rapport $A_{\nu_5}/A_{réf}$ reste constant jusqu'à r_m égal à 1 et au-delà, la proportion de conformation **tg** de la chaîne principale du i-PMMA95 augmente. Notons que la reconformation du PMMA se fait à r_m égal à 1, ce qui correspond à la transition observée entre la première et la deuxième étape d'interaction. Dans la littérature, ces changements de conformation des PMMA isotactique et syndiotactique, sont expliqués en termes de différence d'énergie **tt-tg** ou encore d'énergie conformationnelle de van't Hoff ΔE_{tt-tg} , reliant l'absorption des modes de vibration ν_5 et $\nu_{réf}$ à la température. En effet, Tretinnikov et Otha⁶⁸ étudient les effets de la température sur la structure et la conformation des macromolécules de PMMA. Les auteurs montrent que la différence d'énergie libre ΔE_{tt-tg} est plus importante pour le PMMA syndiotactique. Ils confirment alors les résultats

de Vacatello et Flory⁶², et Sundararajan⁶³, qui démontrent par des calculs théoriques, que le PMMA isotactique possède une aptitude plus grande à changer de conformation. En d'autres termes, les restrictions conformationnelles imposées par la chaîne principale du PMMA sont plus prononcées pour le polymère syndiotactique que pour le polymère isotactique. Cette limitation est due aux fortes interactions intramoléculaires entre les groupements latéraux du PMMA syndiotactique.¹⁷³ L'utilisation de la méthode RMN NOESY ¹H-¹H pour notre étude, corrobore cette supposition et montre une corrélation entre les groupements -CH₂, -OCH₃ et α-CH₃ du s-PMMA80 sur toute la gamme de concentration de PEO-1000 étudiée (**Figure III-8**). Les restrictions de flexibilité conformationnelle de la chaîne principale du PMMA syndiotactique ne favorise donc pas les interactions intermoléculaires avec le PEO-1000.

A contrario, la conformation **tg** de la chaîne principale du PMMA isotactique est gouvernée par une proportion moins importante d'interactions intramoléculaires.¹⁷³ Les groupements latéraux de l'isomère isotactique sont alors plus accessibles pour un polymère de petite masse molaire. Cette interprétation est en accord avec les interactions spécifiques observées entre le i-PMMA95 et le PEO-1000 sur toute la gamme de concentration de PEO-1000 étudiée (**Figure III-6b**). Nous pouvons donc en conclure que les interactions entre le PMMA et le PEO sont essentiellement gouvernées par des différences d'énergie de conformation entre les deux stéréoisomères. En effet, au-delà de r_m égal à 1, le PEO-1000 contraint la chaîne principale du i-PMMA95 à adopter une conformation **tg**, ce qu'il ne parvient pas à faire avec l'isomère syndiotactique (**Figures III-11a** et **III-11b**). Notons que d'après ces mêmes résultats, la reconformation du PMMA concerne essentiellement des changements au niveau de la chaîne principale du polymère. Nous pouvons remarquer que le rapport A_{ν_3}/A_{ν_4} représentatif de la conformation des groupements ester, est indépendant de la concentration de PEO-1000 sur la gamme étudiée. Rappelons en effet que le mode de vibration à 1248 cm⁻¹ du PEO étant confondu avec le mode de vibration ν_2 du PMMA, le rapport A_{ν_1}/A_{ν_2} représentatif de la conformation des groupements méthoxy n'a pu être étudié.

D'autre part, le rapport d'intensité des modes de vibration à 1325 et 1350 cm⁻¹, respectivement représentatives des conformations **trans planaire** et **hélicoïdale** du PEO-1000, est représenté en fonction de r_m sur les **Figures III-12a** pour le système s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ et **III-12b** pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃. Les résultats relatifs au PEO-1000 seul en solution dans le CDCl₃, sont présentés à titre comparatif. Dans le cas du système contenant du s-PMMA80 (**Figure III-12a**), la présence de l'isomère syndiotactique induit une proportion plus importante de conformation **hélicoïdale** pour le

PEO-1000. Cette différence conformationnelle montre que la présence de s-PMMA80 a un effet sur le PEO-1000, tout comme ce dernier influe sur le rayon hydrodynamique des macromolécules de s-PMMA80 (**Figure III-2a**). En effet, nous pouvons supposer que le mélange des deux polymères influe sur la qualité du solvant vis-à-vis de ceux-ci. Dans le cas de l'isomère isotactique (**Figure III-12b**), nous observons une évolution de la conformation de PEO-1000 en deux étapes. Jusqu'à r_m égal à 1, la conformation du PEO-1000 est majoritairement hélicoïdale. Ensuite, une transition conformationnelle caractérisée par l'augmentation de la proportion de conformation *trans planaire* est constatée.

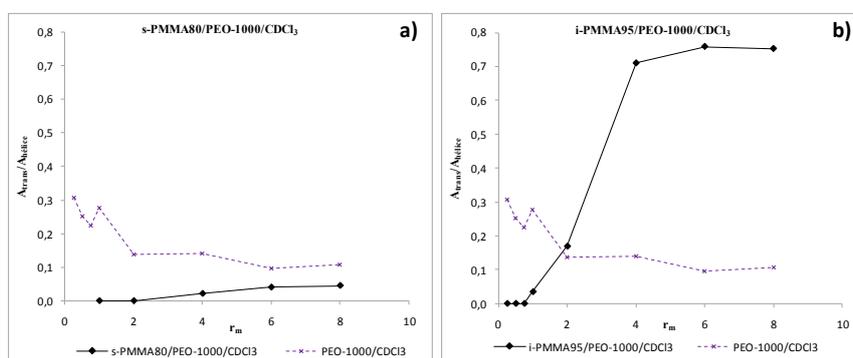


Figure III-12 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-1000 dans les systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ (a) et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ (b) en fonction de r_m .

Par conséquent, les interactions entre le i-PMMA95 et le PEO-1000 favorisées par la flexibilité conformationnelle, induisent un réarrangement structural des deux polymères. L'adsorption du PEO-1000 sur les chaînes du PMMA isotactique peut alors être décrite en trois étapes :

(1) Au cours de la première étape, l'ajout de PEO-1000 dans la solution de i-PMMA95 induit des interactions stéréospécifiques entre les séquences isotactiques du i-PMMA95 et le PEO-1000, jusqu'à atteindre 71% de triades isotactiques libres. L'explication la plus probable de la conformation *hélicoïdale* du PEO-1000 pour r_m inférieur à 1, repose sur une solvation plus ou moins forte qui se traduit par un déplacement du solvant plus aisé pour le PMMA isotactique que pour l'isomère syndiotactique. En effet, la mobilité plus élevée des groupements latéraux¹⁷³ confère au PMMA isotactique cette caractéristique. De plus, la longueur de persistance élevée des séquences isotactiques, déterminée par simulation¹⁷⁵, est un argument fort permettant d'expliquer la reconformation *hélicoïdale* des chaînes de

PEO-1000^{150, 176} au cours des interactions avec les segments de solvation moins forte du i-PMMA95¹⁷⁷. Nous pouvons ainsi supposer que les énergies d'interaction sont minimales entre les segments de solvation moins forte du i-PMMA95 et le PEO-1000. Ainsi, pour r_m inférieur à 1, la régularité élevée des chaînes de PMMA conduit à des interactions stéréospécifiques entre les séquences isotactiques du i-PMMA95 et le PEO-1000.

(2) Au cours de la seconde étape, pour r_m compris entre 1 et 4, les segments de solvation moins forte du i-PMMA95 ne sont plus disponibles. Les interactions i-PMMA95/PEO-1000 nécessitent alors plus d'énergie pour que le PEO-1000 s'adsorbe sur des segments du i-PMMA95. Cependant, un changement de conformation d'une structure *hélicoïdale* à une structure désordonnée est décrit dans la littérature lorsque le PEO est en mélange en masse^{178, 179}, ou encore lorsque celui-ci est dissous dans un solvant¹⁸⁰. Outre cela, Zerbi *et al.*⁴³ ont montré que les interactions entre les zones irrégulières du PMMA et les PEO permettent un réarrangement *trans planaire* du polymère. Ainsi, nous supposons que la masse molaire de PEO-1000 est trop importante par rapport à la longueur des segments de solvation moins forte du i-PMMA95. L'ajout de PEO-1000 induit une forte augmentation de la proportion de conformation *trans planaire* des chaînes de PEO-1000 et favorise les interactions intermoléculaires ainsi qu'une reconformation *tg* de la chaîne principale du i-PMMA95. Par conséquent, les faibles interactions intramoléculaires ainsi que la flexibilité conformationnelle des chaînes de i-PMMA95 permet des interactions avec le PEO-1000, favorisées par une reconformation des polymères. L'adsorption du PEO-1000 contraint donc la chaîne de i-PMMA95 à adopter une conformation *tg*. Contrairement au PMMA syndiotactique, cette conformation induit moins d'interactions intramoléculaires.¹⁷³ Les groupements latéraux du i-PMMA95 sont alors plus accessibles par le PEO-1000 de plus petite masse molaire. Ainsi, cette interprétation corrobore les interactions spécifiques observées entre le i-PMMA95 et le PEO-1000.

(3) Au cours de la troisième étape, pour r_m supérieur à 4, la conformation fortement *trans planaire* du PEO-1000 favorise les interactions i-PMMA95/PEO-1000, induisant une augmentation de la fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} (*Figure III-4*).

En résumé, l'analyse conformationnelle du i-PMMA95 et du PEO-1000 a permis de mettre en évidence l'influence de la conformation des polymère sur la stéréospécificité d'interaction.

Ainsi, la flexibilité conformationnelle du PMMA isotactique induit une reconformation des chaînes de PEO-1000 favorisant la stéréospécificité d'adsorption. L'effet de la tacticité du PMMA se traduit alors par des différences de flexibilité et de force de solvation des polymères.

4.3. Effet de la température sur les interactions spécifiques

4.3.a. Transition conformationnelle et stéréospécificité d'interaction

Comme nous l'avons démontré dans les paragraphes précédents, la flexibilité conformationnelle des PMMA stéréoréguliers est le facteur influant sur les interactions stéréospécifiques avec le PEO-1000. Ainsi, nous supposons que la flexibilité importante et la faible solvation des chaînes de i-PMMA95 favorisent les interactions i-PMMA95/PEO-1000. Cependant, le PMMA isotactique en solution dans le chloroforme subit une transition conformationnelle à environ 27-30°C.⁷⁰ Une étude en température a donc été réalisée sur les systèmes ternaires i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃. La **Figure III-13** montre le pourcentage des triades isotactiques du i-PMMA95, calculé à partir des pics représentatifs des groupements α -CH₃ du PMMA par RMN ¹H, à r_m égal à 8 en fonction de la température.

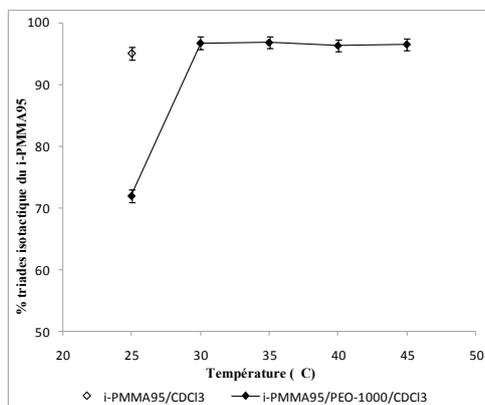


Figure III-13 : Pourcentage de triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α -CH₃ du PMMA par RMN ¹H, avec PEO-1000 à $r_m=8$ en fonction de la température.

Nous pouvons observer qu'à partir de 30°C, les interactions stéréospécifiques entre les séquences isotactiques du i-PMMA95 et le PEO-1000 disparaissent. En effet, au-delà de cette température, la proportion de séquences isotactiques libres est inchangée par rapport au

pourcentage initial 95%. Ainsi, la transition conformationnelle induit par l'augmentation de la température, ne favorise plus les interactions i-PMMA95/PEO-1000.

De plus, le spectre RMN NOESY 2D (^1H) à 40°C, de la solution i-PMMA95/ CDCl_3 à 3g/L (**Figures III-14a**) ne présente pas de corrélation entre les groupements $-\text{CH}_2$ de la chaîne principale et les fonctions méthoxy des groupements latéraux. Ces résultats indiquent une reconformation des chaînes de i-PMMA95 au-delà de la transition conformationnelle. Par conséquent, l'augmentation de la proportion de conformation *trans-gauche* implique une meilleure solvation des macromolécules de PMMA isotactique⁷⁰, défavorisant les interactions avec le PEO-1000. De plus, nous remarquons d'après la **Figure III-14b**, qu'aucun effet NOE n'est constaté entre les protons du PEO-1000 et les protons des groupements du i-PMMA95. Cette analyse indique donc que les deux polymères ne sont pas spatialement proches, ce qui corrobore l'ensemble des interprétations déduites de la RMN ^1H . Nous n'observons pas d'interactions spécifiques entre le PEO-1000 et le i-PMMA95 à 40°C.

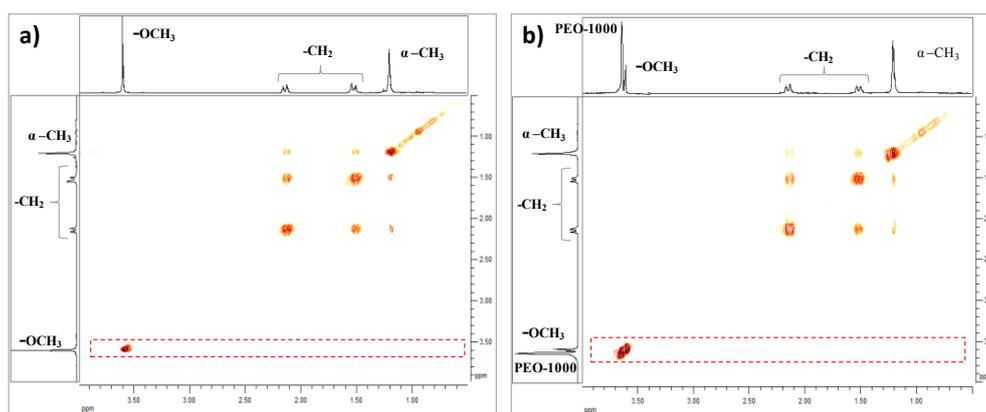


Figure III-14 : Spectres RMN NOESY 2D (^1H) des mélanges i-PMMA95/ CDCl_3 à 3g/L (a) et i-PMMA95/PEO-1000/ CDCl_3 à $r_m=8$ (b) à 40°C.

4.3.b. Réversibilité en température des interactions stéréospécifiques

Après chauffage à 40°C, nous avons ramené les échantillons de i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ à une température de 25°C, afin de vérifier la réversibilité de la conformation des chaînes de PMMA isotactique. La **Figure III-15** présente donc les pourcentages des triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α -CH₃ du PMMA par RMN ¹H, avec et sans chauffage à 40°C, en fonction de r_m .

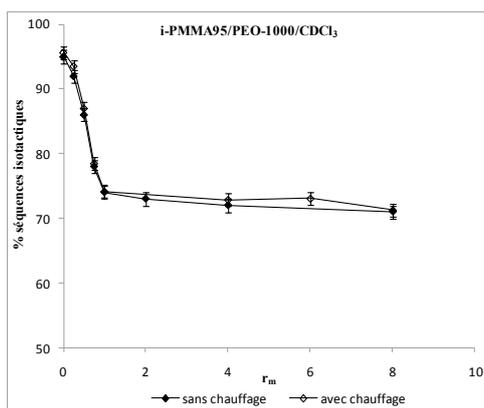


Figure III-15 : Pourcentage de triades isotactiques du i-PMMA95, calculés à partir des pics représentatifs des groupements α -CH₃ du PMMA par RMN ¹H, avec et sans chauffage à 40°C, en fonction de r_m .

Nous remarquons que les mêmes tendances sont obtenues avec et sans chauffage à 40°C. Ces résultats indiquent donc qu'après chauffage, le refroidissement à 25°C permet au PMMA isotactique de retrouver une conformation privilégiée pour les interactions i-PMMA95/PEO-1000. La **Figure III-16** montre également la présence de deux populations d'agrégats différenciées par leur taille R_{h1} et R_{h2} , avec R_{h1} inférieur à R_{h2} . Nous pouvons remarquer que nous retrouvons le même mécanisme d'agglomération avec et sans chauffage. En effet, le rayon R_{h1} augmente de $(2,8 \pm 0,7)$ nm à $(5,8 \pm 0,2)$ nm, puis atteint un plateau à r_m égal à 1, et le rayon R_{h2} est de (71 ± 11) nm jusqu'à r_m égal à 1 puis diminue à (43 ± 5) nm.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet de la température sur les interactions spécifiques entre le i-PMMA95 et le PEO-1000. Nous avons en effet montré qu'à partir de 30°C, la chaîne principale du i-PMMA95 adopte une conformation *trans-gauche* ce qui induit une meilleure solvation des macromolécules de PMMA. Les segments du PMMA de solvation moins forte étant moins accessibles par le PEO de plus petite masse molaire, les interactions entre le i-PMMA95 et le PEO-1000 ne peuvent donc pas se faire. Cependant, en

ramenant les échantillons chauffés à une température de 25°C, le i-PMMA95 retrouve une conformation permettant les interactions stéréospécifiques avec le PEO-1000.

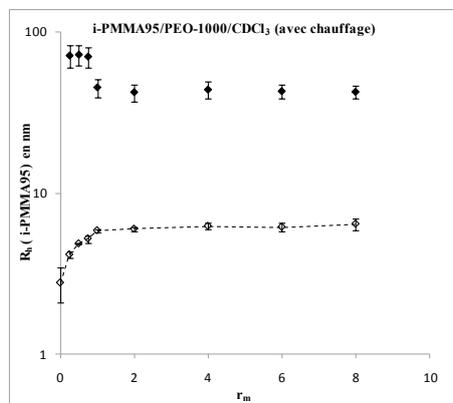


Figure III-16 : Rayon hydrodynamique mesuré par DLS du i-PMMA95 pour le système i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ avec chauffage, en fonction de r_m .

4.4. Conclusions

L'étude détaillée des spectres NOESY ¹H-¹H et infrarouges des systèmes s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃ et i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, a permis la mise en place d'une démarche efficace pour l'analyse conformationnelle des polymères. Nous avons en effet pu établir une corrélation entre les interactions i-PMMA95/PEO-1000 et la conformation des polymères en fonction de la concentration de PEO-1000. Nous retrouvons encore une fois, une évolution de la conformation locale en trois étapes.

Au cours de la première étape, la solvataion du PMMA influe sur les interactions stéréospécifiques entre le polymère et le PEO-1000. Le PEO-1000 adopte alors préférentiellement une conformation **hélicoïdale** permettant des interactions stéréospécifiques entre les segments non solvatés du i-PMMA95 et le PEO-1000. La seconde étape est marquée par une augmentation de la proportion de conformation **tg** de la chaîne principale du PMMA isotactique, due aux interactions non stéréospécifiques entre le i-PMMA95 et le PEO-1000. De plus, le PEO-1000 adopte une conformation **trans planaire**.

Ainsi ces analyses par spectroscopie infrarouge et RMN permettent d'établir une corrélation entre la formation des agrégats et les interactions intermoléculaires i-PMMA95/PEO-1000.

6. Conclusions du Chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la tacticité du PMMA sur la structure des mélanges PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl_3 . D'évidentes interactions préférentielles entre les séquences isotactiques du i-PMMA95 et le PEO-1000 ont alors été mises en exergue par spectroscopie RMN ^1H . La flexibilité ainsi que le caractère amphiphile du PMMA isotactique favorise l'adsorption du PEO-1000. En effet, le pourcentage relatif des triades isotactiques du PMMA diminue fortement avec l'ajout de PEO-1000. Il décroît alors d'environ 20% avant de rester constant. Au vu de ces résultats, nous avons donc proposé un modèle d'interaction en trois étapes entre le PMMA isotactique et le PEO-1000.

Au cours de la première étape, les interactions stéréospécifiques entre les deux polymères conduisent à une diminution du pourcentage de triades *mm* proportionnellement à la concentration de PEO-1000, induisant une augmentation du pourcentage de triades *rr*. Ainsi, le PEO-1000 interagit préférentiellement avec les séquences isotactiques du i-PMMA95. La forte proportion de conformation *tt* de la chaîne principale du i-PMMA95 ainsi que la structure essentiellement *hélicoïdale* du PEO-1000, favorisent ces interactions entre le PMMA et des segments de PEO-1000. Ces dernières conduisent alors à l'accroissement et la multiplication des agrégats de rayon R_{h1} . La deuxième étape correspond à une augmentation du pourcentage de conformation *tg* de la chaîne principale du PMMA isotactique, conduisant à des interactions non stéréospécifiques avec le PEO-1000. En effet, les interactions entre les deux polymères ne sont plus régiosélectives. Le PEO-1000 adopte alors une conformation *trans planaire* pour favoriser les interactions avec le i-PMMA95 à la surface des agrégats de rayon R_{h1} , ce qui permet la stabilisation de la taille des agrégats de rayons R_{h1} et R_{h2} . Enfin la troisième étape est caractérisée par l'augmentation de la fraction x_1 , indiquant l'augmentation de la proportion d'agrégats de rayon R_{h1} .

Cette analyse des systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO-1000/solvant a permis de mettre en évidence l'influence de la tacticité du PMMA sur la structure des mélanges induite par des interactions entre les polymères. Nous avons en effet pu démontrer que la configuration du PMMA induit une flexibilité différente ainsi qu'une force de solvation des macromolécules inégale. La stéréospécificité d'interaction entre le i-PMMA95 et le PEO-1000 est ainsi due à une meilleure accessibilité, du fait de la proportion élevée de

segments non solvatés, ainsi qu'à une conformation privilégiée des chaînes de polymères. Par la suite, les interactions stéréospécifiques initiales modifient la solvation des macromolécules de i-PMMA95, induisant une reconformation de la chaîne principale. La flexibilité conformationnelle du PMMA isotactique permet au PEO-1000 de s'adsorber sur les segments solvatés du i-PMMA95.

Chapitre IV :
Influence de la masse molaire du PEO
sur les interactions PMMA/PEO

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de confronter le mécanisme d'interaction proposé dans le **Chapitre III** à l'effet de la masse molaire du PEO ainsi qu'à l'organisation conformationnelle induite par la tacticité du PMMA. Nous observerons d'une part, si la masse molaire du PEO ainsi que la longueur des séquences mm du PMMA isotactique influent sur les interactions PMMA/PEO, et d'autre part, si la conformation des polymères est un facteur prépondérant permettant des interactions en plusieurs étapes. Nous présentons ainsi une analyse quantitative de l'adsorption du PEO sur les segments du PMMA.

Nous déclinons notre étude selon les deux paramètres suivants :

- La longueur des séquences isotactiques
- La longueur des chaînes de PEO

Par conséquent, nous introduisons dans ce chapitre, trois polymères qui nous conduisent à l'étude de 7 nouveaux systèmes ternaires PMMA/PEO/ CDCl_3 : le i-PMMA72 composé de 72% de séquences isotactiques ainsi que le PEO-400 et le PEO-200, de masses molaires respectives 400 et 200 g/mol.

Notons que dans ce chapitre, les calculs du rapport entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA n_{OE}^{ad}/n_{MMA} ainsi que de la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés sont identiques à ceux détaillés dans le **Chapitre III** p.92.

2. Diffusion du PEO dans CDCl₃

Dans un premier temps, le PEO de différentes masses molaires, 200, 400 et 1000 g/mol, a été étudié en solution, à des concentrations variant de 1,3 g/L ($r_m=1$) à 10,6 g/L ($r_m=8$) dans le chloroforme deutéré. Notons que dans les systèmes ternaires PMMA/PEO/CDCl₃, le volume du PMMA occupé, à une concentration C_{PMMA} de 3g/L, est négligeable devant le volume total des solutions. Les concentrations de PEO dans les mélanges PEO/CDCl₃ peuvent donc être assimilées aux valeurs de r_m définies dans le **Chapitre II (Equation II-1)**, cf. p.62). En effet, si nous prenons l'exemple du i-PMMA95 à 3 g/L dans le chloroforme, le volume V_{PMMA} occupé par les molécules de i-PMMA95 est défini par l'**Equation IV-1**. Notons que pour ce calcul, chaque molécule de i-PMMA95 est assimilée à une sphère dure dont le rayon R_h est 2,8 nm.

$$V_{PMMA} = \frac{4}{3}\pi R_h^3 * n_{PMMA} \quad (IV-1)$$

où n_{PMMA} est le nombre de molécules de i-PMMA qui est calculé de la manière suivante :

$$n_{PMMA} = \frac{C_{PMMA}}{Mn(PMMA)} * V_s * N_A \quad (IV-2)$$

où $Mn(PMMA)$ est la masse molaire moyenne en nombre du i-PMMA95, 32 900 g/mol. V_s est le volume de la solution, 2 mL, et N_A le nombre d'Avogadro. L'application numérique nous conduit à un volume V_{PMMA} égal à 10^{-5} mL, négligeable par rapport au volume V_s de la solution.

La **Figure IV-1** montre les coefficients de diffusion des PEO-200, PEO-400 et PEO-1000 dans le CDCl₃ en fonction de la concentration de PEO. Cette analyse est en accord avec les conclusions de Callaghan *et al.*³¹ puisqu'elle permet d'affirmer qu'en solution diluée, le coefficient de diffusion du PEO est indépendant de la concentration. D'autre part, ces résultats mettent en évidence l'effet de la masse molaire du PEO sur son coefficient d'autodiffusion. Nous remarquons en effet, que la diminution de la taille des chaînes de PEO entraîne une augmentation du coefficient diffusion. Ainsi lorsque la concentration est inférieure à la concentration de recouvrement, le coefficient d'autodiffusion du PEO dans le CDCl₃, $D_{PEO\ seul}$, est uniquement dépendant de la masse molaire du polymère.

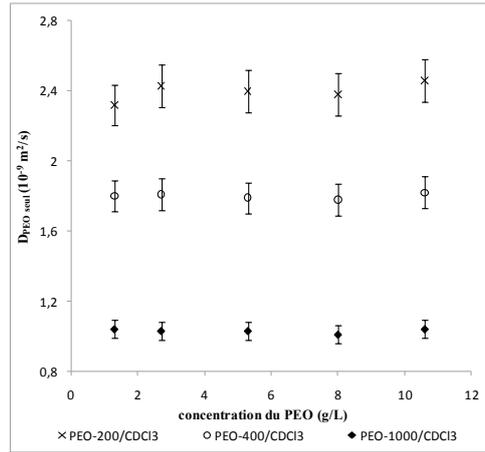


Figure IV-1 : Coefficients de diffusion $D_{PEO\ seul}$ des PEO-200, PEO-400 et PEO-1000 dans $CDCl_3$ en fonction de la concentration de PEO en g/L.

Afin d'analyser la dépendance de la masse molaire de PEO en terme de loi d'échelle, les coefficients de diffusion du PEO à 10,6 g/L ($r_m=8$), sont donnés dans un repère log-log sur la **Figure IV-2**.

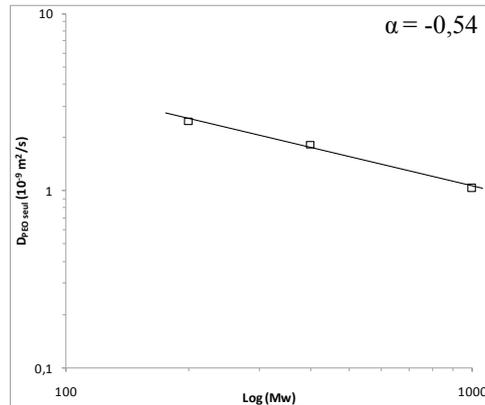


Figure VI-2 : Coefficients de diffusion $D_{PEO\ seul}$ du PEO dans $CDCl_3$ en fonction de la masse molaire de PEO à 10,5 g/L ($r_m=8$).

Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion du PEO, $D_{PEO\ seul}$, est proportionnel à la masse molaire du polymère. En effet, la relation entre le coefficient de diffusion $D_{PEO\ seul}$ et la masse molaire M_w du PEO suit la loi empirique suivante :

$$D_{PEO\ seul} \propto M_w^{-\alpha}$$

$$\log(D_{PEO\ seul}) \propto -\alpha * \log(M_w) \quad (IV-3)$$

Cette équation est obtenue en considérant l'autodiffusion du PEO en solution diluée. En effet, en solution diluée, le mouvement Brownien d'un polymère peut être décrit par le modèle de Rouse. Selon ce modèle, l'exposant α de l'*Equation IV-3* est égal à 1,0 dans le cas idéal. Cependant, α est expérimentalement compris entre 0,6 et 0,7 si le polymère est dans un bon solvant.³² Cette différence entre le modèle de Rouse et les valeurs expérimentales est due aux interactions hydrodynamiques entre le polymère et le solvant. En effet, ces interactions ne sont pas prises en compte dans le modèle de Rouse. D'après les résultats expérimentaux obtenus, dans le cas du PEO dans le chloroforme, la relation entre le coefficient de diffusion et la masse molaire suit la loi suivante :

$$D_{PEO\ seul} \propto M_w^{-0,54} \quad (IV-4)$$

D'après la littérature¹⁸¹, la valeur expérimentale de α est (-0,5885). Les coefficients de diffusion du PEO seul en solution étant définis, nous avons par la suite, étudié l'effet de l'ajout du PEO de différentes masses molaires dans des mélanges ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/CDCl₃.

3. Corrélation avec la longueur des séquences isotactiques : PEO-1000

Dans ce paragraphe, les résultats relatifs au système i-PMMA72/PEO-1000/CDCl₃ sont présentés afin d'établir une corrélation entre les interactions i-PMMA/PEO-1000 et le pourcentage d'isotacticité. Nous allons en effet montrer si comme pour le mélange i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, l'ajout de PEO-1000 induit la formation d'agrégats dans les solutions i-PMMA72/PEO-1000 ou encore des interactions entre les deux polymères.

3.1. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée

La *Figure VI-3* présente le spectre RMN DOSY ¹H du mélange ternaire i-PMMA72/PEO-1000/CDCl₃ à r_m égal à 8. Ce spectre 2D montre différents signaux observés à des coefficients de diffusion distincts et correspondant d'une part au i-PMMA72, et d'autre part au PEO-1000 ainsi qu'au CHCl₃. Il faut noter que ce spectre obtenu à une valeur de r_m , est tout à fait représentatif des spectres obtenus sur la gamme de concentration de PEO-1000

étudiée, et permet d'illustrer les résultats de diffusion regroupés dans le **Tableau IV-1** pour toutes les valeurs de r_m .

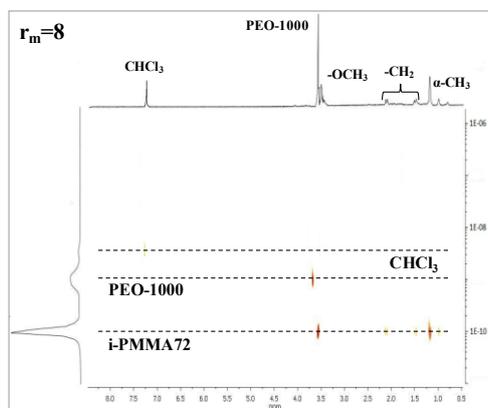


Figure IV-3 : Spectre RMN DOSY 1H du mélange ternaire *i*-PMMA72/PEO-1000/ $CDCl_3$ à $r_m=8$.

r_m	D_{CHCl_3} ($10^{-9} m^2/s$)	$D_{PEO-1000}$ ($10^{-9} m^2/s$)	$D_{i-PMMA72}$ ($10^{-11} m^2/s$)
0	$3,3 \pm 0,2$	-	$10,0 \pm 0,5$
1	$3,4 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$9,7 \pm 0,5$
2	$3,6 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$10,4 \pm 0,5$
4	$3,3 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,06$	$10,3 \pm 0,5$
6	$3,8 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,06$	$9,8 \pm 0,5$
8	$3,0 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$10,1 \pm 0,5$

Tableau IV-1 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$, du PEO-1000 et du *i*-PMMA72 pour le système *i*-PMMA72/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

A r_m égal à 0, le *i*-PMMA72 seul en solution a un coefficient de diffusion égal à $(10,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} m^2/s$. Nous pouvons constater que ce coefficient de diffusion ne varie pas avec l'ajout de PEO-1000. D'autre part, le *i*-PMMA72 ne présente qu'un seul coefficient de diffusion bien qu'il ait un indice de polymolécularité I_p élevé, 1,35. De même que dans la littérature³⁴ et que le *i*-PMMA95, la polydispersité du *i*-PMMA72 n'influe pas sur l'autodiffusion du polymère. De plus, le **Tableau IV-1** montre que la concentration de PEO-1000 n'influe ni sur la diffusion des polymères ni sur celle du solvant. En effet, en l'absence de PMMA dans le milieu, le coefficient de diffusion du PEO-1000 est égal à $(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-9} m^2/s$ quelle que soit la concentration de PEO-1000. Cependant, en présence de *i*-PMMA72, le PEO-1000 présente un coefficient de diffusion plus élevé. Ainsi, tout

comme pour le système s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃, la présence du i-PMMA72 influe sur le libre parcours du PEO-1000.

Par conséquent, comme le décrit la littérature.^{31-33, 181}, les coefficients de diffusion sont liés aux masses molaires respectives de chaque espèce ($M_{i\text{-PMMA}72}=29\,700$ g/mol, $M_{\text{PEO-1000}}=1000$ g/mol, $M_{\text{CHCl}_3}=41$ g/mol).

D'autre part, l'analyse par DLS (**Figure IV-4**) met en évidence un seul rayon hydrodynamique R_h pour le i-PMMA72, égal à $(3,0 \pm 0,4)$ nm quelle que soit la quantité de PEO-1000 ajoutée. Nous remarquons en effet que la concentration du PEO-1000 n'a pas d'influence sur la taille des macromolécules de i-PMMA72.

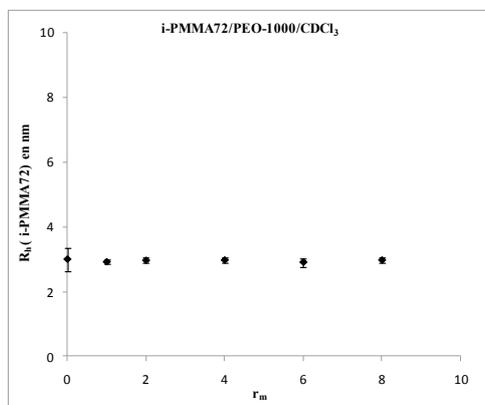


Figure IV-4 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du i-PMMA72 dans le système ternaire i-PMMA72/PEO-1000/CDCl₃, en fonction de r_m .

L'étude du système ternaire i-PMMA72/PEO-1000/CDCl₃, nous permet d'émettre une conclusion partielle quant à la structuration de ce mélange : le i-PMMA72 ne présente qu'un seul coefficient de diffusion et nous ne constatons pas de formation d'agrégats. Des résultats similaires sont observés pour les mélanges s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃. Ainsi, contrairement au i-PMMA95, le i-PMMA72 ne conduit pas à un système constitué d'agglomérats de PMMA et de PEO-1000. Les macromolécules de i-PMMA72 et de PEO-1000 étant isolées, nous pouvons supposer l'absence d'interactions stéréospécifiques entre ces deux polymères. Nous allons par la suite analyser les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et RMN ¹H afin de vérifier cette hypothèse.

3.2. Etude des interactions spécifiques

Au cours de cette étude, nous avons considéré les spectres de résonance ^1H de plusieurs mélanges présentant des proportions variées de PEO-1000 et une concentration fixe de 3g/L de i-PMMA72 dans le CDCl_3 . Cette analyse des interactions i-PMMA72/PEO-1000 par spectroscopie RMN ^1H porte en partie sur l'évolution de la proportion $n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$ de segments MMA en interaction. Les résultats obtenus en fonction de r_m , sont ainsi regroupés dans le **Tableau IV-2**. D'après ceux-ci, nous constatons que le rapport $n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$ est indépendant de la concentration de PEO-1000. Ainsi l'ajout de PEO-1000 n'influe pas sur la proportion de segments adsorbés des polymères, indiquant l'absence d'interactions intermoléculaires.

r_m	$n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}$	$n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$
1	5,08715E+16	0,6%
2	5,98895E+16	0,7%
4	8,00394E+16	0,9%
6	5,69706E+16	0,6%
8	3,01616E+16	0,3%

Tableau IV-2 : Proportion $n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$ de segments MMA en interaction, en fonction de r_m .

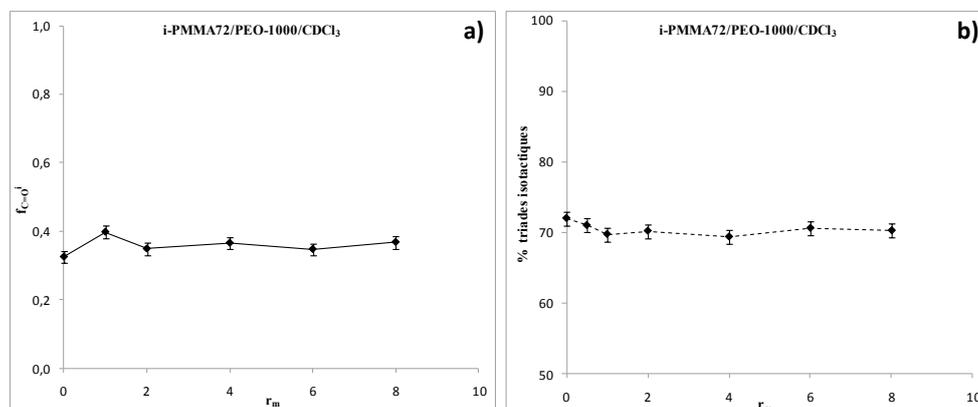


Figure IV-5 : Fraction $f_{\text{C=O}}^i$ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge du i-PMMA72 (a), et % de triades isotactiques du i-PMMA72, calculé à partir des pics représentatifs des groupements $\alpha\text{-CH}_3$ par RMN ^1H (b) pour le système i-PMMA72/PEO-1000/ CDCl_3 , en fonction de r_m .

De plus, les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et observés sur la **Figure IV-5a** corroborent les interprétations déduites de la RMN ^1H . En effet, ce graphique présente une

fraction $f_{C=O}^i$ constante de groupements carbonyles du i-PMMA72 en interaction, en fonction de r_m . La proportion de groupements C=O du PMMA en interaction est donc indépendante de la concentration de PEO-1000. Nous pouvons ainsi supposer que l'addition d'un polymère de plus petite masse molaire, n'influe pas sur la qualité du solvant chloroforme sur le i-PMMA72 et ne conduit pas à des interactions spécifiques entre les polymères.

D'autre part, la **Figure IV-5b** montre que l'intensité relative du pic RMN 1H correspondant aux séquences isotactiques du i-PMMA72 reste constante, à environ 72%, avec r_m . Cette invariabilité met en évidence l'absence d'interactions stéréospécifiques entre les triades *mm* du i-PMMA72 et le PEO-1000. En effet, contrairement à ce qui est observé pour le i-PMMA95, le pourcentage de séquences isotactiques est indépendant de la concentration de PEO-1000. Nous pouvons ainsi émettre deux hypothèses relatives à la solvation des segments des séquences isotactiques du i-PMMA72 : soit elle est plus forte que le i-PMMA95, ce qui diminue le nombre de sites disponibles pour l'adsorption du PEO-1000 ; soit la longueur de persistance des segments isotactiques avec une solvation moins forte ne permet pas les interactions avec le PEO-1000.

Outre cela, l'analyse conformationnelle du PEO-1000 indique que le PEO-1000 adopte une conformation *hélicoïdale* en présence du i-PMMA72 (**Figure IV-6**).

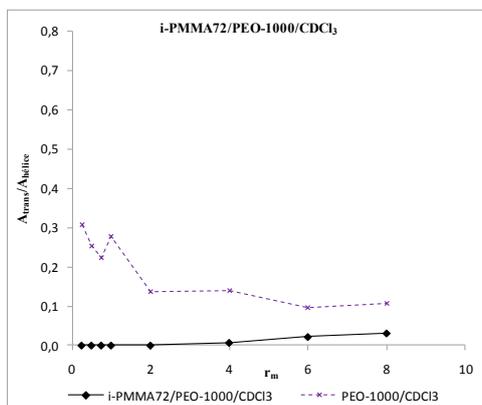


Figure IV-6 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-1000 pour le système ternaire i-PMMA72/PEO-1000/CDCl₃, en fonction de r_m .

Cette étude met en évidence l'effet prépondérant de la longueur de persistance des séquences isotactiques sur les interactions stéréospécifiques entre le PMMA isotactique et le PEO-1000. En effet, la transition conformationnelle du PEO-1000 ne permet pas les interactions

stéréospécifiques entre les deux polymères. De plus, la **Figure IV-7** met en évidence l'effet de la tacticité du PMMA isotactique sur la proportion (n_{OE}^{ad}/n_{OE}) de segments OE adsorbés. Nous pouvons remarquer que cette proportion est quasi-nulle pour le système i-PMMA72/PEO-1000/ $CDCl_3$. En revanche, celle-ci augmente avec la concentration de PEO-1000 pour le mélange i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$. Cette étude confirme alors l'effet de la longueur de persistance des séquences isotactiques du i-PMMA.

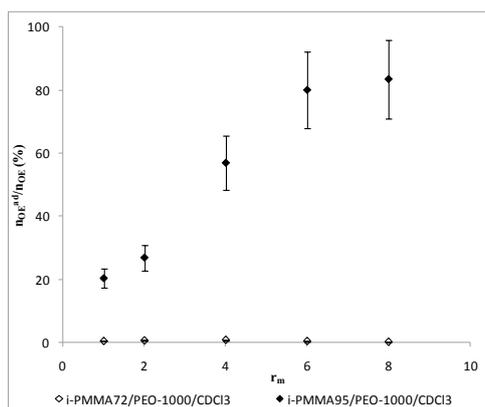


Figure IV-7 : Proportion n_{OE}^{ad}/n_{OE} de segments OE adsorbés pour les systèmes i-PMMA95/PEO-1000/ $CDCl_3$ et i-PMMA72/PEO-1000/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

3.3. Conclusions

L'étude du système ternaire i-PMMA72/PEO-1000/ $CDCl_3$, a permis une meilleure compréhension des interactions PMMA isotactique/PEO-1000. Dans un premier temps, la mesure des coefficients de diffusion par spectroscopie RMN conduit à la conclusion suivante : la tacticité du PMMA n'est pas un facteur déterminant pour la formation des interactions entre le PMMA et le PEO-1000. Cette méthode couplée à des techniques classiques d'investigation, met en évidence l'influence de la longueur de persistance des séquences isotactiques sur les interactions i-PMMA/PEO-1000. En effet, malgré la conformation *hélicoïdale* du PEO-1000, les interactions stéréospécifiques ne peuvent avoir lieu. De ce fait, les interactions non stéréospécifiques sur l'ensemble de la chaîne de PMMA ne sont observées que suite à une structuration spécifique du mélange induite par des interactions stéréospécifiques entre les deux polymères.

4. Effet de la longueur des chaînes de PEO : PEO-400

Par la suite, nous avons utilisé un PEO de plus petite masse molaire, 400 g/mol, afin de déterminer l'influence de la longueur des chaînes de PEO sur les interactions PMMA/PEO. Les systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , i-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 sont alors étudiés. Cette analyse permet d'une part, de déterminer si longueur des chaînes de PEO-400 permet les interactions PMMA stéréorégulier/PEO-400, et d'autre part, de préciser si la présence de i-PMMA95 conduit à un mécanisme d'interaction indépendant de la masse molaire du PEO.

4.1. Etude du système s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3

La **Figure IV-8a** présente le spectre RMN DOSY ^1H du mélange ternaire s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 à r_m égal à 8, et la **Figure IV-8b**, le rayon hydrodynamique R_h du s-PMMA80 en fonction de r_m . Le spectre 2D obtenu à une valeur de r_m , permet d'illustrer les résultats acquis sur toute la gamme de concentration de PEO-400, le **Tableau IV-3** regroupant les coefficients de diffusion mesurés pour toutes les valeurs de r_m .

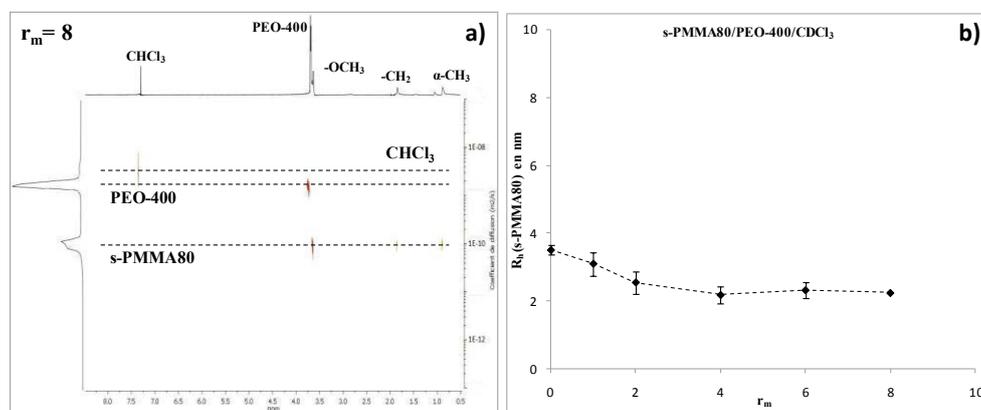


Figure IV-8 : Spectre RMN DOSY ^1H du mélange ternaire s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , à $r_m=8$ (a) et rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m (b).

Les mesures de diffusion par RMN montrent que les différents composés du mélange s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , ont des coefficients de diffusion distincts et indépendants de la concentration de PEO-400. En effet, les coefficients de diffusion du s-PMMA80 dans le

mélange s-PMMA80/ CDCl_3 et du PEO-400 dans le mélange PEO-400/ CDCl_3 , sont respectivement égaux à $(10,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$ et $(1,80 \pm 0,09) \cdot 10^{-9}$ m^2/s . Ces résultats laissent à penser qu'il n'y a pas de formation d'agrégats au sein de ce système ternaire. Nous pouvons effectivement le vérifier avec les analyses faites par DLS, un seul rayon hydrodynamique R_h est mesuré en fonction de la concentration de PEO-400. L'ajout de PEO-400 n'a donc pas d'influence sur la diffusion du s-PMMA80 et cette absence d'agrégats indique qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre les deux polymères.

r_m	D_{CHCl_3} (10^{-9} m^2/s)	$D_{\text{PEO-400}}$ (10^{-9} m^2/s)	$D_{\text{s-PMMA80}}$ (10^{-11} m^2/s)
0	$3,3 \pm 0,2$	-	$10,5 \pm 0,5$
1	$3,8 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,5$
2	$3,7 \pm 0,2$	$1,85 \pm 0,09$	$10,8 \pm 0,5$
4	$3,0 \pm 0,2$	$1,85 \pm 0,09$	$10,6 \pm 0,5$
6	$3,2 \pm 0,2$	$1,86 \pm 0,09$	$10,2 \pm 0,5$
8	$3,5 \pm 0,2$	$1,82 \pm 0,09$	$10,7 \pm 0,5$

Tableau IV-3 : Coefficients de diffusion du CHCl_3 , du PEO-400 et du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m .

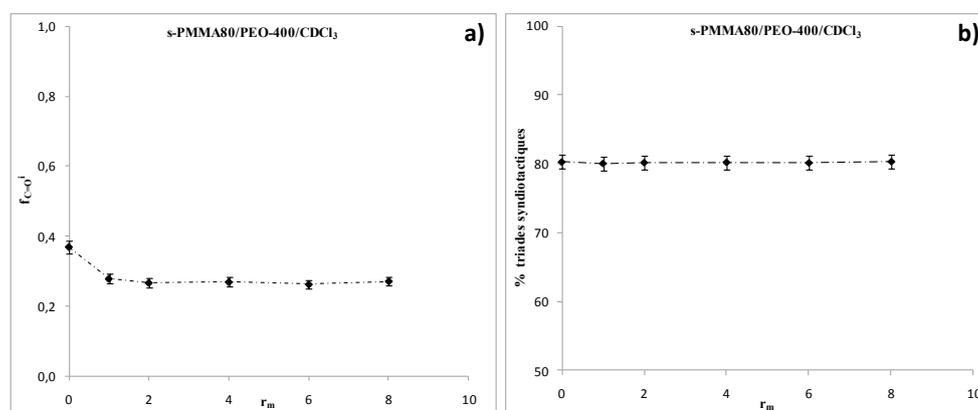


Figure IV-9 : Fraction $f_{\text{C}=\text{O}}^i$ de groupements $\text{C}=\text{O}$ en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge (a) et % de triades syndiotactiques du s-PMMA80, calculé à partir des pics représentatifs des groupements $\alpha\text{-CH}_3$ par RMN ^1H (b) pour le système s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m .

De plus, la **Figure IV-9a** présente la fraction $f_{\text{C}=\text{O}}^i$ de groupements $\text{C}=\text{O}$ en interaction du s-PMMA80 pour le système s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m . Ces résultats indiquent que la fraction $f_{\text{C}=\text{O}}^i$ diminue dès l'ajout de PEO-400, puis reste constante à 0,27. Cette diminution corrobore la baisse du rayon hydrodynamique R_h des macromolécules de

s-PMMA80 observée par DLS (**Figure IV-8b**). En effet, nous pouvons supposer que la présence de PEO-400 dans la solution diminue la qualité du solvant vis-à-vis du s-PMMA80. Les chaînes de s-PMMA80 sont alors plus repliées sur elles-mêmes. Ce phénomène également observé avec les PEO-1000 (**Figure III-2a**, cf. p.81), permet de conclure à une diminution des interactions entre le s-PMMA80 et le CDCl_3 , indépendamment de la concentration et de la masse molaire de PEO. De plus, ces observations permettent de justifier l'absence d'interactions stéréospécifiques entre les séquences syndiotactiques du s-PMMA80 et le PEO-400. En effet, la **Figure IV-9b** montre que la proportion de séquences syndiotactiques est indépendante de la concentration de PEO-400.

Cette analyse du système ternaire s-PMMA80/PEO-400/ CDCl_3 indique l'absence de formation d'agrégats, du fait de l'absence d'interactions spécifiques entre les deux polymères. Nous retrouvons alors des phénomènes identiques à ceux observés pour le système s-PMMA/PEO-1000/ CDCl_3 , justifiés par une flexibilité conformationnelle restreinte des chaînes de s-PMMA80 et une solvatisation ne permettant pas les interactions avec le PEO. Nous pouvons alors en conclure que la longueur des chaînes de PEO n'influe pas sur les caractéristiques du PMMA syndiotactique en solution dans le chloroforme.

4.2. Systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ CDCl_3 : détermination des coefficients de diffusion par RMN

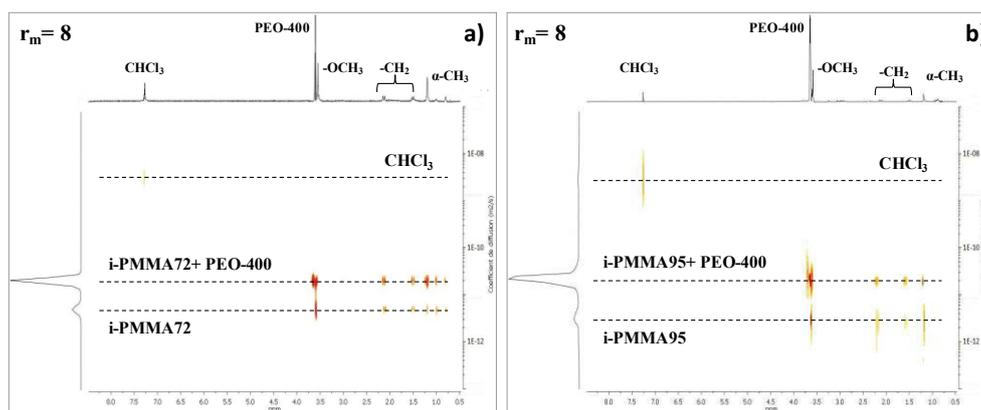


Figure IV-10 : Spectres RMN DOSY ^1H des mélanges ternaires i-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 (a) et i-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 (b), à $r_m=8$.

Les **Figures IV-10a** et **IV-10b** présentent respectivement les spectres RMN DOSY ^1H des mélanges ternaires i-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 à r_m égal à 8. Ces spectres obtenus à une valeur de r_m permettent d'illustrer les résultats acquis sur toute la gamme de concentration de PEO-400. Les **Tableaux IV-4** et **IV-5** regroupent les coefficients de diffusion mesurés pour toutes les valeurs de r_m .

r_m	D_{CHCl_3} (10^{-9} m ² /s)	D_{obs} (10^{-11} m ² /s)	D_1 (10^{-11} m ² /s)	D_2 (10^{-12} m ² /s)
0	3,3 ± 0,2	10,0 ± 0,5	10,0 ± 0,5	-
0,25	3,2 ± 0,2	0,52 ± 0,03	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1
0,5	3,2 ± 0,2	0,72 ± 0,04	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1
0,75	3,2 ± 0,2	0,74 ± 0,04	2,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
1	3,2 ± 0,2	0,68 ± 0,03	1,6 ± 0,1	3,5 ± 0,2
2	3,2 ± 0,2	0,91 ± 0,05	1,6 ± 0,1	4,8 ± 0,2
4	3,2 ± 0,2	0,90 ± 0,05	1,6 ± 0,1	5,9 ± 0,3
6	3,3 ± 0,2	1,03 ± 0,05	1,8 ± 0,1	5,9 ± 0,3
8	3,2 ± 0,2	1,21 ± 0,06	2,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1

Tableau IV-4 : Coefficients de diffusion de CHCl_3 et de i-PMMA72 pour le système i-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m .

r_m	D_{CHCl_3} (10^{-9} m ² /s)	D_{obs} (10^{-11} m ² /s)	D_1 (10^{-11} m ² /s)	D_2 (10^{-12} m ² /s)
0	3,0 ± 0,2	10,9 ± 0,5	10,9 ± 0,5	-
0,25	3,0 ± 0,2	1,00 ± 0,05	3,4 ± 0,2	2,3 ± 0,1
0,5	3,0 ± 0,2	0,98 ± 0,05	3,2 ± 0,2	2,1 ± 0,1
0,75	3,0 ± 0,2	0,80 ± 0,04	2,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1
1	3,1 ± 0,2	1,00 ± 0,05	3,0 ± 0,2	2,2 ± 0,1
2	3,0 ± 0,2	0,75 ± 0,04	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1
4	3,0 ± 0,2	0,90 ± 0,05	3,0 ± 0,2	2,6 ± 0,1
6	3,0 ± 0,2	1,00 ± 0,05	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1
8	3,0 ± 0,2	1,10 ± 0,06	2,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1

Tableau IV-5 : Coefficients de diffusion de CHCl_3 et de i-PMMA95 pour le système i-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m .

Les spectres RMN DOSY ^1H des mélanges i-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 montrent que les polymères n'ont pas de coefficients de diffusion distincts. En effet, en présence de PEO-400, le i-PMMA72 et le i-PMMA95 présentent respectivement deux coefficients de diffusion, respectivement à $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ et $(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ m²/s, et $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ et $(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ m²/s. Ces coefficients de diffusion étant inférieurs aux coefficients de diffusion des PMMA isotactiques seuls en solution à 3g/L,

$D_{i\text{-PMMA}72} = (10,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{i\text{-PMMA}95} = (10,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, nous supposons que l'ajout de PEO-400 dans la solution de PMMA isotactique, conduit à la formation de deux populations d'agrégats. Notons que le coefficient de diffusion du solvant résiduel CHCl_3 , est indépendant du système étudié et de la concentration de PEO-400.

La méthode de DLS permet de confirmer la présence de ces deux populations d'agrégats qui se différencient par leurs rayons hydrodynamiques R_{h1} et R_{h2} , avec R_{h1} inférieur à R_{h2} , dans les deux milieux (**Figures IV-11a** et **IV-11b**). D'après la distribution des signaux sur les spectres 2D (**Figure IV-10a** et **IV-10b**), les agglomérats de rayon R_{h1} sont composés de PMMA isotactique et de PEO-400 ; la seconde population de rayon R_{h2} , est essentiellement constituée de PMMA isotactique.

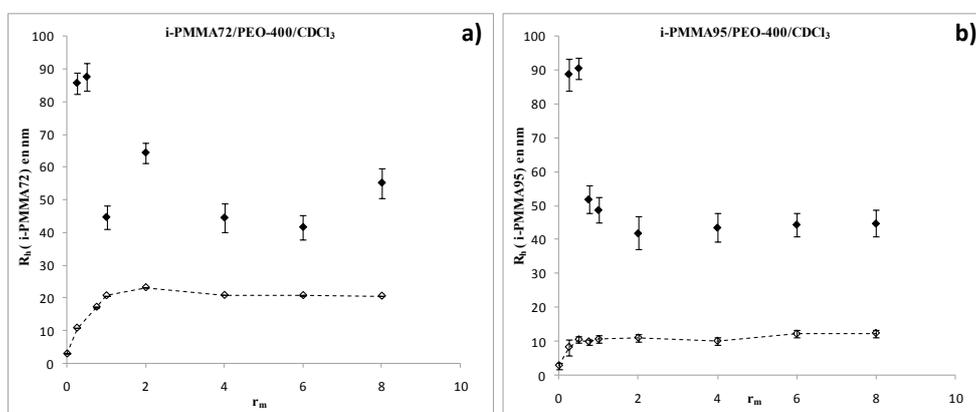


Figure IV-11 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du *i*-PMMA72 (a) et *i*-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction r_m .

Les mesures par DLS montrent une variation de la taille des agrégats en deux étapes :

(1) Au cours de la première étape, le rayon R_{h1} augmente jusqu'à r_m égal à 1 pour le *i*-PMMA72 et r_m égal à 0,5 pour le *i*-PMMA95 et le rayon R_{h2} est environ égal à 90 nm dans les deux cas. L'addition de PEO-400 conduit donc à l'augmentation de la taille des agrégats de rayon R_{h1} et à la formation de plus gros agrégats constitués de PMMA isotactique. Nous pouvons ainsi supposer que la hausse du rayon R_{h1} est due à des interactions spécifiques entre le PEO-400 et le PMMA isotactique.

(2) Au cours de la seconde étape, le rayon R_{h1} atteint un plateau à 20 nm pour le système *i*-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 et à 10 nm pour le *i*-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 . Tandis que le rayon R_{h2} diminue et est environ égal à 40 nm. D'après les conclusions émises pour la première étape, ces résultats indiquent qu'il n'y a plus d'interactions spécifiques entre le

PEO-400 et le PMMA isotactique. Cependant, l'étude de la diffusion par RMN, ne montre pas de coefficient de diffusion du PEO-400 égal à celui du système PEO-400/ CDCl_3 , le polymère ne diffusant donc pas librement dans les solutions PMMA isotactique/PEO-400. En conclusion, le PEO-400 semble être en interaction avec le PMMA isotactique.

En conclusion, pour chacun des PMMA isotactiques, cette étude par RMN et par DLS met en évidence la formation d'agrégats dans le milieu. Une partie des agrégats étant composée de PMMA isotactique et de PEO-400, nous avons conclu à des interactions spécifiques entre les deux polymères. Ainsi, nous avons par la suite étudié les interactions dans les systèmes ternaires i-PMMA72/PEO-400/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 par spectroscopie RMN ^1H et infrarouge.

4.3. Analyse des interactions intermoléculaires en fonction de la conformation des polymères

4.3.a. Mise en évidence du mécanisme d'interaction

L'étude des coefficients de diffusion par RMN couplé à l'analyse des spectres RMN ^1H , nous permet de déterminer le mécanisme d'interaction observé au sein des systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ CDCl_3 . Les *Figures IV-12a* et *IV-12b* présentent respectivement la proportion ($n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$) de segments MMA adsorbés ainsi que la fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} , pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ CDCl_3 , en fonction de r_m . Nous pouvons remarquer que la proportion $n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$ de segments MMA adsorbés évolue en trois étapes pour les deux systèmes. Cependant, cette proportion $n_{\text{MMA}}^{\text{ad}}/n_{\text{MMA}}$ est plus importante pour le i-PMMA72 que pour le i-PMMA95. Dans le cas du i-PMMA72, la quantité plus élevée de segments MMA adsorbés permet de justifier la fraction x_1 supérieure à celle du i-PMMA95. En effet, une quantité d'interaction plus importante conduit à une augmentation de la proportion d'agrégats de rayon R_{h1} .

La mise en évidence de trois étapes d'interaction étant établie, nous allons à présent détailler comment s'établissent les interactions PMMA isotactique/PEO-400 au cours de chacune d'elle.

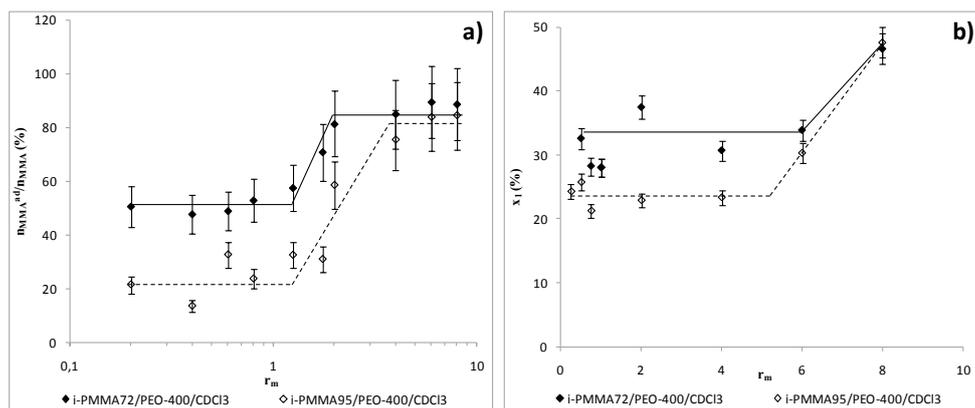


Figure IV-12 : Proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés (a) et fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} (b), pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl₃, en fonction de r_m .

4.3.b. Première étape : interactions stéréospécifiques

Les interactions stéréospécifiques entre le PMMA isotactique et le PEO-400 reposent sur l'analyse de l'intensité des pics RMN ¹H représentatifs des groupements α -CH₃, ce qui permet d'évaluer le pourcentage de triades *mm* du PMMA en fonction de la concentration de PEO-400. La **Figure IV-13** représente le pourcentage de séquences isotactiques des i-PMMA pour les solutions i-PMMA72/PEO-400/CDCl₃ et i-PMMA95/PEO-400/CDCl₃. D'après ces résultats, nous pouvons remarquer, que l'ajout du PEO-400 induit une diminution d'environ 20% de la proportion de séquences isotactiques du i-PMMA72 jusqu'à r_m égal à 1 et du i-PMMA95 jusqu'à r_m égal à 0,5. Au-delà de cette quantité de PEO-400, un plateau est respectivement atteint pour chacun des systèmes ternaires. De plus, nous pouvons remarquer que la première étape correspondant respectivement à r_m inférieur à 1 et 0,5 pour les systèmes i-PMMA72/PEO-400/CDCl₃ et i-PMMA95/PEO-400/CDCl₃, est également observée en DLS (**Figures IV-11a** et **IV-11b**). Cette phase est donc caractérisée par l'augmentation de la taille des agrégats de rayon R_{h1} qui se forment via des interactions stéréospécifiques entre les segments non solvatés des triades *mm* des PMMA isotactiques et le PEO-400. Cependant, au cours de cette étape, la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés ainsi que la fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} , restent constantes avec la variation de r_m . Nous pouvons toutefois remarquer que la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} ne varie pas au-delà de r_m égal à 1 pour le i-PMMA72 et de r_m égal à 0,5 pour le i-PMMA95.

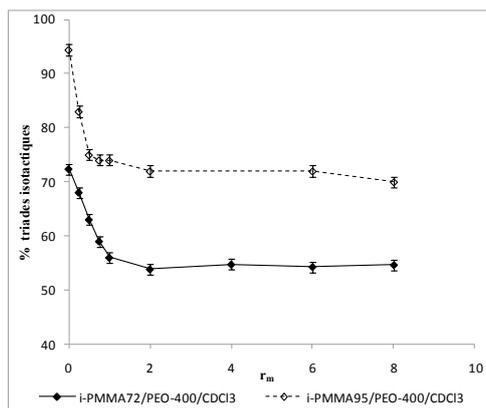


Figure IV-13 : % de triades isotactiques du *i*-PMMA72 et du *i*-PMMA95, calculé à partir des pics représentatifs des groupements α -CH₃ des PMMA par RMN ¹H, pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl₃, en fonction de r_m .

En spectroscopie infrarouge, les modes de vibration à 1325 et 1350 cm⁻¹ sont respectivement représentatifs des conformations *trans planaire* et *hélicoïdale* du PEO.⁴³ Les rapports d'intensité de ces modes de vibration sont présentés sur les **Figures IV-14a** et **IV-14b** respectivement pour les systèmes *i*-PMMA72/PEO-400/CDCl₃ et *i*-PMMA95/PEO-400/CDCl₃, en fonction de la concentration de PEO-400.

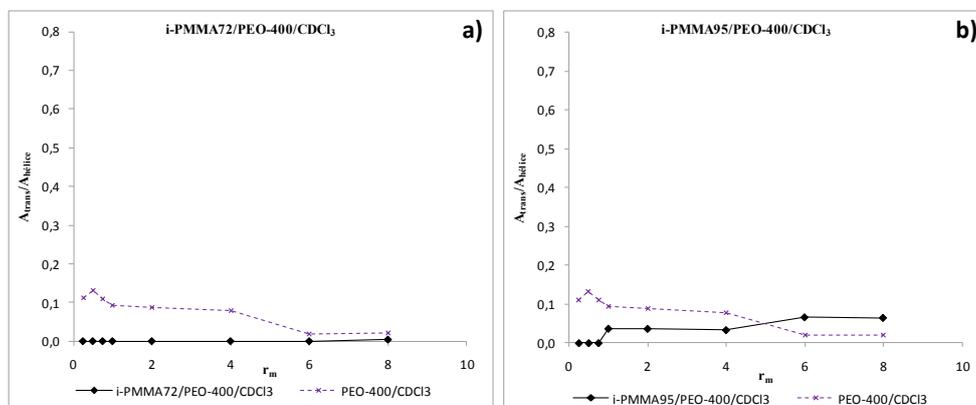


Figure IV-14 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-400 pour les systèmes *i*-PMMA72/PEO-400/CDCl₃ (a) et *i*-PMMA95/PEO-400/CDCl₃ (b), en fonction r_m .

Nous pouvons remarquer que dès l'ajout du PEO-400 dans le milieu, le polymère adopte une conformation préférentiellement *hélicoïdale*. Cette conformation privilégiée est induite par des interactions stéréospécifiques entre le PEO-400 et les segments isotactiques de solvation moins fortes.

Ainsi cette analyse conformationnelle du PEO indique que la conformation *hélicoïdale* privilégiée du PEO-400 ainsi que la longueur des chaînes de ce polymère favorisent les interactions stéréospécifiques entre les séquences isotactiques du i-PMMA72 et le PEO-400. En effet, l'analyse du système i-PMMA72/PEO-1000/ CDCl_3 a permis de mettre en évidence une conformation *hélicoïdale* privilégiée du PEO-1000, cependant aucune interaction stéréospécifique n'est observée.

4.3.c. Deuxième étape : interactions non stéréospécifiques

Au cours de la deuxième étape, soit au-delà de r_m égal à 1 pour le i-PMMA72 et de r_m égal à 0,5 pour le i-PMMA95, les pourcentages de séquences isotactiques atteignent des valeurs minimales d'environ 54 et 72% (**Figure IV-13**). Cette invariabilité signifie que le PEO-400 ne s'adsorbe plus préférentiellement sur les séquences isotactiques du i-PMMA72 et du i-PMMA95. Cependant, les études de diffusion par RMN (**Tableaux IV-3** et **IV-4**), montrent que pour les deux systèmes ternaires, le PEO-400 ne présente pas de coefficient de diffusion équivalent à celui du PEO-400 seul en solution ($1,8 \pm 0,1$). 10^{-9} m^2/s . Ces résultats indiquent que le PEO-400 ajouté au-delà de r_m égal à 1 et r_m égal à 0,5 se positionne toujours au sein des agrégats de rayon R_{h1} . De plus, les **Figures IV-15a** et **IV-15b** montrent que l'aire relative du pic RMN ^1H représentatif des groupements $-\text{OCH}_3$ du i-PMMA72 et du i-PMMA95, par rapport au TMS, diminue avec l'augmentation de la concentration de PEO-400.

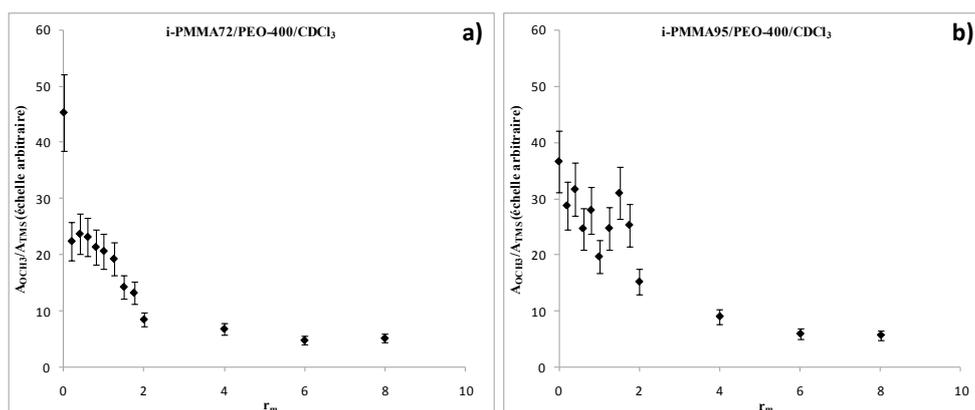


Figure IV-15 : Aires relatives du pic représentatif des groupements $-\text{OCH}_3$ du i-PMMA72 (a) et du i-PMMA95 (b), par rapport au TMS, pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ CDCl_3 en fonction de r_m .

Ces analyses indiquent, qu'au cours de la deuxième étape, le PEO-400 s'adsorbe de manière non stéréospécifique sur les chaînes de PMMA isotactique. De plus, cette étape d'interaction est également caractérisée par l'augmentation de la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés (**Figure IV-12a**), tandis que le facteur x_1 reste constant (**Figure IV-12b**). Nous pouvons ainsi supposer que le PEO-400 s'adsorbe préférentiellement à l'extérieur des agrégats. Ce procédé d'interaction modifie l'entropie de la solution donc la tension de surface des agrégats, ce qui permet la stabilisation de leur taille. Nous observons en effet qu'au cours de cette étape, les rayons R_{h1} et R_{h2} sont constants.

4.3.d. Troisième étape : large excès de PEO-400

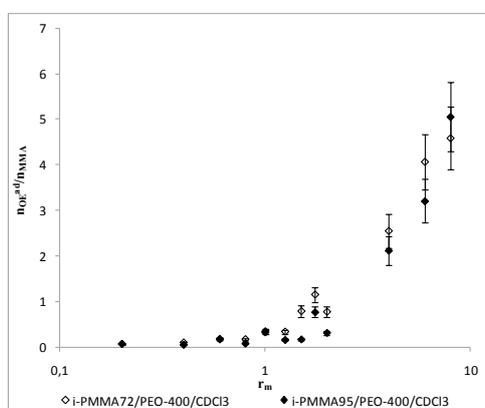


Figure IV-16 : Rapport n_{OE}^{ad}/n_{MMA} entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

La troisième étape du mécanisme d'interaction correspond aux concentrations élevées de PEO-400 soit lorsque r_m est supérieur à 4. Les interactions PMMA isotactique/PEO-400 se perpétuant au sein des agrégats de rayon R_{h1} , la **Figure IV-16** met en évidence l'adsorption de plusieurs motifs OE sur un motif MMA. En effet, le rapport n_{OE}^{ad}/n_{MMA} entre le nombre de motifs OE en interaction et le nombre de motifs MMA est supérieur à 2 à partir de r_m égal à 4. De plus, la **Figure IV-12b** montre que pour ces valeurs de r_m , le facteur x_1 augmente. Nous pouvons ainsi penser que les agrégats de rayon R_{h1} étant saturés, les interactions se font entre le PEO-400 ajouté et le PMMA isotactique constituant les agrégats de rayon R_{h2} pour former des agrégats de rayon R_{h1} .

4.4. Analyse conformationnelle du PMMA

Les *Figures IV-17a* et *IV-17b* montrent l'évolution des rapports d'intensité des modes de vibration A_{v3}/A_{v4} et $A_{v5}/A_{vréf}$ respectivement pour les systèmes i-PMMA72/PEO-400/ $CDCl_3$ et le i-PMMA95/PEO-400/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

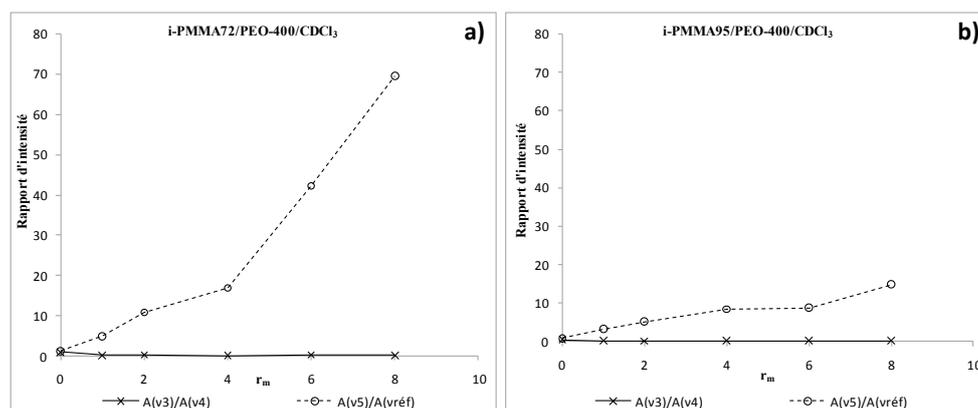


Figure IV-17 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du i-PMMA72 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes PMMA/PEO-400/ $CDCl_3$, en fonction r_m .

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que la conformation des groupements latéraux des PMMA isotactiques représentée par le rapport A_{v3}/A_{v4} , est indépendante de la concentration de PEO-400. Dans le chloroforme, la chaîne principale du PMMA impose la conformation du polymère¹⁷³, qui peut alors être déterminée à partir de l'intensité du mode de vibration v_5 normalisée avec l'intensité du mode de vibration de référence à 2952 cm^{-1} . Ainsi, l'évolution du rapport $A_{v5}/A_{vréf}$ met en exergue des différences marquées entre les systèmes ternaires i-PMMA72/PEO-400/ $CDCl_3$ et i-PMMA95/PEO-400/ $CDCl_3$.

Dans le cas du i-PMMA72, l'étude du mécanisme d'interaction a permis de mettre en évidence trois étapes distinctes. D'après la *Figure IV-17*, les interactions i-PMMA72/PEO-400 induisent une augmentation de la proportion de conformation *trans-gauche* à la chaîne principale du i-PMMA72. Les spectres NOESY 1H - 1H du mélange (*Figures IV-18a* et *IV-18b*) permettent d'une part, de confirmer les interactions i-PMMA72/PEO-400 et d'autre part, de corroborer cette transition conformationnelle observée par spectroscopie infrarouge. Nous constatons sur ces spectres un effet NOE entre les protons du PEO-400 à 3,65 ppm et les protons des groupements α - CH_3 des séquences isotactiques du i-PMMA72 à 1,21 ppm.

Cette adsorption du PEO-400 sur toute la chaîne de i-PMMA72 peut être discutée en terme de conformation du PMMA. En effet, ces spectres 2D révèlent la présence d'une corrélation entre les groupements $-CH_2$, $-OCH_3$, et $\alpha-CH_3$ du i-PMMA72 à r_m égal à 0,75, soit au cours de la première étape d'interaction (**Figure IV-18a**). *A contrario*, pour r_m égal à 8, la corrélation entre ces groupements du PMMA disparaît (**Figure IV-18b**). Par conséquent, l'augmentation de la concentration de PEO-400 implique une réorganisation conformationnelle des chaînes de i-PMMA72. Nous pouvons ainsi en conclure que la flexibilité conformationnelle du i-PMMA72 permet les interactions avec le PEO-400.

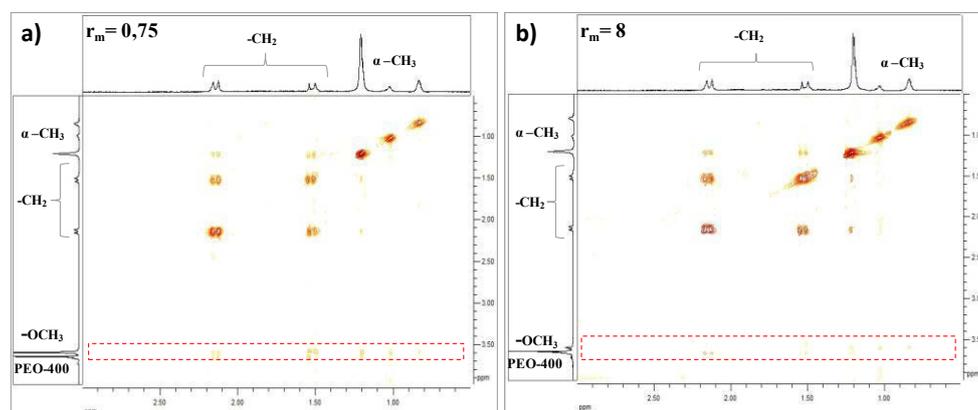


Figure IV-18 : Spectres NOESY $^1H-^1H$ du mélange i-PMMA72/PEO-400/ $CDCl_3$ à $r_m=0,75$ (a) et $r_m=8$ (b).

Dans le cas du i-PMMA95, la **Figure IV-17b** montre que comparativement au i-PMMA72, la proportion de conformation *trans-gauche* du i-PMMA95 est moins importante. Nous pouvons ainsi en conclure que cette proportion de conformation *tg* du i-PMMA95 est suffisamment élevée pour permettre les interactions entre le PEO-400 et le i-PMMA95. Cette reconformation peu prononcée implique que les corrélations observées par RMN NOESY $^1H-^1H$ entre les groupements $-CH_2$, $-OCH_3$, et $\alpha-CH_3$ du i-PMMA95 à $r_m=0,25$ (**Figure IV-19a**), demeurent à r_m égal à 8 (**Figure IV-19b**). Cependant, ces spectres 2D permettent de mettre en évidence un effet NOE entre le PEO-400 et les groupements $-CH_2$ et $\alpha-CH_3$ du i-PMMA95, confirmant ainsi les interactions entre les deux polymères.

Au vu des résultats observés suite à cette analyse conformationnelle des PMMA isotactique, nous pouvons conclure à l'effet prépondérant de la conformation des polymères sur les interactions PMMA isotactique/PEO-400. Ainsi, tout comme pour le système

i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃, nous retrouvons pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl₃, un mécanisme d'interaction en trois étapes.

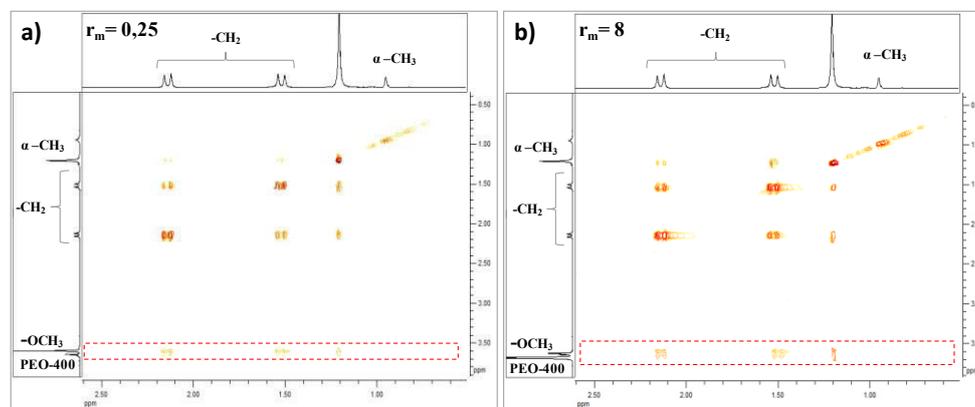


Figure IV-19 : Spectres NOESY ¹H-¹H du mélange i-PMMA95/PEO-400/CDCl₃ à $r_m=0,25$ (a) et $r_m=8$ (b).

4.5. Conclusions

L'utilisation d'un PEO de plus petite masse molaire, 400 g/mol, a permis de conclure à un effet de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA/PEO ainsi qu'à un effet de la longueur des chaînes de PEO sur les deux systèmes PMMA isotactique/PEO-400/CDCl₃. Dans le cas du s-PMMA80, nous observons des résultats similaires au mélange s-PMMA80/PEO-1000/CDCl₃. En effet, la flexibilité conformationnelle du PMMA syndiotactique ne permet pas les interactions entre ce polymère et le PEO.

Dans le cas du i-PMMA72, nous observons que contrairement au PEO-1000, l'ajout du PEO-400 induit des interactions en trois étapes entre le i-PMMA72 et le PEO-400. En effet, l'accès du PEO-400 aux segments isotactiques de solvation moins fortes du i-PMMA72 est favorisée par la longueur des chaînes de PEO. Dans le cas du i-PMMA95, l'addition de PEO-400 implique une transition conformationnelle peu marquée du PEO-400 et de la chaîne principale du i-PMMA95. Le mécanisme d'interaction observé pour les systèmes ternaires PMMA isotactiques/PEO-400/CDCl₃ se fait comme dans le cas du mélange i-PMMA95/PEO-1000/CDCl₃ en trois étapes distinctes. Néanmoins, nous observons pour tous ces systèmes un effet prépondérant de la conformation des polymères.

5. Influence de la conformation du PEO : PEO-200

L'étude des systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO-1000/ CDCl_3 dans le *Chapitre III* ainsi que l'étude précédente sur les mélanges PMMA stéréorégulier/PEO-400/ CDCl_3 , ont permis de mettre en évidence l'influence de la conformation des polymères sur les interactions PMMA/PEO. En effet, un mécanisme d'interaction en trois étapes montre qu'au cours des interactions non stéréospécifiques sur les chaînes de PMMA isotactiques, la chaîne principale du polymère adopte une conformation *trans-gauche*. Ce réarrangement des macromolécules de PMMA isotactique est également vérifié lors d'interaction entre le PMMA contenant une proportion de triades *mm* moins importante, le i-PMMA72, et le PEO de plus petite masse molaire, le PEO-400. Suite à ces résultats, nous avons cherché à confirmer les effets de la masse molaires du PEO sur les interactions entre les polymères, afin d'établir une corrélation avec la stéréospécificité d'adsorption ou encore la taille des agglomérats formés. Nous avons donc étudiés les mélanges ternaires PMMA stéréorégulier/PEO-200/ CDCl_3 .

5.1. Influence du PEO-200 sur la structure des mélanges

5.1.a. Système ternaire s-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3

Les techniques de RMN DOSY ^1H (*Figure IV-20a*) et de DLS (*Figure IV-20b*) ont été utilisées afin de déterminer la structuration du système ternaire s-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3 . Le spectre RMN 2D permet d'illustrer les résultats de diffusion reportés dans le *Tableau IV-6* pour toutes les valeurs de r_m . Tout d'abord, nous pouvons remarquer que le chloroforme a un coefficient de diffusion indépendant de la concentration de PEO-200, de $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. De plus, ces analyses révèlent qu'en présence de PEO-200, le s-PMMA80 possède deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 inférieurs au coefficient de diffusion du s-PMMA80 à r_m égal à 0 soit en l'absence de PEO, $(10,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces observations indiquent que la présence du PEO-200 conduit à l'agglomération des chaînes de s-PMMA80. De plus, les mesures par DLS montrent la présence de deux populations de s-PMMA80 dont le rayon hydrodynamique R_h est supérieur au rayon d'une macromolécule de s-PMMA80 isolée, $(2,8 \pm 1,0) \text{ nm}$ (*Figure IV-20b*). Ainsi nous pouvons au vu de ces résultats, en déduire que l'ajout de PEO-200 conduit à la formation de deux populations d'agrégats de s-PMMA80

différenciées par leur taille R_{h1} et R_{h2} , où R_{h1} est inférieur à R_{h2} . D'après le spectre RMN DOSY ^1H , les agrégats de rayon R_{h1} et de coefficient de diffusion D_1 sont constitués de s-PMMA80 et de PEO-200 ; tandis que les agrégats de rayon R_{h2} et de coefficient de diffusion D_2 sont essentiellement formés de s-PMMA80.

Nous pouvons donc en déduire que ce sont ces interactions s-PMMA80/PEO-200 qui permettent la formation des agrégats de rayon R_{h1} . Nous vérifierons cette hypothèse par la suite, lors de l'analyse des interactions intermoléculaires.

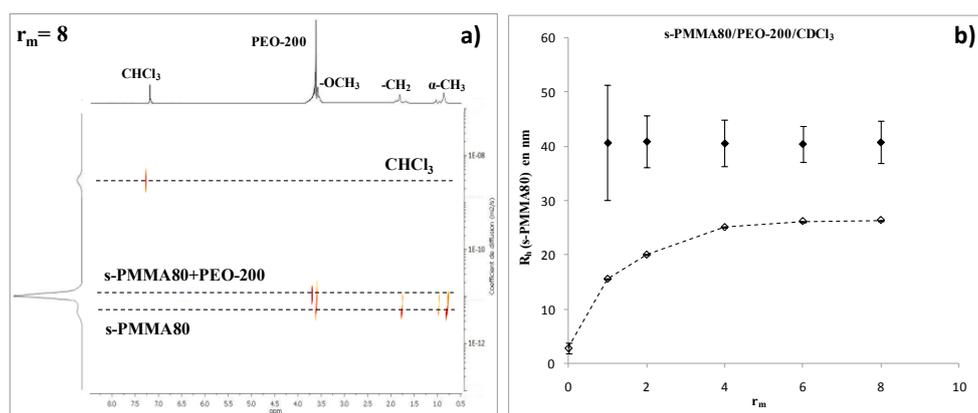


Figure IV-20 : Spectre RMN DOSY ^1H du mélange ternaire s-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3 à $r_m=8$ (a) et rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA80 pour le système ternaire s-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3 , en fonction de r_m (b).

r_m	D_{CHCl_3} (10^{-9} m 2 /s)	D_{obs} (10^{-11} m 2 /s)	D_1 (10^{-11} m 2 /s)	D_2 (10^{-12} m 2 /s)	x_1
0	$3,3 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,5$	-	1
1	$3,2 \pm 0,2$	$0,82 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$	0,239
2	$3,2 \pm 0,2$	$0,81 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,3$	0,246
4	$3,2 \pm 0,2$	$0,75 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	0,272
6	$3,2 \pm 0,2$	$0,85 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	0,409
8	$3,2 \pm 0,2$	$0,83 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$	0,380

Tableau IV-6 : Coefficients de diffusion du CHCl_3 et du s-PMMA80 en fonction de r_m .

5.1.b. Systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/ CDCl_3

Les spectres RMN DOSY ^1H des mélanges ternaires i-PMMA72/PEO-200/ CDCl_3 et i-PMMA95/PEO-200/ CDCl_3 à r_m égal à 8 (Figures IV-21a et IV-21b), illustrent les coefficients de diffusion des trois composés présents dans les systèmes. Les Tableaux IV-6 et

IV-7 recensent les coefficients de diffusion mesurés pour ces systèmes à toutes les valeurs de r_m .

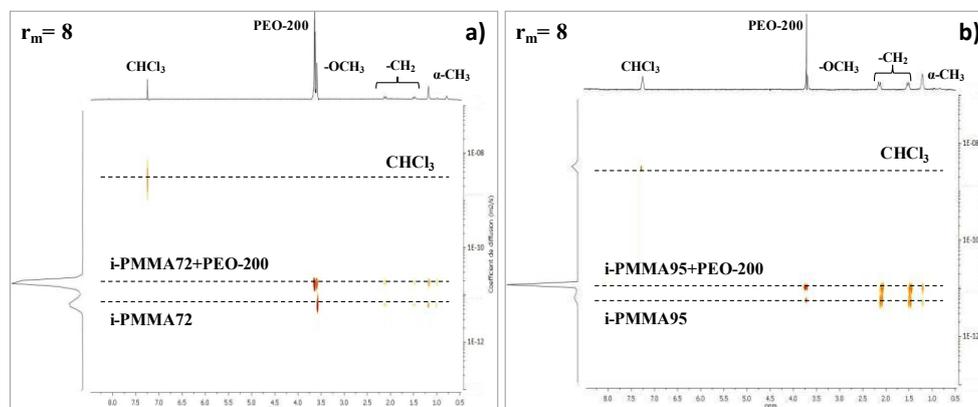


Figure IV-21 : Spectres RMN DOSY 1H des mélanges ternaires *i*-PMMA72/PEO-200/ $CDCl_3$ (a) et *i*-PMMA95/PEO-200/ $CDCl_3$ (b) à $r_m=8$.

Nous pouvons à première vue remarquer que les résultats de diffusion observés pour les solutions en présence de PEO-200, présentent les mêmes caractéristiques que pour les systèmes précédents pour lesquels nous constatons deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 . C'est pourquoi, nous décrirons plus rapidement les phénomènes de diffusion observés pour ces systèmes PMMA isotactique/PEO-200/ $CDCl_3$.

Ces résultats montrent en effet, que dès l'ajout de PEO-200 dans le milieu PMMA isotactique/ $CDCl_3$, le PMMA présente deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 inférieurs à ceux du *i*-PMMA72 du *i*-PMMA95 et du PEO-200 dans les mélanges polymère/ $CDCl_3$, respectivement $(10,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$, $(10,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$ et $(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces différences de valeurs de coefficient de diffusion peuvent être expliquées par la formation de deux populations d'agrégats dans les solutions. Les agrégats de coefficient de diffusion D_1 sont ainsi constitués de PMMA isotactique et de PEO-200, tandis que les agrégats de coefficient de diffusion D_2 sont essentiellement formés de PMMA isotactique. De plus, les **Tableaux IV-7** et **IV-8** montrent que ces deux populations sont observées à toutes les valeurs de r_m .

r_m	$D_{CHCl_3} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{obs} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_1 (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_2 (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$
0	$3,3 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	-
0,25	$3,3 \pm 0,2$	$0,41 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
0,5	$3,3 \pm 0,2$	$0,48 \pm 0,02$	$2,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
0,75	$3,3 \pm 0,2$	$0,68 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$
1	$3,3 \pm 0,2$	$0,71 \pm 0,04$	$1,9 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$
2	$3,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,2$
4	$3,3 \pm 0,2$	$0,83 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,3$
6	$3,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,06$	$2,4 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$
8	$3,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,07$	$2,0 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$

Tableau IV-7 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du *i*-PMMA72 pour le système ternaire *i*-PMMA72/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

r_m	$D_{CHCl_3} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{obs} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_1 (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_2 (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$
0	$3,0 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,5$	$10,9 \pm 0,5$	-
0,25	$3,0 \pm 0,2$	$0,86 \pm 0,4$	$1,80 \pm 0,09$	$6,2 \pm 0,3$
1	$3,0 \pm 0,2$	$0,81 \pm 0,4$	$1,80 \pm 0,09$	$6,0 \pm 0,3$
2	$3,0 \pm 0,2$	$0,84 \pm 0,4$	$1,70 \pm 0,09$	$5,0 \pm 0,3$
4	$3,1 \pm 0,2$	$0,83 \pm 0,4$	$1,76 \pm 0,09$	$5,0 \pm 0,3$
6	$3,0 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,4$	$1,50 \pm 0,09$	$5,5 \pm 0,3$
8	$3,0 \pm 0,2$	$0,75 \pm 0,4$	$1,00 \pm 0,09$	$5,5 \pm 0,3$

Tableau IV-8 : Coefficients de diffusion du $CHCl_3$ et du *i*-PMMA95 pour le système ternaire *i*-PMMA95/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

D'autre part, les **Figures IV-22a** et **IV-22b** présentent respectivement les rayons hydrodynamiques du *i*-PMMA72 et du *i*-PMMA95 pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m . Ces résultats nous permettent de constater la présence de deux populations de rayon distincts R_{h1} et R_{h2} , corroborant ainsi les deux coefficients de diffusion observés par RMN, dans chacun des cas. Par conséquent, nous remarquons que le phénomène d'agrégation est indépendant de la tacticité du PMMA isotactique.

Cependant, l'évolution des rayons mesurés est différente. Dans le cas du *i*-PMMA72, cette analyse par DLS met en évidence deux phases d'évolution des agrégats : (1) pour r_m compris entre 0 et 1, R_{h1} augmente de $(3,00 \pm 0,03)$ nm à (24 ± 1) nm et R_{h2} est environ égal à 140 nm ; (2) pour r_m supérieur à 1, R_{h1} et R_{h2} sont respectivement environ égaux à 25 et 70 nm. Dans le cas du *i*-PMMA95, R_{h2} reste quasi constant à 40 nm tandis que R_{h1} augmente dès l'ajout de PEO-200 à r_m égal à 0,25 pour atteindre la valeur d'environ 20 nm.

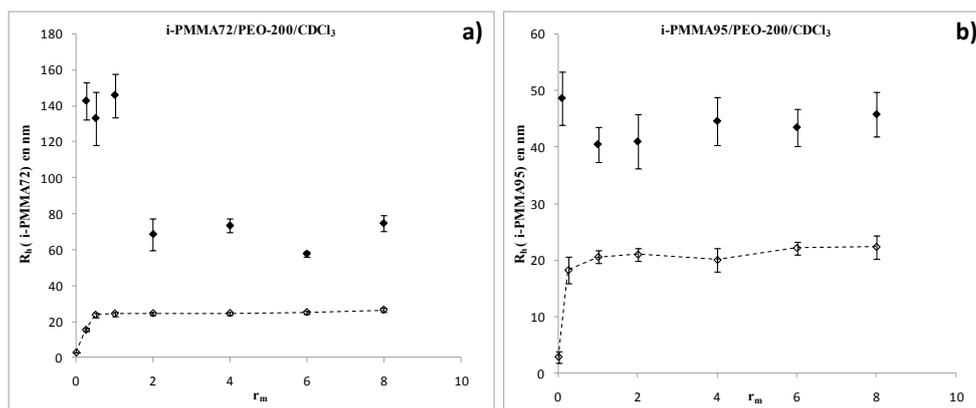


Figure IV-22 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du i-PMMA72 (a) et du i-PMMA95 (b) pour les systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl₃, en fonction de r_m .

5.2. Mise en évidence d'effets intermoléculaires

5.2.a. Systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-200/CDCl₃

Les *Figures IV-23a* et *IV-23b* présentent respectivement le pourcentage de triades syndiotactiques et la fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction du s-PMMA80 dans le système ternaire s-PMMA80/PEO-200/CDCl₃, en fonction r_m .

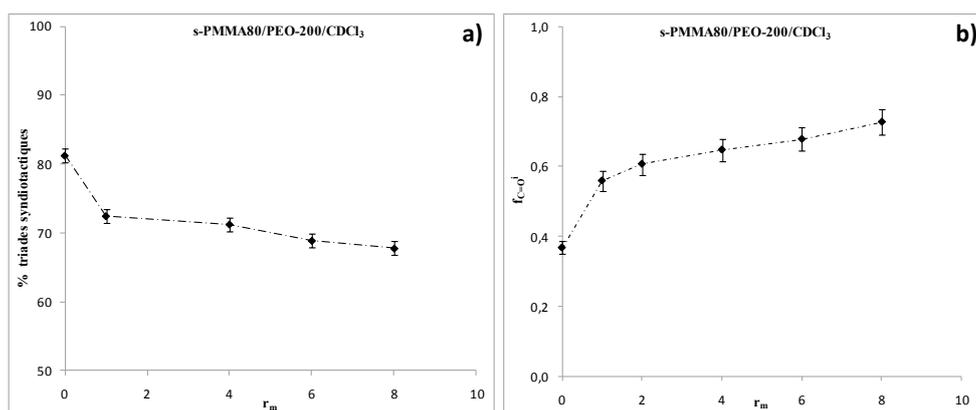


Figure IV-23 : % des triades syndiotactiques (a) et fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction (b) du s-PMMA80 dans le système s-PMMA80/PEO-200/CDCl₃, en fonction de r_m .

Nous pouvons observer sur ces graphiques, que contrairement aux résultats obtenus avec le PEO-1000 et le PEO-400, la proportion de séquences syndiotactiques ainsi que la fraction

$f_{C=O}^i$ du s-PMMA80 dépendent de la concentration de PEO-200, corroborant ainsi les résultats de diffusion par RMN.

D'une part, l'étude par spectroscopie RMN ^1H du système s-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3 (**Figure IV-23a**), met en évidence une diminution relative du pourcentage de triades *rr* par rapport aux triades *mm* et *mr* du s-PMMA80. En effet, la proportion de séquences isotactiques augmente tandis que le pourcentage de triades atactiques reste constant. Cette diminution relative de l'aire du signal RMN ^1H est due à une restriction de la mobilité des groupements du PMMA syndiotactique¹⁷¹ induite par des interactions stéréospécifiques entre le s-PMMA80 et le PEO-200. Au vu de ces résultats, nous pouvons ainsi supposer que le PEO-200 interagit préférentiellement avec les séquences syndiotactique du s-PMMA80.

D'autre part, la **Figure IV-23b** montre que la fraction $f_{C=O}^i$ du s-PMMA80 augmente avec la concentration de PEO-200. Cette évolution indique que les groupements carbonyles du PMMA syndiotactique sont en interaction avec le PEO-200 et corrobore les résultats obtenus par RMN ^1H .

De plus, les résultats de DLS et de diffusion indiquent le rayon R_{h1} (**Figure IV-20b**) ainsi que la proportion x_1 (**Tableau IV-5**) de ces derniers augmentent avec la concentration de PEO-200. Ainsi, contrairement aux PEO-400 et PEO-1000, l'ajout de PEO-200 induit des interactions avec le s-PMMA80 selon un mécanisme distinct de celui observé avec les PMMA isotactiques.

5.2.b. Systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/ CDCl_3

Les pourcentages de triades isotactiques du i-PMMA72 et du i-PMMA95 dans les systèmes PMMA isotactique/PEO-200/ CDCl_3 , sont présentés sur la **Figure IV-24a** en fonction de r_m . Cette étude par spectroscopie RMN ^1H met en évidence une évolution en deux étapes du pourcentage de séquences isotactiques du i-PMMA72 et du i-PMMA95. Au cours de la première étape, pour r_m inférieur à 1, nous pouvons observer une baisse significative d'environ 20%, des pourcentages de triades isotactiques. Ainsi, cette première phase d'interaction est marquée par des interactions stéréospécifiques entre les séquences isotactiques des PMMA et le PEO-200. Au cours de la seconde étape, les proportions de triades *mm* sont indépendantes de la concentration de PEO-200.

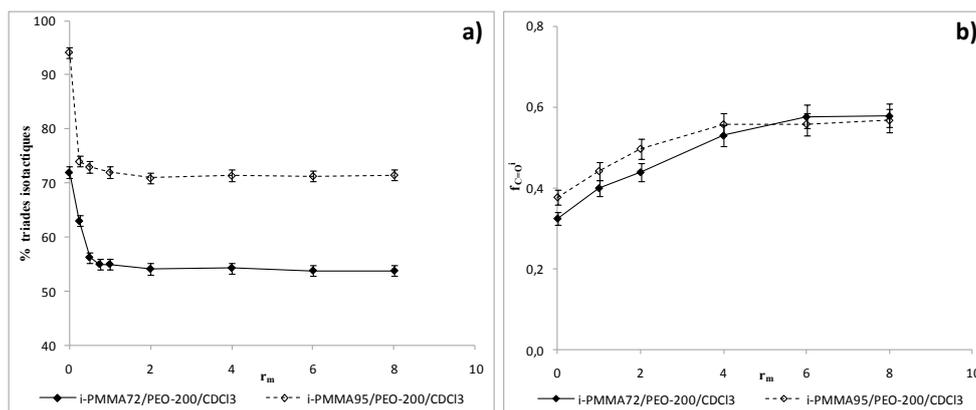


Figure IV-24 : % des triades isotactiques (a) et fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction (b) des PMMA isotactiques pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-200/CDCl₃, en fonction de r_m .

Cependant, la **Figure IV-24b** montre que la fraction $f_{C=O}^i$ des PMMA isotactiques augmente avec la concentration de PEO-200 jusqu'à atteindre un plateau à r_m égal à 4. Ces résultats suggèrent d'une part, des interactions non stéréospécifiques entre le PMMA et le PEO-200 et d'autre part, une troisième étape d'interaction au sein des systèmes PMMA isotactiques/PEO-200/CDCl₃.

Ces analyses spectroscopiques sur les systèmes i-PMMA72/PEO-200/CDCl₃ et i-PMMA95/PEO-200/CDCl₃ mettent en évidence trois étapes d'interaction dépendantes de la concentration de PEO-200. Pour r_m inférieur à 1, nous pouvons en déduire à partir des résultats de diffusion ainsi que de l'analyse des interactions, que l'augmentation du rayon R_{h1} (**Figure IV-22**) dans les deux systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/CDCl₃ est due aux interactions préférentielles entre les séquences isotactiques de solvation moins fortes des PMMA et le PEO-200. Ainsi cette première étape est caractérisée par l'augmentation de la taille et la multiplication des agrégats de rayon R_{h1} . En effet, la **Figure IV-25** met en évidence l'augmentation de la fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} avec r_m . De plus, les **Figures IV-26a** et **IV-26b** montrent respectivement qu'au cours de cette première étape, que le rapport entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA n_{OE}^{ad}/n_{MMA} est faible et que la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés est constante. La totalité des chaînes de PEO-200 étant en interaction avec le PMMA isotactique, seule une faible fraction de PEO-200 est en interaction.

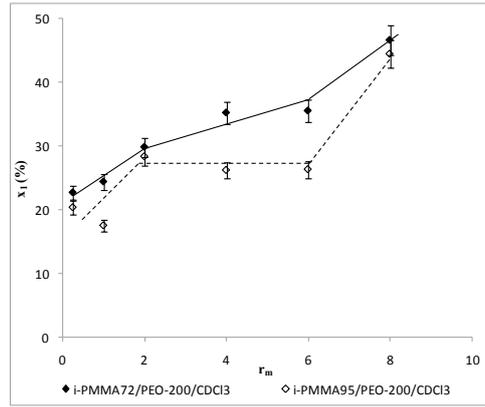


Figure IV-25 : Fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} pour les systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

Au cours de la deuxième étape, pour r_m compris entre 1 et 4, l'adsorption du PEO-200 sur toute la chaîne de PMMA isotactique conduit à une augmentation du nombre de motifs OE adsorbés n_{OE}^{ad}/n_{MMA} et de la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés (Figures IV-26). La fraction x_1 d'agrégats de rayon R_{h1} (Figure IV-25) augmentant plus lentement pour le i-PMMA72 et étant constante pour le i-PMMA95, nous pouvons supposer les chaînes de PEO-200 s'adsorbent préférentiellement à la surface des agrégats de rayon R_{h1} stabilisant ainsi la taille des deux populations.

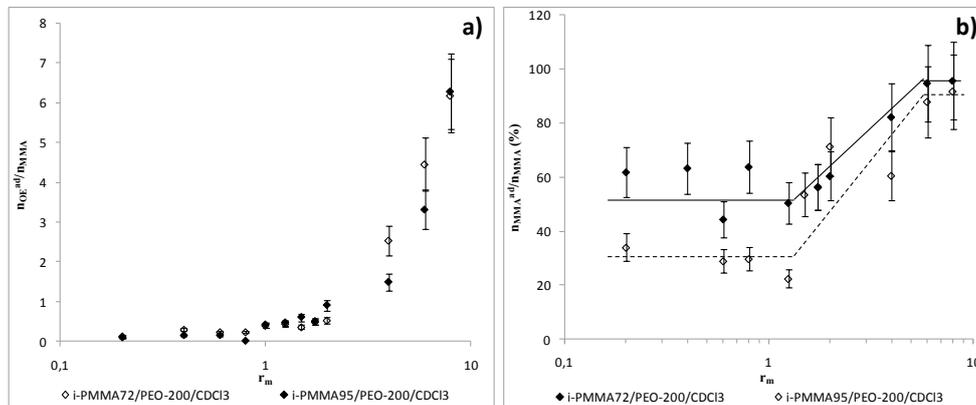


Figure IV-26 : Rapport entre le nombre de motifs OE adsorbés et le nombre de motifs MMA n_{OE}^{ad}/n_{OE} (a) et proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbé (b) pour les systèmes ternaires PMMA isotactique/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

Pour r_m supérieur à 4, la troisième étape est caractérisée par l'adsorption de plusieurs segments OE sur un segment MMA (Figure IV-26a). La proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} est alors constante (Figure IV-26b), ce qui corrobore les analyses spectroscopiques par infrarouge

(**Figure IV-25**) montrant que la fraction $f_{C=O}^i$ ne varie pas avec r_m . De plus, l'augmentation de la fraction x_1 au cours de cette étape, indique l'excès de PEO-200 conduit à des interactions entre le PEO-200 et le PMMA isotactique compris dans les agrégats de rayon R_{h2} pour former des agrégats de rayon R_{h1} .

En résumé, nous retrouvons avec les solutions en présence de PEO-200, un mécanisme d'interaction en trois étapes tel que pour les systèmes PMMA isotactique/PEO-1000/ $CDCl_3$ et PMMA isotactique/PEO-400/ $CDCl_3$.

Cependant, nous allons à présent analyser la conformation des polymères afin de conclure si les transitions conformationnelles génèrent également le mécanisme d'interaction.

5.3. Analyse globale des résultats spectroscopiques : conformation des polymères

Les **Figures IV-27a**, **IV-27b** et **IV-27c** présentent les rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge ν_3 à ν_5 , de la conformation des PMMA stéréoréguliers, s-PMMA80, i-PMMA72 et i-PMMA95, en fonction de la concentration de PEO-200. Cette étude par spectroscopie infrarouge montre que la conformation des groupements latéraux, A_{ν_3}/A_{ν_4} , et de la chaîne principale, $A_{\nu_5}/A_{\nu_{réf}}$, des PMMA stéréoréguliers est indépendante de r_m , sur toute la gamme de concentration de PEO-200 étudiée. Notons que nous gardons pour le rapport d'intensité la même échelle que pour les systèmes i-PMMA/PEO-400/ $CDCl_3$, à titre comparatif (cf. **Figure IV-17**, p.130). Nous remarquons en effet pour ces systèmes une évolution de la conformation des PMMA isotactiques.

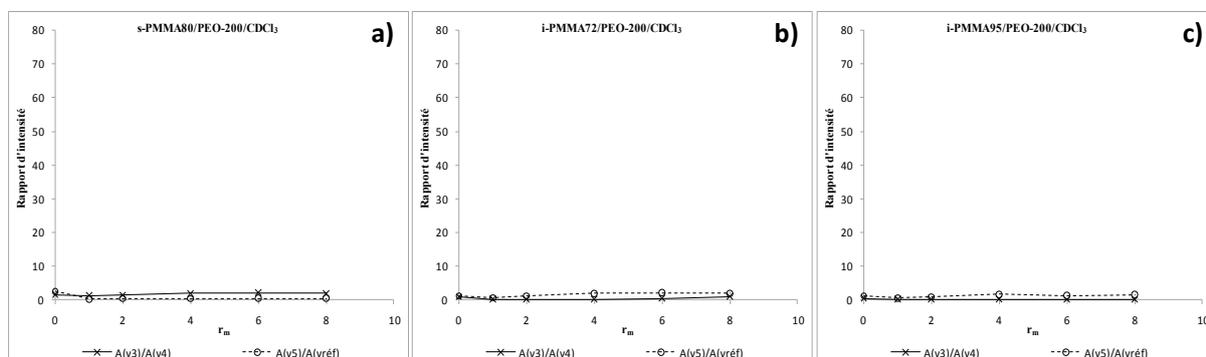


Figure IV-27 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du s-PMMA80 (a), du i-PMMA72 (b) et du i-PMMA95 (c) pour les systèmes PMMA/PEO-200/ $CDCl_3$, en fonction r_m .

La chaîne principale des macromolécules de PMMA conservent alors une conformation majoritairement *trans-trans*, tandis que les groupements méthoxy se maintiennent dans une conformation *trans*. Notons que les spectres NOESY de ces mélanges PMMA stéréoréguliers/PEO-200/ CDCl_3 (**Figure IV-28**) confirment ses observations. En effet, nous pouvons constater que ces spectres 2D révèlent la présence de corrélation entre les groupements $-\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_3$ et $\alpha\text{-CH}_3$ des PMMA à r_m égal à 8. Sachant que ces effets NOE sont observés à toutes les valeurs de r_m , nous pouvons en déduire que les PMMA stéréoréguliers ne subissent pas de transition conformationnelle. De plus, ces résultats mettent en évidence une corrélation entre le PEO-200 et les groupements des PMMA, confirmant ainsi les interactions spécifiques entre les deux polymères.

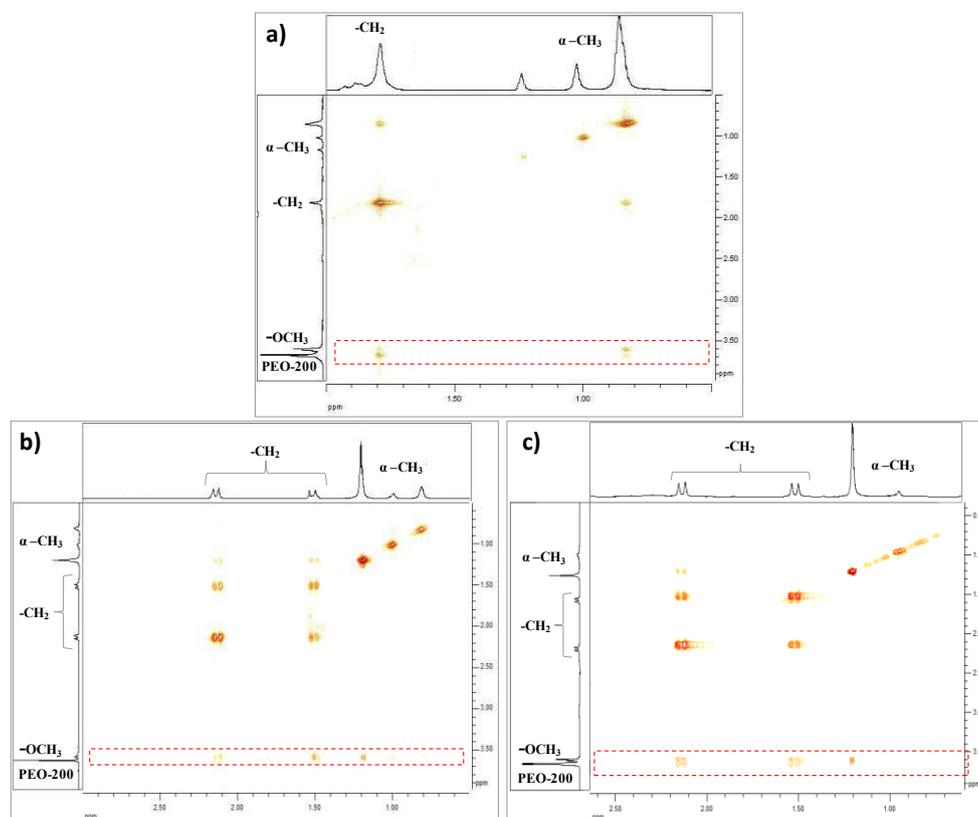


Figure IV-28 : Spectres NOESY $^1\text{H}-^1\text{H}$ des mélanges *s*-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3 (a), *i*-PMMA72/PEO-200/ CDCl_3 (b) et *i*-PMMA95/PEO-400/ CDCl_3 (c) à $r_m=8$.

D'autre part, en spectroscopie infrarouge, les modes de vibrations à 1325 et 1350 cm^{-1} sont respectivement représentatifs des conformations *trans planaire* et *hélicoïdale* du PEO-200. Les **Figures IV-29a**, **IV-29b** et **IV-29c** montrent ainsi l'évolution conformationnelle du

PEO-200 en fonction de r_m , pour les systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO-200/ CDCl_3 . Ces résultats mettent en évidence la conformation fortement *hélicoïdale* PEO-200 lorsque celui-ci est en solution diluée dans le chloroforme en l'absence de PMMA. Nous pouvons également remarquer que la présence de s-PMMA80 et de i-PMMA72 n'influe pas sur la conformation du PEO-200 sur toute la gamme de r_m étudiée. En revanche, les interactions spécifiques entre le PEO-200 et le i-PMMA95 induisent une reconformation *trans planaire* partielle des chaînes de PEO-200.

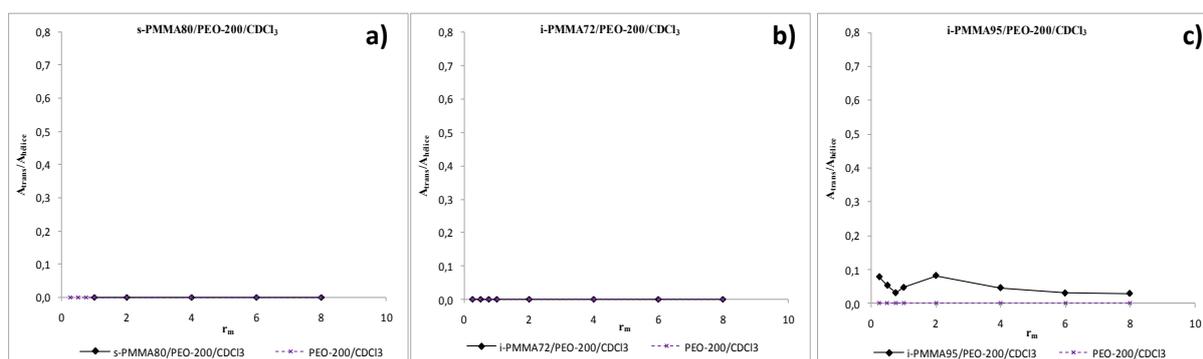


Figure IV-29 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-200 dans les systèmes ternaires s-PMMA80/PEO-200/ CDCl_3 (a) i-PMMA72/PEO-200/ CDCl_3 (b) i-PMMA95/PEO-200/ CDCl_3 (c), en fonction r_m .

Ces analyses par spectroscopie infrarouge et RMN NOESY mettent en évidence l'absence de transition conformationnelle des polymères des systèmes ternaires PMMA stéréoréguliers/PEO-200/ CDCl_3 . En effet, contrairement aux systèmes ternaires contenant du PEO-1000 et du PEO-400, les interactions PMMA/PEO-200 n'induisent pas de manière déductive un changement de conformation de la chaîne principale des polymères. Cette stabilité conformationnelle pourrait alors être l'explication des interactions entre l'isomère syndiotactique et le PEO-200. En effet, dans le cas du PMMA syndiotactique, le s-PMMA80, les restrictions conformationnelles de la chaîne principale de PMMA syndiotactique dues aux interactions intramoléculaires fortes¹⁷³, permettent de justifier l'absence de reconformation. Cependant, la conformation fortement *hélicoïdale* ainsi que la longueur des chaînes du PEO-200 favorisent les interactions préférentielles entre les séquences syndiotactiques du s-PMMA80 et le PEO-200 (Figure IV-24a).

En résumé, dans le cas des PMMA isotactiques, les i-PMMA72 et i-PMMA95, la présence du PEO-200 induit trois étapes d'interaction entre le PMMA/PEO. Les analyses conformationnelles montrent que ces différentes phases d'interaction ne génèrent pas de transition conformationnelle des polymères. En effet, la conformation rigide et *hélicoïdale* du PEO-200 favorise les interactions avec les PMMA stéréoréguliers.

5.4. Conclusions

L'étude des systèmes PMMA stéréorégulier/PEO-200/ CDCl_3 a permis de confirmer l'effet de la longueur des chaînes de PEO sur les interactions PMMA/PEO. Nous remarquons notamment que les interactions PMMA/PEO-200 sont indépendantes de la tacticité du PMMA. Dans le cas du s-PMMA80, les interactions entre les polymères sont favorisées par la conformation rigide et *hélicoïdale* du PEO-200. Un mécanisme d'interaction caractéristique de l'isomère syndiotactique est alors observé.

Dans les cas des PMMA isotactiques, les résultats relatifs aux mélanges constitués de PEO-200 diffèrent des résultats observés avec les PEO-1000 et -400. En effet, la conformation rigide et *hélicoïdale* du PEO-200 n'induit pas de reconformation de la chaîne principale de i-PMMA au cours des interactions PMMA/PEO-200. Cependant, un mécanisme en trois étapes est également observé.

6. Effet de la masse molaire de PEO

6.1. Sur la conformation du PEO

L'étude des systèmes PMMA/PEO/ CDCl_3 a montré que les interactions PMMA/PEO sont fortement dépendantes de la conformation des polymères. La conformation *hélicoïdale* du PEO favorise les interactions préférentielles avec les triades *mm* des PMMA isotactiques, et la conformation *trans-gauche* de la chaîne principale du i-PMMA privilégie l'adsorption non stéréospécifique du PEO sur les macromolécules de PMMA. Ces conclusions ont été émises suite à l'étude des systèmes PMMA/PEO-1000/ CDCl_3 et PMMA/PEO-400/ CDCl_3 . Cependant, les analyses effectuées sur les systèmes PMMA/PEO-200/ CDCl_3 ne conduisent pas à une réorganisation des chaînes de polymères. Au regard de ces observations, nous pouvons supposer que cette différence observée avec le PEO-200 est due à la conformation

rigide et *hélicoïdale* du polymère qui favorise les interactions avec le PMMA. Nous avons en effet, constaté que les interactions PMMA/PEO-200 sont indépendantes de la tacticité du PMMA.

La **Figure IV-30** présente les rapports d'intensité des ces modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation des PEO-200, -400 et -1000 dans CDCl_3 , en fonction r_m . D'après ce graphique, nous pouvons remarquer que le PEO-200 est préférentiellement sous la forme *hélicoïdale* dans le chloroforme. *A contrario*, les PEO-400 et -1000 présentent une proportion de conformation *trans-planaire*. La conformation du PEO est alors dépendante de la masse molaire du polymère. Cependant, les informations décrites dans la littérature diffèrent quelque peu. Enriquez *et al.*¹⁸⁰ ont en effet constaté que le PEO seul en solution passe d'une conformation *hélicoïdale* à une conformation plus étendue. Il faut noter que cette étude a été menée avec des PEO de masse molaire supérieure à 40 000 g/mol. Nous pouvons donc supposer, d'après la littérature et les résultats que nous avons obtenus, que l'augmentation de la masse molaire de PEO induit une conformation *trans-planaire*. Par conséquent, la conformation fortement *hélicoïdale* du PEO-200 est due à sa masse molaire réduite, 200 g/mol.

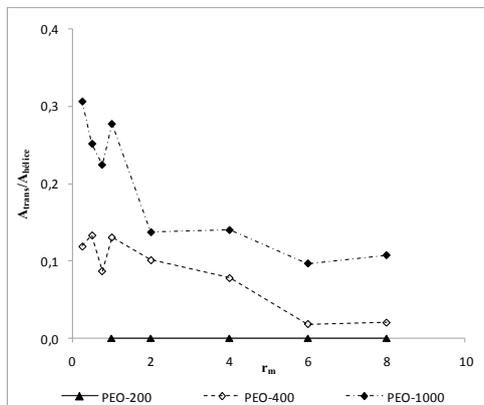


Figure IV-30 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation des PEO-200, -400 et -1000 dans CDCl_3 , en fonction r_m .

La conformation *hélicoïdale* du PEO-200 favorise les interactions PMMA stéréoréguliers/PEO-200 sans reconformation de la chaîne principale du PMMA. Ainsi, malgré la flexibilité conformationnelle restreinte du PMMA syndiotactique, nous pouvons observer des interactions stéréospécifiques entre les séquences syndiotactiques du s-PMMA80 et le PEO-200. Nous pouvons donc conclure à un effet prépondérant de la masse molaire du PEO sur les interactions PMMA/PEO, du à la conformation du polymère.

6.2. Sur la taille des agrégats

6.2.a. Systèmes ternaires i-PMMA95/PEO/CDCl₃

L'analyse des systèmes PMMA isotactique/PEO/CDCl₃, a permis de mettre en évidence des interactions préférentielles entre le PMMA isotactique et le PEO conduisant à la formation de deux populations d'agrégats différenciés par leur rayon hydrodynamique, R_{h1} et R_{h2} avec R_{h1} inférieur à R_{h2} . Les agrégats de rayon R_{h2} sont constitués de PMMA, tandis que les agrégats de rayon R_{h1} sont constitués de PMMA et PEO. Le PEO a donc une influence directe sur la taille de ces derniers.

Dans le cas des systèmes i-PMMA95/PEO/CDCl₃, les rayons hydrodynamiques R_{h1} et R_{h2} sont respectivement présentés sur les **Figures IV-32a** et **IV-32b** en fonction de r_m . La **Figure IV-32a** montre que la masse molaire du PEO influe sur la taille des agrégats de rayon R_{h1} .

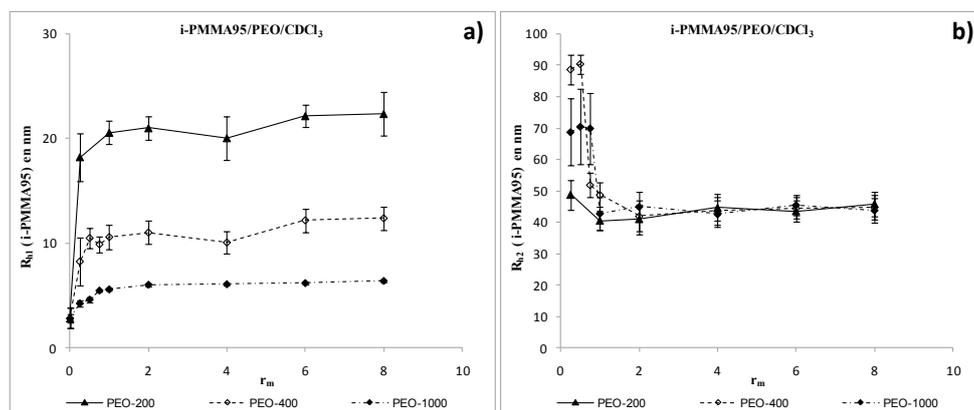


Figure IV-31 : Rayon hydrodynamique mesuré par DLS des agrégats de rayon R_{h1} (a) et de rayon R_{h2} (b) pour le système i-PMMA95/PEO/CDCl₃, en fonction de r_m .

Cependant, les évolutions de taille des agrégats sont similaires. En effet, un plateau est atteint dès l'ajout de PEO-200 à r_m égal à 0,25. En revanche, en présence de PEO-400 et PEO-1000, l'augmentation du rayon hydrodynamique est progressive respectivement jusqu'à r_m égal à 0,5 et r_m égal à 1. Tel que nous pouvons le constater sur la **Figure IV-33**, la concentration de PEO à partir de laquelle nous observons un pourcentage de séquences isotactique du i-PMMA95 constant, coïncide avec ces dernières valeurs de r_m . La croissance de la taille des agrégats de rayon R_{h1} , correspond donc à la première étape d'interaction i-PMMA95/PEO. Ce graphique

permet également de constater que la taille de ces agrégats est dépendante de la masse molaire de PEO. En supposant que le PEO s'adsorbe à la surface des agrégats de rayon R_{h1} , ces résultats indiquent que la masse molaire du PEO influe sur le potentiel de stabilisation du polymère. Ainsi ce dernier diminue avec la longueur des chaînes de PEO.

D'autre part, la **Figure IV-32b** montre l'évolution du rayon R_{h2} en fonction de r_m pour les systèmes i-PMMA95/PEO/ $CDCl_3$. Nous pouvons constater qu'au cours de la première étape d'interaction, le rayon R_{h2} diffère avec la masse molaire du PEO. Cependant, nous n'observons pas de relation de proportionnalité, en effet R_{h2} est environ égal à 50 nm pour le PEO-200, et à 90 et 70 nm respectivement pour les PEO-400 et -1000. Néanmoins, R_{h2} atteint un plateau à environ 40 nm pour chacun des mélanges à r_m égal à 1. Ainsi, la stabilisation des agrégats de rayon R_{h1} au cours de la deuxième étape induit une modification de tension de surface qui permet de maintenir le rayon R_{h2} à environ 40 nm quelle que soit la taille des chaînes de PEO.

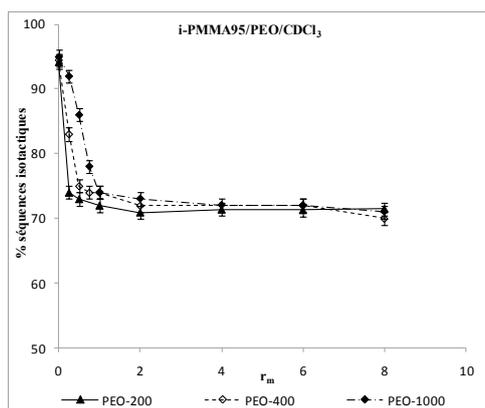


Figure IV-32 : % de triades isotactiques du i-PMMA95 calculés à partir des pics représentatifs des groupements $\alpha-CH_3$ du PMMA par RMN 1H pour les systèmes i-PMMA95/PEO/ $CDCl_3$, en fonction de r_m .

6.2.b. Systèmes ternaires i-PMMA72/PEO/CDCl₃

Dans le cas des systèmes i-PMMA72/PEO/CDCl₃, nous observons également un effet de la masse molaire de PEO sur la taille des agrégats de rayons R_{h1} et R_{h2} (**Figures IV-33a** et **IV-33b**). Malgré des évolutions similaires, nous constatons en effet que la diminution de la masse molaire de PEO induit une augmentation de la taille des agrégats. Ainsi, tout comme ce qui est observé dans le cas des systèmes i-PMMA95/PEO/CDCl₃, le potentiel de stabilisation du PEO diminue avec la masse molaire de celui-ci.

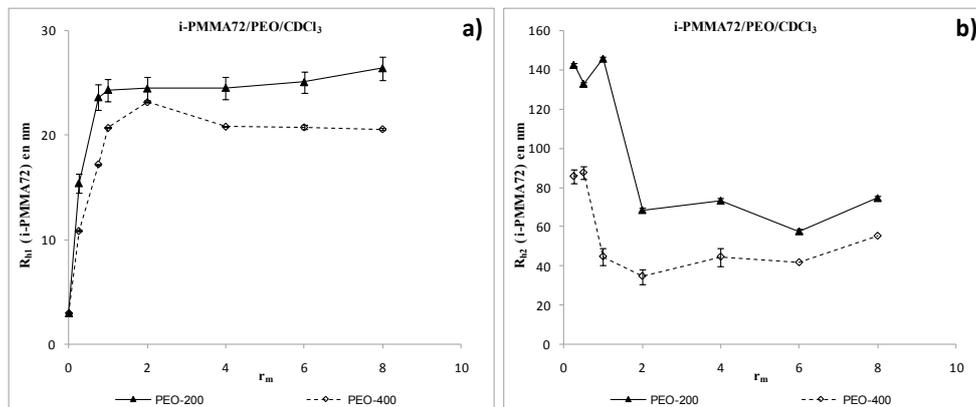


Figure IV-33 : Rayon hydrodynamique mesuré par DLS des agrégats de rayon R_{h1} (a) et de rayon R_{h2} (a) pour le système i-PMMA72/PEO/CDCl₃, en fonction de r_m .

7. Conclusions du Chapitre IV

L'étude de systèmes complémentaires aux mélanges étudiés dans le *Chapitre III*, a permis d'une part, de confirmer l'influence de la conformation des polymères sur les interactions PMMA/PEO, et d'autre part, de mettre en évidence l'effet de la masse molaire de PEO.

Dans un premier temps, nous avons introduit le i-PMMA72 composé de 72% de triades isotactiques. Nous avons remarqué que le système i-PMMA72/PEO-1000/ CDCl_3 ne conduit pas à des interactions stéréospécifiques entre les séquences isotactiques du i-PMMA72 et le PEO-1000. Suite à cette analyse, nous avons démontré que le PMMA isotactique n'est pas un facteur déterminant permettant les interactions stéréospécifiques PMMA/PEO-1000. De plus, nous n'observons pas d'interactions non stéréospécifiques i-PMMA72/PEO-1000. Nous en avons donc déduit que les interactions non stéréospécifiques ne peuvent avoir lieu sans une première étape de structuration du mélange via des interactions stéréospécifiques.

Ensuite, l'étude des systèmes PMMA isotactique/PEO-400/ CDCl_3 , a permis de mettre en évidence un mécanisme d'interaction en trois étapes généré par la conformation du i-PMMA72, i-PMMA95 et du PEO-400. Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'effet de la longueur des séquences isotactique du i-PMMA sur les interactions PMMA isotactique/PEO-1000.

Enfin, l'étude des systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO-200/ CDCl_3 a permis de mettre en évidence les interactions spécifiques PMMA isotactique/PEO-200 et s-PMMA80/PEO-200. Contrairement au PEO-400 et -1000, les interactions avec le PEO-200 sont donc indépendantes de la tacticité du PMMA, du fait de la conformation rigide et préférentiellement *hélicoïdale* du PEO-200. L'utilisation de ce PEO de plus petite masse molaire a permis de conclure à un effet prépondérant de la conformation du PEO sur les interactions PMMA/PEO dans le CDCl_3 . C'est en effet cette conformation qui permet d'initier le procédé d'agrégation du PMMA et du PEO par des interactions préférentielles. Ensuite, ce n'est qu'une fois que cette première étape est validée que l'ajout du PEO conduit à des interactions non stéréospécifiques.

Chapitre V :
Influence du PEO sur la formation
du stéréocomplexe du PMMA

Introduction

Les suspensions colloïdales de matériaux composites suscitent un vif intérêt dans différents domaines de la chimie appliquée. De plus, dans divers procédés tels que le relargage contrôlé, la localisation ainsi que la dynamique d'échange de molécules actives jouent un rôle majeur. Dans ce chapitre, nous utilisons une dispersion de nanocapsules creuses de PMMA. Ces objets nanostructurés sont élaborés par la technique du Layer-by-Layer via la formation d'un stéréocomplexe entre les PMMA isotactique et syndiotactique dans l'acétonitrile¹³². Le PEO de différente masse molaire (200, 400 et 1000 g/mol) est utilisé comme petite molécule qui diffuse dans ce système, l'objectif étant d'étudier l'influence de la présence de PEO sur la structure des nanocapsules creuses de PMMA.

Cependant, les analyses présentées dans les *Chapitres III* et *IV* ont permis de mettre en évidence des interactions spécifiques entre le PMMA isotactique et le PEO dans le chloroforme. Nous avons alors dans une première partie, évalué l'influence de la présence du PEO sur la formation du stéréocomplexe du PMMA dans l'acétonitrile. Puis dans une deuxième partie, nous avons observé l'effet de ces macromolécules de petite masse molaire sur la dispersion colloïdale de nanocapsules creuses de PMMA.

Partie A : Influence du PEO sur l'agrégation de PMMA stéréoréguliers

Nous décrivons dans cette partie l'influence de la présence du PEO dans des solutions de stéréocomplexe du PMMA dans l'acétonitrile. Afin d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes observés, nous détaillons par la suite l'étude des systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/CD₃CN.

1. Influence du PEO sur la formation du stéréocomplexe

1.1. PMMA stéréoréguliers dans le CD₃CN

1.1.a. Choix des PMMA

La formation du stéréocomplexe du PMMA peut être évaluée par spectroscopie RMN ¹H à l'aide du facteur p de protons associés, utilisé dans la littérature par Spěvácěk et Schneider⁴⁷. En transposant le calcul décrit dans la littérature⁹² (*Chapitre I*, cf. p.55) à nos systèmes, nous arrivons à l'équation suivante :

$$p = \frac{n_{MMA}^{ad}}{n_{MMA}} = 1 - \frac{\left(\frac{A_{OCH_3}}{A_{TMS}}\right)_{CD_3CN}}{\left(\frac{A_{OCH_3}}{A_{TMS}^{*33}}\right)_{CDCl_3}} \quad (V-I)$$

où A_{OCH_3}/A_{TMS} représente le rapport des aires des pics RMN ¹H caractéristiques des groupements -OCH₃ des PMMA et du TMS, pour les systèmes PMMA isotactique/PMMA syndiotactique dans l'acétonitrile deutéré et le chloroforme deutéré contenant respectivement 1% et 0,03% en volume de TMS. Notons que le mélange des isomères dans le chloroforme est utilisé comme référence car ce dernier est un solvant non complexants du PMMA.^{114, 124, 129} D'autre part, ce facteur p peut être assimilé à la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA en interaction dont le calcul est décrit dans le *Chapitre III* (cf. p.92). Ce rapport n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} permet alors de quantifier le nombre de segments MMA impliqués dans la formation du stéréocomplexe.

Le **Tableau V-2** présente la proportion p de segments MMA adsorbés pour les mélanges i-PMMA95/s-PMMA/solvant. Le choix de l'isomère isotactique s'est porté sur le i-PMMA95 contenant 95% de triades *mm*, car la formation du stéréocomplexe du PMMA est favorisée par une importante stéréorégularité des polymères.¹¹⁸ Nous avons ainsi effectué des essais avec deux types d'isomères syndiotactiques, le s-PMMA80 et le s-PMMA87, afin d'évaluer dans quel cas la formation du stéréocomplexe du PMMA est la plus favorable. Il faut noter que le rapport stœchiométrique en masse isotactique/syndiotactique, i/s, optimal favorisant la formation du stéréocomplexe est égal à 1/2.^{113, 125, 126} Nous avons ainsi dans nos solutions une concentration totale en PMMA de 3 g/L, égale à la concentration du PMMA pour les systèmes ternaires PMMA/PEO/CDCl₃.

PMMA syndiotactique ^a	ratio i/s ^a	p (%)
s-PMMA80		
% tacticité i:a:s = 2:19:79	1/2	27
Mn = 31 700 g/mol		
s-PMMA87		
% tacticité i:a:s = 3 :10:87	1/2	95
Mn = 102 000 g/mol		

^a i, a et s représentent respectivement le pourcentage de triades isotactiques, atactiques et syndiotactiques.

Tableau V-1 : Proportion de segments MMA adsorbés p pour les mélanges i-PMMA95/s-PMMA/CD₃CN.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que le s-PMMA87 dont le pourcentage de syndiotacticité est plus important (87%), présente une proportion de segments MMA impliqués dans la stéréocomplexation plus élevée. En effet, malgré une masse molaire élevée qui d'après la littérature^{116, 127} ne favorise pas la formation du stéréocomplexe, 95% des segments MMA sont en interaction. Nous pouvons ainsi en conclure que l'effet de la stéréorégularité du PMMA est prépondérant par rapport à l'influence de la masse molaire du polymère. Nous allons ainsi travailler par la suite avec le stéréocomplexe i-PMMA95/s-PMMA87.

1.1.b. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée

Tout comme pour les systèmes étudiés dans le chloroforme, les PMMA syndiotactique et isotactique ont, dans un premier tant, été étudiés en solution à 3g/L dans le l'acétonitrile. Les

spectres RMN DOSY ^1H de chaque système binaire PMMA stéréorégulier/acétonitrile ainsi que leur spectre RMN ^1H correspondant, sont présentés sur la **Figure V-1**. Sur les deux spectres 2D, le solvant et le PMMA sont virtuellement séparés, puisque des séries de signaux, correspondant aux déplacements chimiques de chaque composé, sont alignés et observés à des coefficients de diffusion distincts. Le signal à 1,96 ppm présentant un coefficient de diffusion élevé correspond au signal résiduel non deutéré de l'acétonitrile. La valeur du coefficient de diffusion des PMMA a été mesurée par rapport aux protons des groupements $-\text{OCH}_3$ dont le déplacement chimique est indépendant de la configuration du polymère.

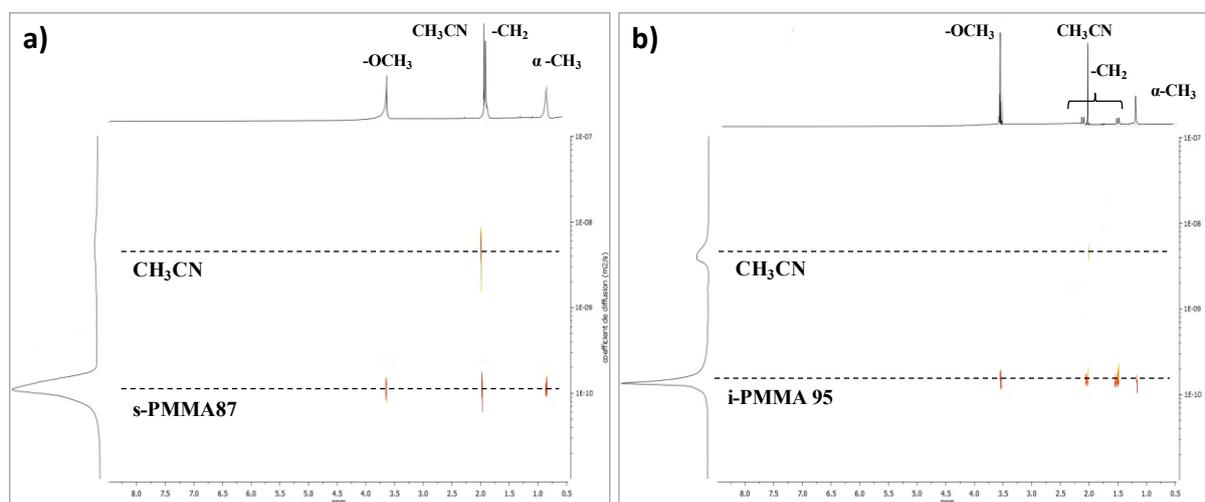


Figure V-1 : Spectres RMN DOSY ^1H des mélanges s-PMMA87/ CD_3CN (a) et i-PMMA95/ CD_3CN (b) à 3 g/L.

Le **Tableau V-2** présente les coefficients de diffusion du s-PMMA87 et du i-PMMA95 dans le chloroforme et l'acétonitrile. Nous pouvons remarquer que les PMMA syndiotactique et isotactique ne présentent qu'un seul coefficient de diffusion bien qu'ils aient des I_p élevés, respectivement 1,26 et 1,27. Nous avons pu observer dans le **Chapitre III** que l'autodiffusion du PMMA dans le chloroforme est indépendante de la tacticité du PMMA. En revanche, nous avons constaté que le coefficient de diffusion du PMMA est proportionnel à la masse molaire du polymère. Le **Tableau V-2** nous permet donc de constater la différence de coefficient de diffusion entre le s-PMMA87 et le i-PMMA95, due à leurs masses molaires distinctes. Ces observations corroborent la loi empirique (**Equation I-11**, cf. p.37) établie par Blum *et al.*³³, qui relie, en solution diluée, le coefficient de diffusion du PMMA dans l'acétonitrile à sa masse molaire. D'après cette loi, le coefficient de diffusion du i-PMMA95 dans l'acétonitrile est compris entre $10,0 \cdot 10^{-10}$ et $0,8 \cdot 10^{-10}$ m^2/s . De même, le s-PMMA87 a un coefficient de

diffusion compris entre $4,8 \cdot 10^{-10}$ et $0,2 \cdot 10^{-10}$ m²/s. L'incertitude étant importante, nos résultats expérimentaux corroborent cette loi empirique.³³

	M_n (10 ³ g/mol)	I_p	D (10 ⁻¹¹ m ² /s)	
			dans CDCl ₃	dans CD ₃ CN
s-PMMA87	102	1,26	8,2 ± 0,4	12,2 ± 0,6
i-PMMA95	32,9	1,27	10,9 ± 0,5	15,6 ± 0,8

Tableau V-2 : Masse molaire, indice de polymolécularité et coefficients du s-PMMA87 et du i-PMMA95 à 3g/L dans CDCl₃ et CD₃CN.

Concernant l'effet du solvant, nous observons pour le s-PMMA87 et le i-PMMA95, des coefficients de diffusion légèrement plus faibles dans le CDCl₃. Comme le prédit l'équation de Stokes-Einstein (*Equation I-5*, cf. p.28), cette différence est due à une viscosité η plus élevée du chloroforme. En effet, la viscosité des solvants est respectivement égale à 0,345 mPa.s et 0,537 mPa.s à 25°C, pour l'acétonitrile et le chloroforme. Comme il est décrit dans la littérature¹⁸², le coefficient de diffusion dépend de la viscosité du solvant plus que de sa qualité. Cependant, le rayon hydrodynamique R_h intervient également dans l'équation de Stokes-Einstein et nous n'observons pas de différence significative du rayon R_h de chaque PMMA dans les deux solvants. En effet, le PMMA syndiotactique a un rayon de (8,8 ± 0,5) nm dans les CDCl₃ et de (9,5 ± 0,4) nm dans CD₃CN. Le PMMA isotactique a un rayon de (3,8 ± 0,4) nm dans les CDCl₃ et de (3,2 ± 0,4) nm dans CD₃CN. Notons néanmoins que le rayon hydrodynamique R_h du PMMA est proportionnel à sa masse molaire moyenne en masse M_w .

1.2. Systèmes stéréocomplexe du PMMA/PEO/CD₃CN

Pour cette étude, le i-PMMA95 et le s-PMMA87 ont tout d'abord été mélangés afin que le stéréocomplexe se forme et le PEO a ensuite été ajouté. La concentration totale de PMMA est de 3 g/L afin d'être à la même concentration que pour les systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/solvant, le rapport stœchiométrique i/s étant égal à 1/2. La concentration de PEO est arbitrairement fixée à 2,7 g/L.

Le *Tableau V-3* présente la proportion p de segments MMA adsorbés pour les mélanges i-PMMA95/s-PMMA87/PEO dans CD₃CN. Nous remarquons que la présence de PEO induit une diminution de la fraction p de protons associés. Nous pouvons ainsi supposer que

l'addition de PEO diminue la formation du stéréocomplexe entre le i-PMMA95 et le s-PMMA87.

	A_{OCH3}	A_{TMS}	A_{OCH3}/A_{TMS}	p (%)
i-PMMA95/s-PMMA87	0,1	12,2	0,01	95
i-PMMA95/s-PMMA87/PEO-1000	0,6	13,1	0,05	76
i-PMMA95/s-PMMA87/PEO-400	0,6	14,8	0,04	79
i-PMMA95/s-PMMA87/PEO-200	0,7	17,7	0,04	80

Tableau V-3 : Proportion p de segments MMA adsorbés pour les mélanges i-PMMA95/s-PMMA87/PEO dans CD_3CN .

De plus, la proportion n_{OE}^{ad}/n_{OE} de segments OE adsorbés varie de 40 à 60% avec la masse molaire du PEO, lorsque ce dernier est en mélange avec le stéréocomplexe du PMMA (*Tableau V-4*).

	n_{OE}	n_{OE}^{ad}	n_{OE}^{ad}/n_{OE}
i-PMMA95/s-PMMA87/PEO-1000	3,67E+19	1,51E+19	41%
i-PMMA95/s-PMMA87/PEO-400	3,67E+19	2,05E+19	55%
i-PMMA95/s-PMMA87/PEO-200	3,67E+19	2,14E+19	58%

Tableau V-4 : Nombre de motifs OE dans les solutions (n_{OE}), adsorbés (n_{OE}^{ad}) et proportion de segments OE adsorbés (n_{OE}^{ad}/n_{OE}).

Pour rappel, le nombre de motifs OE adsorbés (n_{OE}^{ad}) ainsi que le nombre de motifs OE dans les solutions (n_{OE}) sont calculés comme suit :

$$n_{OE}^{ad} = n_{OE} * \left(\frac{\left(\frac{A_{PEO}}{A_{TMS}} \right)_{sans PMMA} - \left(\frac{A_{PEO}}{A_{TMS}} \right)_{avec PMMA}}{\left(\frac{A_{PEO}}{A_{TMS}} \right)_{sans PMMA}} \right) \quad (V-2)$$

où A_{PEO}/A_{TMS} représente le rapport des aires des pics RMN 1H caractéristiques du PEO et du TMS, pour les systèmes avec et sans PMMA à concentration équivalente de PEO.

$$n_{EO} = \frac{C_{PEO}}{M_{PEO}} * V_s * N_A * n_{motifs PEO} \quad (V-3)$$

où C_{PEO} et M_{PEO} sont respectivement la concentration massique et la masse molaire moyenne du PEO, V_s le volume de la solution, N_A le nombre d'Avogadro et $n_{motifs_{PEO}}$ le nombre de motifs respectivement par chaîne de PEO.

Au vu de ces résultats corroborant ce qui est observé en masse dans la littérature¹⁸³, nous pouvons penser que l'ajout de PEO dans une solution de stéréocomplexe du PMMA induit des interactions PMMA/PEO. Ces interactions altèrent en partie la formation du stéréocomplexe. Cependant, nous ne remarquons pas d'effet significatif de la longueur des chaînes de PEO sur la destruction du stéréocomplexe.

1.3. Conclusions

Cette étude préliminaire par RMN 1H , a permis de choisir l'isomère syndiotactique qui conduit, avec le i-PMMA95, à la formation du stéréocomplexe du PMMA. Nous avons ensuite montré que l'ajout de PEO dans les solutions de stéréocomplexe induit des interactions spécifiques PMMA/PEO. Afin de permettre une meilleure compréhension de ces interactions, nous avons par la suite étudié ces interactions au sein des systèmes PMMA stéréorégulier/PEO/ CD_3CN .

2. Effet de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA/PEO

Tout comme pour l'étude des solutions PMMA stéréorégulier/PEO dans le chloroforme, les spectroscopies infrarouge et RMN ont permis de caractériser les systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/ CD_3CN . La concentration de PMMA est alors fixée à 3 g/L tandis que la concentration de PEO varie de 1,3 g/L ($r_m=1$) à 10,6 g/L ($r_m=8$).

2.1. Mise en évidence d'effets intermoléculaires

Les *Figures V-2a* et *V-2b* présentent respectivement la fraction $f_{C=O}^i$ de groupements carbonyles en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge du i-PMMA95 et du s-PMMA87 pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO/ CD_3CN , en fonction de r_m . Ces résultats montrent qu'en l'absence de PEO dans les solutions, soit à r_m égal à 0, la fraction $f_{C=O}^i$ est égale à 0,25 pour les deux isomères. Le PMMA est alors en interaction avec l'acétonitrile. Ainsi les différences conformationnelles entre les PMMA syndiotactique et

isotactique n'influent pas sur la solvation des polymères. Cependant, nous observons des comportements distincts dès l'ajout de PEO dans les solutions. En effet, pour les systèmes i-PMMA95/PEO/CD₃CN, la fraction $f_{C=O}^i$ est indépendante de la masse molaire et de la concentration de PEO. Nous pouvons ainsi en déduire que contrairement à ce qui est observé dans le chloroforme, le PEO n'est pas en interaction avec le i-PMMA95 dans l'acétonitrile. Cette différence est probablement due à la conformation du PMMA isotactique qui est dépendante de la polarité du solvant.¹⁸⁴

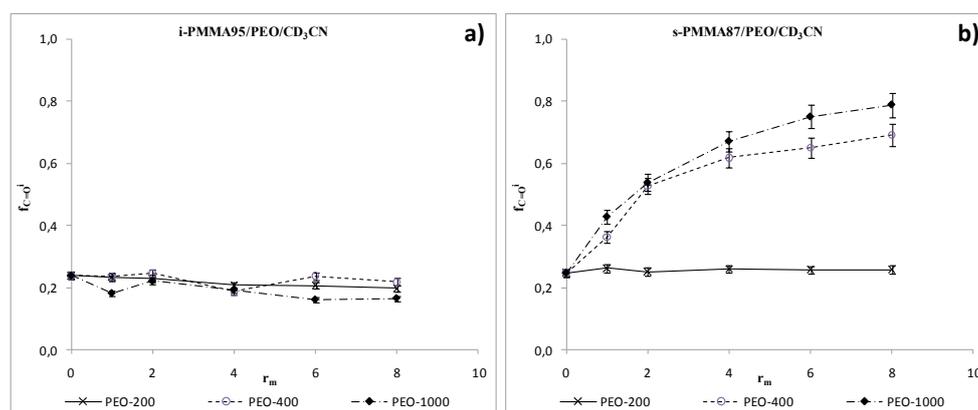


Figure V-2 : Fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction, calculée à partir des modes de vibration infrarouge du i-PMMA95 (a) et du s-PMMA87 (b), pour les systèmes PMMA stéréorégulier/PEO/CD₃CN, en fonction de r_m .

Dans le cas du système s-PMMA87/PEO/CD₃CN, la fraction $f_{C=O}^i$ de groupements C=O en interaction augmente avec la concentration de PEO-400 et de PEO-1000. Ces résultats indiquent que dans l'acétonitrile, le PEO-400 et le PEO-1000 sont préférentiellement en interaction avec l'isomère syndiotactique s-PMMA87, mettant en évidence l'influence de la tacticité du PMMA sur l'adsorption du PEO. Cependant, nous pouvons remarquer que la fraction $f_{C=O}^i$ du s-PMMA87 est indépendante de la concentration de PEO-200 (**Figure V-2b**). D'après les observations faites dans le CDCl₃ (**Chapitre IV**), nous pouvons penser que cet effet de la masse molaire du PEO est dû à des différences conformationnelles que nous étudierons par la suite.

De plus, nous avons évalué la proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés pour ces systèmes à partir de l'aire des pics RMN ¹H représentatifs des groupements du s-PMMA87 et du TMS (**Figure V-3**), à partir du calcul suivant :

$$n_{MMA}^{ad} = n_{MMA} * \left(\frac{\left(\frac{A_{OCH_3}}{A_{TMS}} \right)_{r_m=0} - \left(\frac{A_{OCH_3}}{A_{TMS}} \right)_{r_m}}{\left(\frac{A_{OCH_3}}{A_{TMS}} \right)_{r_m=0}} \right) \quad (V-4)$$

où A_{OCH_3}/A_{TMS} représente le rapport des aires des pics RMN 1H caractéristique du TMS et des groupements $-OCH_3$ du s-PMMA87, pour les systèmes à r_m égal à 0 et à r_m .

Nous pouvons remarquer que ces résultats obtenus par RMN 1H corroborent les analyses établies par spectroscopie infrarouge. En effet, la fraction n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} augmente également avec le rapport r_m , indiquant la présence d'interactions.

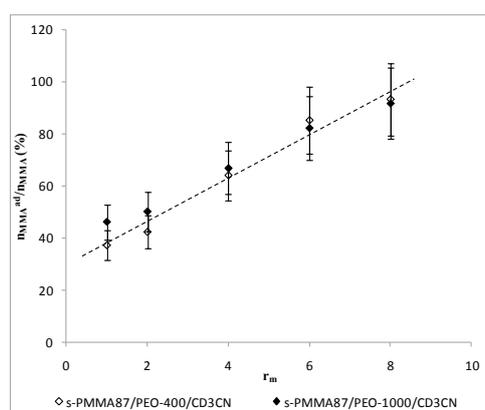


Figure V-3 : Proportion n_{MMA}^{ad}/n_{MMA} de segments MMA adsorbés pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN, en fonction de r_m .

Ces résultats indiquent que contrairement à ce qui est observé dans le chloroforme, l'acétonitrile favorise les interactions entre le PEO et le PMMA hautement syndiotactique. Nous observons cependant, un effet de la masse molaire du PEO que nous supposons induit par la conformation des polymères. Toutefois, le pourcentage de séquences syndiotactiques du s-PMMA87 pour les systèmes s-PMMA87/PEO/CD₃CN, est indépendant de r_m et de la longueur des chaînes de PEO (**Figure V-4**). En effet, les PEO-400 et -1000 n'interagissent donc pas de manière stéréospécifique avec les triades rr du s-PMMA87.

Par la suite, nous présentons une analyse conformationnelle des polymères afin d'expliquer les phénomènes d'interaction observés.

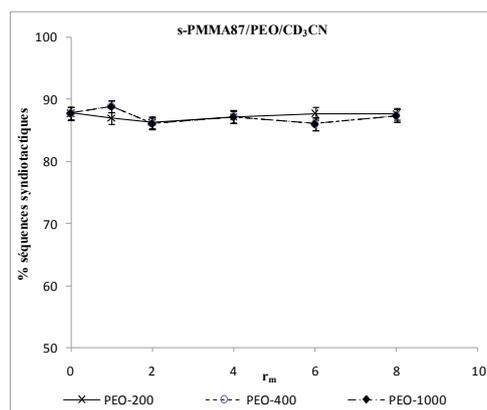


Figure V-4 : % des triades syndiotactiques du s-PMMA87 pour les systèmes s-PMMA87/PEO/CD₃CN, en fonction de r_m .

2.2. Analyse conformationnelle des polymères

Les analyses précédentes ont permis de mettre en évidence l'absence d'interactions spécifiques entre les s-PMMA87 et le PEO-200, et la présence d'interactions PMMA/PEO au sein des systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN. Nous allons à présent détailler les observations relatives à l'analyse conformationnelle des polymères pour chacun de ces systèmes.

2.2.a. En l'absence d'interaction PMMA/PEO

L'analyse conformationnelle du PEO-200 et du s-PMMA87 a été établie par spectroscopie infrarouge pour le système s-PMMA87/PEO-200/CD₃CN. D'une part, la **Figure V-5a** présente la conformation du PEO-200 dans les solutions avec et sans s-PMMA87. Nous pouvons remarquer que la présence du s-PMMA87 n'a pas d'influence sur la conformation du PEO-200. En effet, nous observons entre r_m égal à 1 et r_m égal à 2 une diminution de la proportion de conformation *trans planaire*, qui reste par la suite constante avec l'augmentation de la concentration de PEO-200. La conformation du PEO-200 *hélicoïdale* du PEO-200 ne favorise donc pas l'adsorption du polymère sur les chaînes de s-PMMA87. D'autre part, la conformation de la chaîne principale de s-PMMA87 est indépendante de la concentration de PEO-200 (**Figure V-5b**).

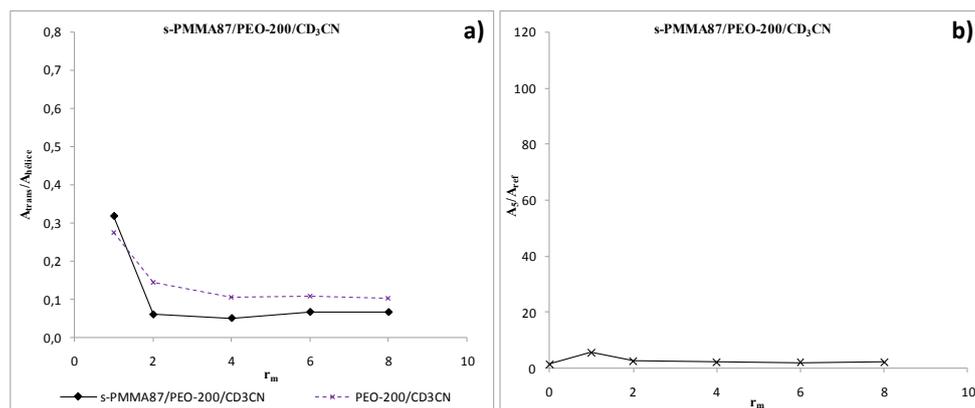


Figure V-5 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-200 (a) et du s-PMMA87 (b) pour le système ternaire s-PMMA87/PEO-200/CD₃CN, en fonction de r_m .

2.2.b. En présence d'interaction PMMA/PEO

Les *Figures V-6a* et *V-6b* présentent respectivement la conformation des PEO-400 et PEO-1000 en fonction de r_m , avec et sans s-PMMA87.

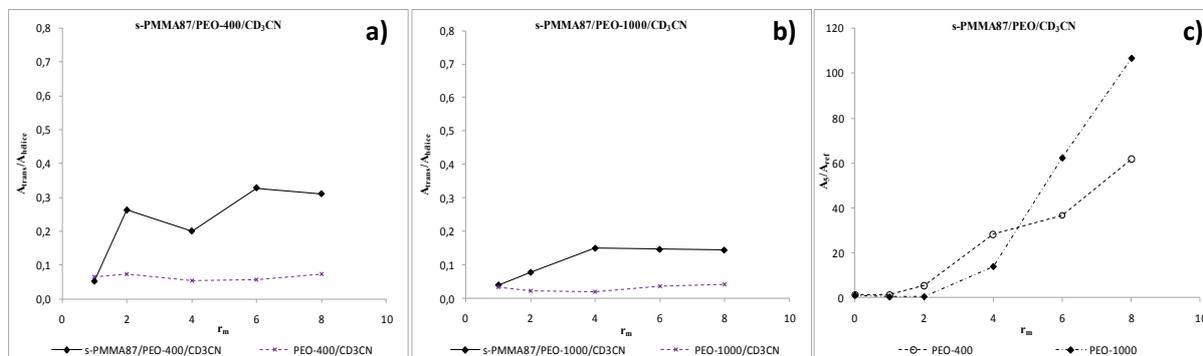


Figure V-6 : Rapports d'intensité des modes de vibration infrarouge représentatifs de la conformation du PEO-400 (a), du PEO-1000 (b) et du s-PMMA87 (c) pour les systèmes ternaire s-PMMA87/PEO/CD₃CN, en fonction de r_m .

Nous observons que la proportion de conformation *trans planaire* des PEO-400 et -1000 augmente avec la présence de s-PMMA87 et avec la concentration du polymère. Cependant, nous pouvons remarquer qu'à r_m égal à 1 la conformation *hélicoïdale* préférentielle des PEO-400 et -1000 permet les interactions avec le s-PMMA87. D'autre part, la conformation du s-PMMA87 évolue également en fonction de r_m pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN (*Figure V-6c*). En effet, la chaîne

principale du s-PMMA87 adopte une conformation *trans-gauche* en présence de PEO-400 et de PEO-1000. Nous pouvons ainsi penser que ce sont les transitions conformationnelles simultanées des deux polymères qui permettent les interactions s-PMMA87/PEO. Cependant la proportion de conformation *tg* est plus importante pour le s-PMMA87 en présence de PEO-1000. La masse molaire du PEO influe donc sur les changements conformationnels du s-PMMA87. Nous pouvons ainsi penser que l'augmentation de la masse molaire de PEO permet une reconformation plus importante de la chaîne principale du PMMA. Cette hypothèse peut ainsi permettre d'expliquer l'absence d'interaction observée pour le système s-PMMA87/PEO-200/CD₃CN.

Contrairement à ce qui est observé dans la chloroforme (*Chapitre III et IV*), les études précédentes ont permis de mettre en évidence des interactions spécifiques entre le PMMA syndiotactique et les PEO-400 et -1000. Nous pouvons penser que la comparaison peut se faire en termes de qualité de solvation du PMMA. En effet, le chloroforme est thermodynamiquement un bon solvant pour le PMMA. *A contrario*, l'acétonitrile est relativement un mauvais solvant avec une température θ , respectivement pour le s-PMMA et le i-PMMA, de 45°C et 27,5°C.^{185, 186} Le paramètre solvant est alors étroitement lié à la conformation du polymère et de ce fait, à sa tacticité. Les interactions entre le PMMA syndiotactique et le CDCl₃ sont donc plus importantes que celles observées entre l'isomère et le CD₃CN. La différence d'affinité entre le PMMA syndiotactique et le PEO-1000 peut donc être attribuée à la nature du solvant. En effet, les interactions entre le CD₃CN et les groupements carbonyles du s-PMMA87, favorisent les interactions intramoléculaires entre les groupements latéraux et augmentent l'énergie conformationnelle de ces groupements. Sachant que les mouvements entre la chaîne principale et les groupements latéraux du PMMA syndiotactique sont coopératifs¹⁷³, l'énergie conformationnelle de la chaîne principale, ΔE_{tt-tg} , diminue. Par conséquent, la flexibilité conformationnelle du PMMA syndiotactique est donc plus importante dans le CD₃CN, ce qui favorise les interactions stéréospécifiques avec le PEO-1000.

2.3. Conclusions

Contrairement à ce qui est observé dans le chloroforme, l'acétonitrile confère une habilité plus important au PMMA syndiotactique à interagir avec le PEO. Nous observons en effet par

spectroscopie infrarouge et RMN ^1H que les PEO-400 et -1000 s'adsorbent préférentiellement sur les chaînes de s-PMMA87. Cependant, **ces interactions entre le s-PMMA87 et les PEO-400 et -1000 ne sont pas stéréospécifiques**. En effet, la régiosélectivité des interactions est principalement observée avec le PMMA isotactique dans le chloroforme. L'influence du solvant sur les interactions PMMA/PEO est alors étroitement liée à la flexibilité conformationnelle des polymères qui est alors plus important pour l'isomère syndiotactique dans l'acétonitrile que dans le chloroforme. D'autre part, nous avons pu également mettre en évidence l'effet de la masse molaire du PEO sur les transitions conformationnelles de la chaîne principale de PMMA. Nous constatons effectivement que les interactions s-PMMA87/PEO conduisent à une reconformation des polymères.

Par la suite, la détermination des coefficients de diffusion en solution diluée nous permettra de déterminer si ces interactions s-PMMA87/PEO induisent la formation d'agrégats.

3. Détermination de coefficients de diffusion par RMN en solution diluée

Les analyses par DLS et de diffusion par RMN, nous ont permis dans les chapitres précédents de mettre en évidence des propriétés d'agglomération de nos systèmes. L'application de ces techniques de caractérisation aux mélanges ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/ CD_3CN va donc nous permettre dans une première partie de confirmer l'absence d'interaction dans certains systèmes, et dans une deuxième partie de comprendre ce que les interactions s-PMMA87/PEO-400 et s-PMMA87/PEO-1000 engendrent sur les systèmes.

3.1. En l'absence d'interaction PMMA/PEO

Les mesures par DLS des rayons hydrodynamiques R_h du i-PMMA95 et du s-PMMA87 sont présentées sur les **Figures V-7a** et **V-7b** respectivement pour les systèmes i-PMMA95/PEO/ CD_3CN et s-PMMA87/PEO-200/ CD_3CN , en fonction de r_m . Il apparaît clairement sur la **Figure V-7a** que l'ajout du PEO-200, -400 et -1000 n'a pas d'influence sur la taille des macromolécules de i-PMMA95 dans l'acétonitrile. De même, la **Figure V-7b** montre que l'ajout de PEO-200 n'induit pas de variation de taille des macromolécules de s-PMMA87 dans l'acétonitrile. Ainsi, ces observations corroborent les résultats observés lors de l'analyse des interactions intermoléculaires. En effet, les macromolécules isolées de i-PMMA95 et de s-PMMA87 n'interagissent pas avec le PEO présent en solution.

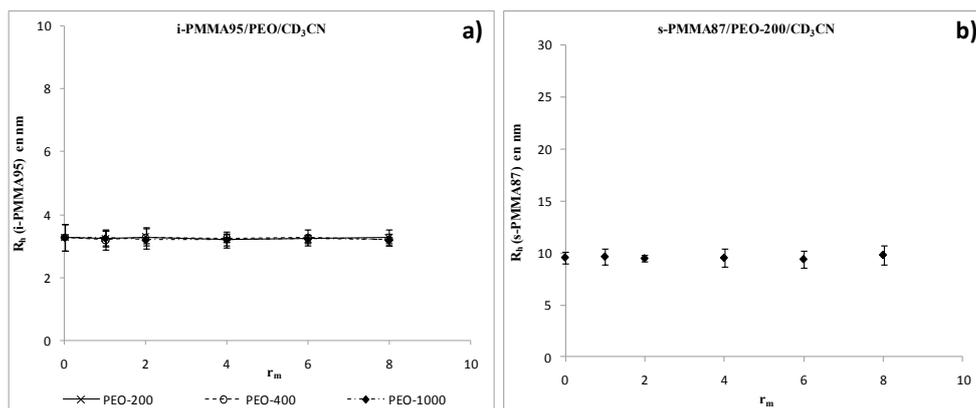


Figure V-7 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS, du *i*-PMMA95 pour les systèmes *i*-PMMA95/PEO/CD₃CN (a) et du *s*-PMMA87 pour le système *s*-PMMA87/PEO-200/CD₃CN (b), en fonction de r_m .

Les **Figures V-8a** et **V-8b** présentent respectivement les spectres RMN DOSY ¹H des mélanges ternaires *i*-PMMA95/PEO-1000/CD₃CN et *s*-PMMA95/PEO-400/CD₃CN à r_m égal à 8. Il faut noter que ces spectres obtenus à une valeur de r_m , sont tout à fait représentatifs des spectres obtenus sur la gamme de concentrations de PEO étudiée ainsi que pour les systèmes PMMA stéréoréguliers/PEO-200/CD₃CN. En effet, pour toutes les valeurs de r_m , les coefficients de diffusion regroupés sur les **Figures V-9a**, **V-9b** et **V-9c** pour les mélanges *i*-PMMA95/PEO/CD₃CN ainsi que dans le **Tableau V-5** pour les mélanges *s*-PMMA87/PEO-200/CD₃CN.

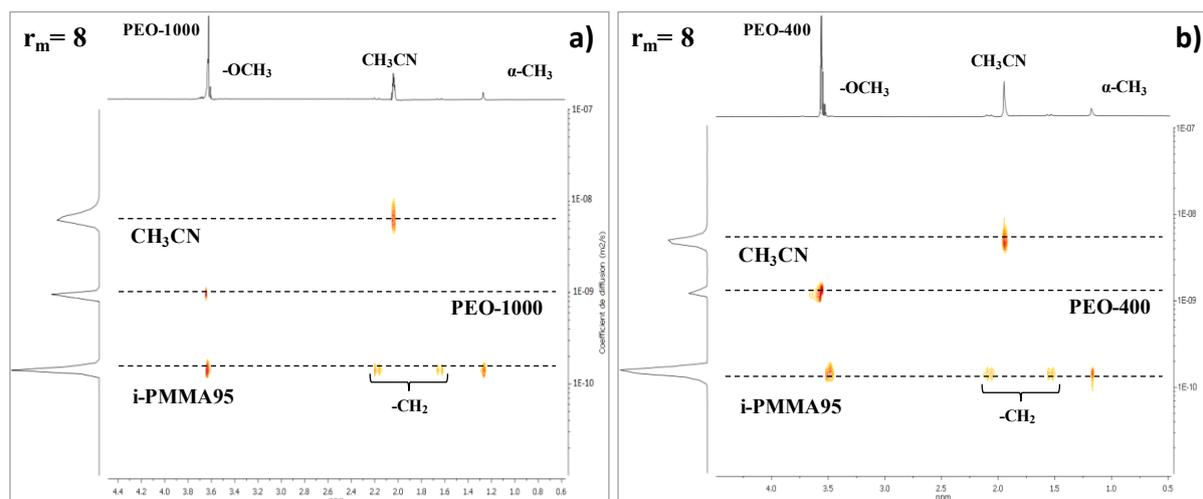


Figure V-8 : Spectres RMN DOSY ¹H des mélanges ternaires *i*-PMMA95 /PEO-1000/CD₃CN (a) et *i*-PMMA95/PEO-400/CD₃CN (b) à $r_m=8$.

Dans le cas du système i-PMMA95/PEO-1000/CD₃CN à r_m égal à 8 (**Figure V-8a**), différents signaux correspondant au i-PMMA95, au PEO-1000 et au CH₃CN, sont observés à des coefficients de diffusion distincts. Les disparités observées pour ces coefficients de diffusion sont liées aux masses molaires respectives de chaque espèce ($M_{i\text{-PMMA}95}=32\ 900$ g/mol, $M_{\text{PEO-1000}}=1000$ g/mol, $M_{\text{CH}_3\text{CN}}=41$ g/mol). Ce résultat corrobore les lois empiriques décrites par Cosgrove *et al.*³² et Blum *et al.*³³, à savoir que le coefficient de diffusion d'un composé dépend de sa masse molaire. De plus, la **Figure V-9a** montre que la concentration du PEO-1000 n'influe pas sur la diffusion des composés. En effet, en l'absence de PMMA dans le CD₃CN, le coefficient de diffusion du PEO-1000 est égal à $(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$ m²/s sur toute la gamme de concentration étudiée. A r_m égal à 0, soit en l'absence de PEO-1000, le coefficient de diffusion du i-PMMA95 est égal à $(1,56 \pm 0,08) \cdot 10^{-10}$ m²/s. Ainsi, ces résultats de diffusion obtenus par RMN indiquent que le mélange ternaire i-PMMA95/PEO-1000/CD₃CN est uniquement composé de macromolécules isolées. Ces observations confirment l'obtention d'un seul rayon hydrodynamique R_h par DLS (**Figure V-7a**). Ainsi, les études par DLS et par RMN DOSY ¹H du système i-PMMA95/PEO-1000/CD₃CN, permet de confirmer que le PMMA isotactique et le PEO-1000 ne sont pas en interaction stéréospécifique dans l'acétonitrile.

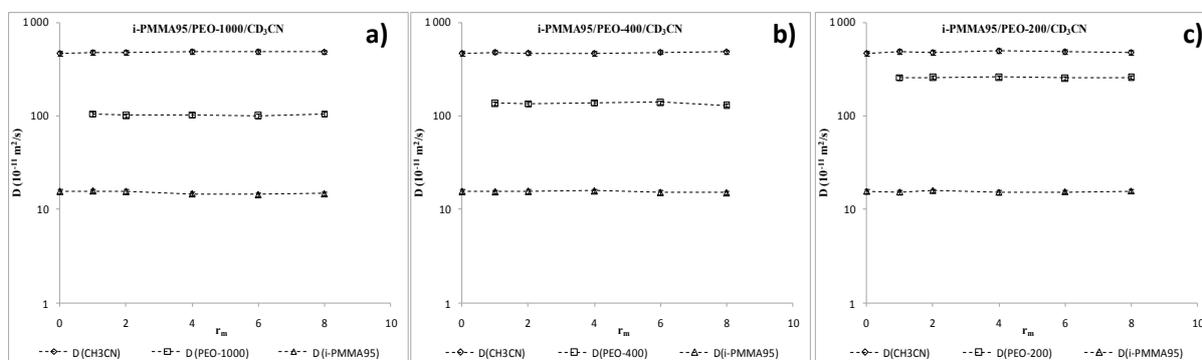


Figure V-9 : Coefficients de diffusion du CH₃CN, du PEO et du i-PMMA95 pour les systèmes i-PMMA95/PEO/CD₃CN, en fonction de r_m .

D'autre part, le spectre RMN DOSY ¹H du mélange ternaire i-PMMA95 /PEO-400/CD₃CN (**Figure V-8b**) ainsi que les coefficients de diffusion de chaque composé pour les systèmes i-PMMA95/PEO-400/CD₃CN et i-PMMA95/PEO-200/CD₃CN en fonction de r_m (**Figures V-9b** et **V-9c**), indiquent un comportement identique quelle que soit la masse molaire du PEO. En effet, le coefficient de diffusion du i-PMMA95 est indépendant de la concentration et de la

longueur des chaînes de PEO. Les PEO-400 et -200 diffusent de la même manière sachant qu'en l'absence de i-PMMA95, les polymères ont respectivement un coefficient de diffusion égal à $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ et $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ m²/s sur toute la gamme de concentration étudiée.

Dans le cas du système s-PMMA87/PEO-200/CD₃CN, le **Tableau V-5** montre que le CH₃CN, le PEO-200 ainsi que le s-PMMA87 ont des coefficients de diffusion indépendants de la concentration de PEO-200. Ainsi, de même que pour les mélanges i-PMMA95/PEO/CD₃CN, cette étude de diffusion par RMN corrobore les observations faites par spectroscopie infrarouge et RMN ¹H ainsi que par DLS. En effet, l'absence d'interactions PMMA/PEO n'induit pas d'organisation particulière au sein de nos solutions.

r_m	$D_{CH_3CN} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{PEO-200} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{s-PMMA87} (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$
0	$4,5 \pm 0,2$	-	$1,22 \pm 0,06$
1	$4,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$1,33 \pm 0,07$
2	$4,5 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$1,25 \pm 0,06$
4	$4,5 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	$1,29 \pm 0,06$
6	$4,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$	$1,27 \pm 0,06$
8	$4,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$1,24 \pm 0,06$

Tableau V-5 : Coefficients de diffusion du CH₃CN, du PEO-200 et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-200/CD₃CN, en fonction de r_m .

Nous pouvons ainsi conclure que l'absence d'interaction PMMA/PEO influe ni sur le rayon hydrodynamique du PMMA, ni sur les coefficients de diffusion des polymères.

3.2. En présence d'interaction PMMA/PEO

Le PMMA syndiotactique, s-PMMA87, présente deux rayons hydrodynamiques R_h sur toute la gamme de concentrations de PEO-400 et de PEO-1000 étudiée (**Figures V-10a** et **V-10b**). Le mélange s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN est en effet, constitué de chaînes de s-PMMA87 libres de rayon R_{h1} ($9,5 \pm 0,3$) nm et d'agrégats de s-PMMA87 dont le rayon R_{h2} augmente de (102 ± 5) nm à (112 ± 5) nm avec r_m . De la même manière, le système s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN est composé de chaînes de s-PMMA87 libres de rayon R_{h1} ($9,2 \pm 0,3$) nm et d'agrégats de s-PMMA87 dont le rayon R_{h2} augmente de (148 ± 10) nm à (204 ± 13) nm avec r_m . Ces résultats laissent à penser que la présence de PEO-400 ou de PEO-1000 induit la

formation d'agrégats au sein des mélanges s-PMMA87/PEO/CD₃CN, via des interactions observées précédemment, entre le PEO et l'isomère syndiotactique.

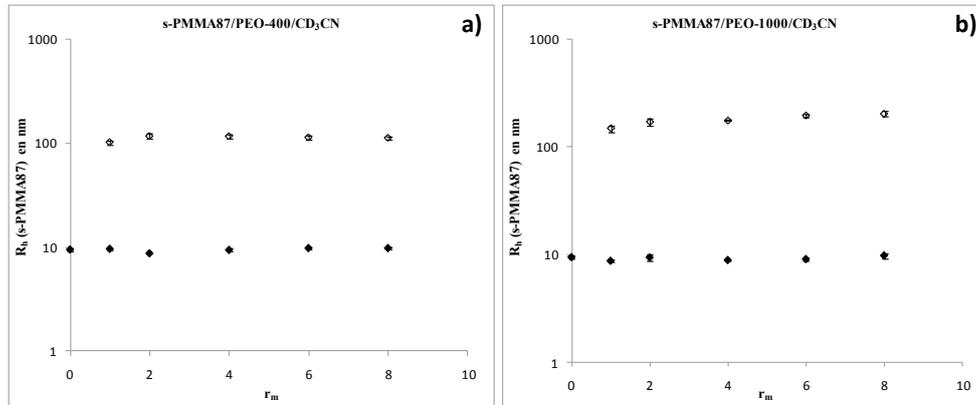


Figure V-10 : Rayons hydrodynamiques mesurés par DLS du s-PMMA87 pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN (a) et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN (b), en fonction de r_m .

D'autre part, nous observons que le rayon R_{h2} des agrégats, repris sur la **Figure V-11a** pour comparaison, diffère selon la masse molaire du PEO.

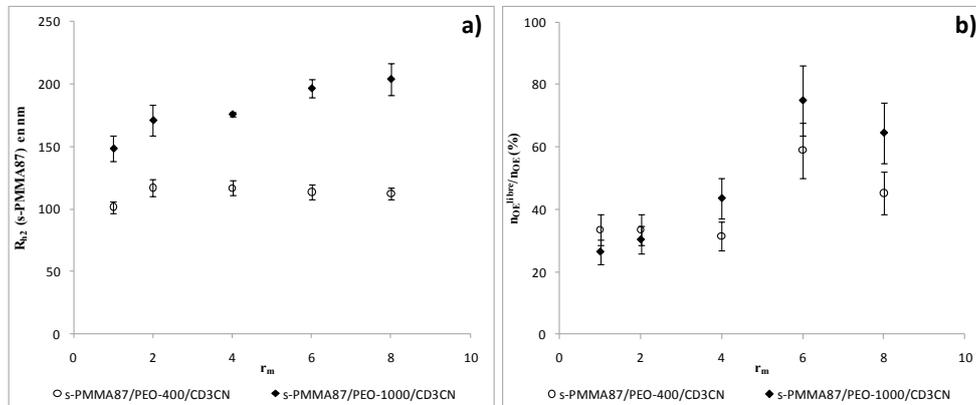


Figure V-11 : Rayons R_{h2} du s-PMMA87 (a) et proportion de segments OE libres n_{OE}^{ad}/n_{OE} (b) pour les systèmes s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN, en fonction de r_m .

Cette disparité est principalement prononcée pour les valeurs de r_m supérieure à 4 où le rayon R_{h2} est plus élevé pour le système s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN que pour le système s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de macromolécules de PEO libre en solution, cette différence est due à la proportion n_{EO}^{libre}/n_{OE} de segments OE libres qui pour r_m supérieur à 4, est plus élevée en présence de PEO-1000 (**Figure V-11b**).

Ainsi dans le cas du PEO-400, une proportion plus élevée de segments OE adsorbés permet une meilleure stabilité de la taille des agrégats, conduisant à un rayon hydrodynamique inférieur à celui observé dans le cas du PEO-1000. En effet, un taux élevé de segments OE libres, modifie l'entropie des agrégats donc leur stabilité, ce qui engendre une altération de la taille de ces derniers. En revanche, la proportion n_{EO}^{libre} / n_{OE} de segments OE libres les différences de taille constatées entre les deux systèmes.

Les **Figures V-12a** et **V-12b** présentent respectivement les spectres RMN DOSY 1H des mélanges ternaires s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN et s-PMMA87/PEO-1000/ CD₃CN à r_m égal à 8. Les coefficients de diffusion pour toutes les valeurs de r_m , sont regroupés dans les **Tableaux V-6** et **V-7**.

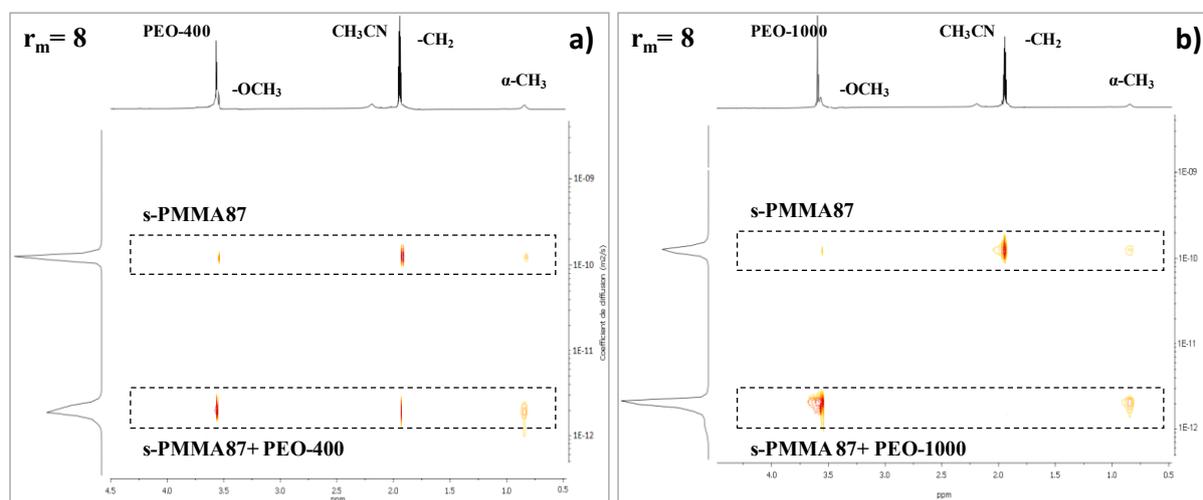


Figure V-12 : Spectres RMN DOSY 1H des mélanges ternaires s-PMMA87 /PEO-1000/CD₃CN (a) et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN (b) à $r_m=8$.

Dans les deux cas avec le PEO-400 et le PEO-1000 à r_m égal à 8, le s-PMMA87 présente deux coefficients de diffusion respectivement à $(1,28 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$ et $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ m²/s, et $(1,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$ et $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ m²/s. Notons que le coefficient de diffusion de l'acétonitrile, à $(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ m²/s pour les deux systèmes, n'apparaît pas sur les spectres 2D du fait de l'échelle choisie, cependant celui-ci n'est pas affecté par la présence de PEO dans la solution. Les **Tableaux V-6** et **V-7** nous permettent de constater que ces deux coefficients de diffusion D_1 et D_2 du s-PMMA87 sont observés dès l'ajout de PEO-400 et de PEO-1000 dans les solutions, confirmant ainsi les résultats obtenus en DLS (**Figures V-10a** et **V-10b**). Les mesures du rayon hydrodynamique R_h du s-PMMA87, nous ont en effet permis de mettre en

évidence la présence de deux populations dans les mélanges s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN et s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN. Nous avons ainsi constaté que les mélanges sont constitués de chaînes libres de rayon R_{h1} et d'agrégats de s-PMMA87 de rayon R_{h2} . Ainsi, selon les résultats obtenus en diffusion par RMN, le coefficient de diffusion le plus élevé correspond à celui du s-PMMA87 seul en solution, tandis que le coefficient de diffusion le plus faible est relatif au s-PMMA87 et au PEO. Nous pouvons ainsi remarquer que le coefficient de diffusion du PEO-400 et du PEO-1000 en mélange avec le s-PMMA87 est inférieur au coefficient de diffusion du PEO-400 et du PEO-1000 seuls dans le CD₃CN, soit respectivement $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ et $(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$ m²/s sur toute la gamme de concentration étudiée. Par conséquent, nous pouvons en conclure que les agrégats de rayon R_{h2} supérieur à 100 nm et de coefficient de diffusion D_2 sont constitués de s-PMMA87 et de PEO. De plus, les **Tableaux V-6** et **V-7** mettent en évidence une diminution du coefficient de diffusion D_2 avec l'augmentation de la concentration de PEO. D'après la **Figure V-11a**, cette baisse correspond à l'augmentation du rayon R_{h2} des agrégats.

r_m	$D_{CH_3CN} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{obs} (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_1 (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_2 (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$
0	$4,5 \pm 0,2$	$1,22 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,06$	-
1	$4,6 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,3$	$1,21 \pm 0,06$	$3,1 \pm 0,2$
2	$4,7 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,3$	$1,28 \pm 0,06$	$3,0 \pm 0,1$
4	$4,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$1,26 \pm 0,06$	$3,0 \pm 0,1$
6	$4,5 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$1,24 \pm 0,06$	$3,2 \pm 0,2$
8	$4,5 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$1,28 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,1$

Tableau V-6 : Coefficients de diffusion du CH₃CN et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-400/CD₃CN, en fonction de r_m .

r_m	$D_{CD_3CN} (10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{obs} (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_1 (10^{-10} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_2 (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$
0	$4,5 \pm 0,2$	$1,22 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,06$	-
1	$4,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,3$	$1,22 \pm 0,06$	$3,0 \pm 0,1$
2	$4,4 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,3$	$1,28 \pm 0,06$	$3,7 \pm 0,2$
4	$4,4 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,06$	$2,7 \pm 0,1$
6	$4,2 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,06$	$3,1 \pm 0,2$
8	$4,4 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$	$1,22 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,1$

Tableau V-7 : Coefficients de diffusion du CH₃CN et du s-PMMA87 pour le système s-PMMA87/PEO-1000/CD₃CN, en fonction de r_m .

De plus, nous pouvons remarquer que la fraction x_1 de macromolécules de s-PMMA87 isolées en solution décroît avec l'ajout de PEO indépendamment de la masse molaire de ce dernier (**Figure V-13**). Cette baisse de la fraction x_1 est alors proportionnelle à la concentration de PEO. Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que le mécanisme d'interaction entre le s-PMMA87 et les PEO-400 et -1000 sont indépendants de la masse molaire du PEO. Nous observons en effet, un phénomène d'agrégation induit par des interactions spécifiques entre le s-PMMA87 et le PEO, et proportionnel à la concentration de PEO. L'ajout de PEO conduit donc à la multiplication et l'augmentation de la taille des agrégats de rayon R_{h2} .

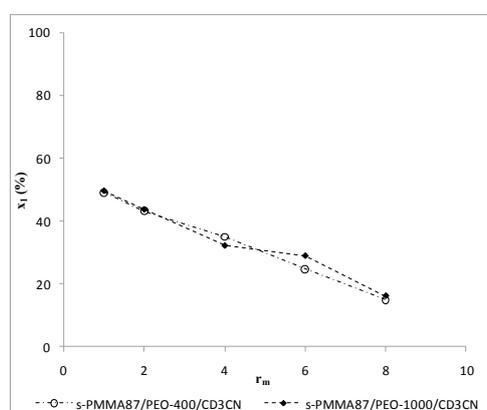


Figure V-13 : Fraction x_1 de macromolécules de s-PMMA87 de rayon R_{h1} pour les systèmes s-PMMA87/PEO/CD₃CN, en fonction de r_m .

2.2. Conclusions

Cette étude des coefficients de diffusion par RMN permet de corroborer les observations établies sur l'influence de la tacticité du PMMA sur les interactions PMMA/PEO. Nous observons en effet, que l'ajout de PEO-400 et de PEO-1000 induit la formation d'agrégats au sein des systèmes s-PMMA87/CD₃CN via des interactions spécifiques. *A contrario*, la diffusion du i-PMMA95 et du PEO ne varie pas lorsque les polymères sont en mélange dans le CD₃CN, quelle que soit la masse molaire du PEO. De plus, le système s-PMMA87/PEO-200/CD₃CN ne présente également pas d'interactions intermoléculaires.

4. Conclusions de la Partie A

L'étude des systèmes PMMA stéréorégulier/PEO/CD₃CN a permis de mettre en évidence les interactions préférentielles entre le s-PMMA87 et les PEO-400 et PEO-1000. En effet, contrairement à ce qui est observé dans le chloroforme, la flexibilité conformationnelle du PMMA syndiotactique est plus importante dans l'acétonitrile, permettant ainsi les interactions avec le PEO. Cependant, nous ne constatons pas d'interactions stéréospécifiques entre les deux polymères dans ce solvant.

De plus, l'analyse conformationnelle des systèmes ternaires s-PMMA87/PEO/CD₃CN nous a permis de conclure à un effet prépondérant de la conformation des polymères. Par conséquent, les interactions au sein de ces systèmes ternaires pourraient expliquer les interactions observées pour les mélanges stéréocomplexe du PMMA/PEO/CD₃CN. En effet, suite à l'étude de ces systèmes nous pouvons supposer que l'adsorption du PEO sur le PMMA est favorisée par la destruction de stéréocomplexe du PMMA. Le s-PMMA87 n'étant plus stéréocompléxé, le polymère peut adopter une conformation favorisant les interactions s-PMMA87/PEO. Ainsi, d'après cette hypothèse nous pouvons en déduire que les interactions PMMA/PEO sont conditionnées par la destruction du stéréocomplexe.

Partie B : Nanocapsules creuses de PMMA

L'objectif premier de cette partie fut d'étudier l'influence du PEO de différentes masses molaires sur la structure des nanocapsules creuses de PMMA. En effet, d'après la littérature^{7, 187}, le PEO est une molécule sonde adaptée pour l'analyse de la perméabilité d'une membrane. Cependant, au vu des interactions PMMA/PEO observées pour les solutions de stéréocomplexe ainsi que pour les systèmes ternaires, nous pensons que le PEO pourrait également s'adsorber sur les nanoparticules creuses de PMMA.

1. Détermination de la taille des nanocapsules creuses

L'élaboration des nanocapsules creuses de PMMA est décrite dans le **Chapitre II** (cf. p.73). Il faut noter aucun tensio-actif n'étant présent dans les suspensions, la formation de celles-ci a engendré des difficultés de stabilisation et donc de caractérisation.

Les distributions de taille des nanoparticules de silice S350, des nanocomposites avant dissolution du cœur de silice et des nanocapsules creuses de PMMA sont respectivement représentées sur les **Figures V-14a**, **V-14b** et **V-14c**. Cinq mesures ont été effectuées successivement pour chaque échantillon.

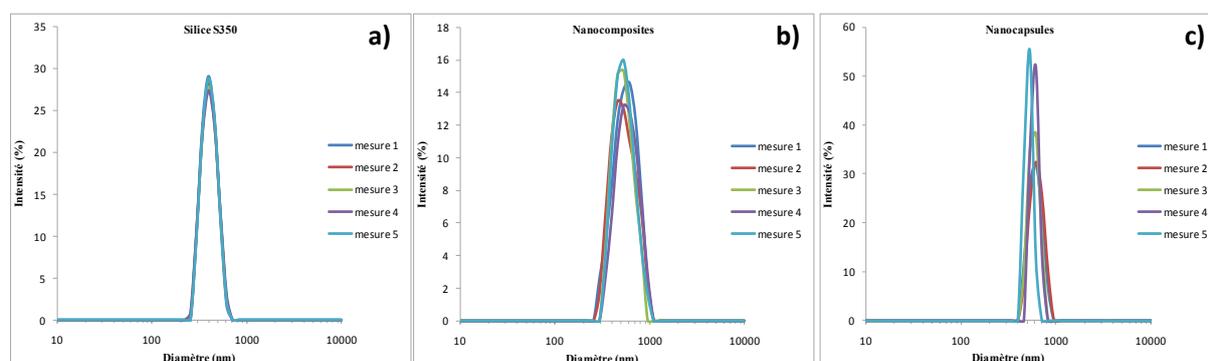


Figure V-14 : Distributions de taille des nanoparticules de silice S350 (a), des nanocomposites (silice + stéréocomplexe) (b) et des nanocapsules creuses de PMMA (c).

Nous pouvons remarquer la mesure du diamètre des objets est reproductible pour chacune des suspensions. En effet, le diamètre des objets avant la dissolution du cœur de silice est égal à (593 ± 40) nm. Sachant que le diamètre des particules de silice mesuré par DLS est égal à (411 ± 10) nm, la couche de PMMA à la surface des nanoparticules minérales est d'environ

80 nm. Après dissolution du cœur de silice, le diamètre des nanocapsules est estimé à (576 ± 19) nm. Nous pouvons ainsi remarquer que la taille des objets en l'absence de PEO est indépendante du temps.

Nous avons donc par la suite ajouté du PEO de différente masse molaire dans la suspension de nanocapsules creuses de PMMA. La concentration finale de la dispersion de nanocapsules creuses, déterminée par extrait sec, est égale à 2 g/L. Tout comme pour les systèmes stéréocomplexe/PEO/CD₃CN, la concentration de PEO est de 2,7 g/L.

Les **Figures V-15a**, **V-15b** et **V-15c** présentent respectivement les distributions de taille des nanocapsules creuses de PMMA en présence de PEO-200, PEO-400 et PEO-1000. De même que précédemment, cinq mesures ont été effectuées successivement. Ces résultats nous indiquent que la taille des objets en suspensions dans ces solutions varie avec le temps. Au vu des résultats observés pour les mélanges stéréocomplexe du PMMA/PEO, nous pouvons ainsi penser que le PEO influe sur la structure des nanocapsules creuses via des interactions intermoléculaires. La présence de PEO peut donc induire la formation d'agglomérats ou encore la l'altération partielle des nanocapsules creuses de PMMA. De plus, la **Figure V-16** montre le diamètre des nanocapsules creuses de PMMA en fonction de la masse molaire du PEO. Nous observons que la taille des objets en suspension en présence de PEO diminue avec l'augmentation de la masse molaire du PEO. Nous pouvons ainsi supposer que la diminution de la longueur des chaînes de PEO favorise la formation d'agglomérats.

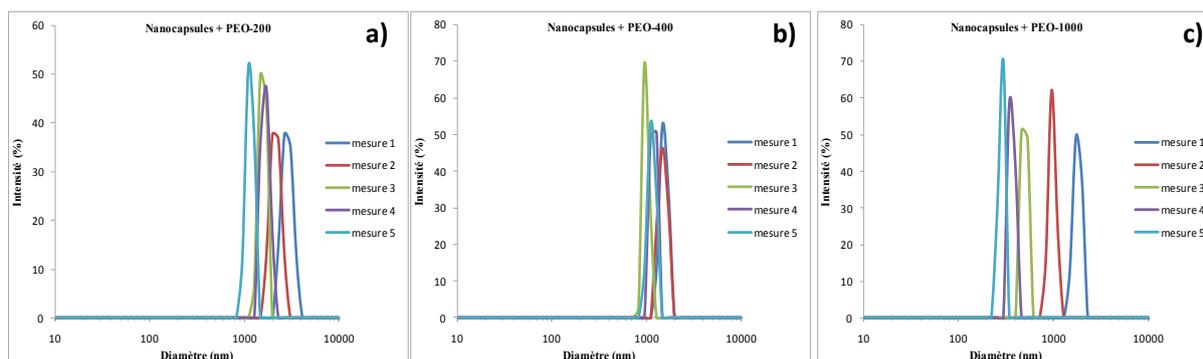


Figure V-15 : Distributions de taille des nanocapsules creuses de PMMA en présence de PEO-200 (a), -400 (b) et -1000 (c).

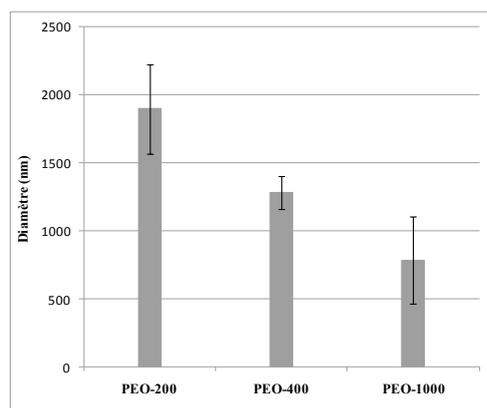


Figure V-16 : Diamètre des nanocapsules creuses de PMMA en présence de PEO-200, -400 et -1000.

2. Interactions nanocapsules/PEO

La **Figure V-17** représente le spectre RMN ^1H des nanocapsules creuses de PMMA dans le CD_3CN entre 1,4 et -0,5 ppm. Nous pouvons remarquer l'absence des pics caractéristiques des groupements $\alpha\text{-CH}_3$ des PMMA entre 1,4 et 0,7 ppm. Ainsi, dans cette région spectrale, seul le pic du TMS est visible. En effet, les interactions dipolaires entre les groupements carbonyles des PMMA stéréoréguliers permet la formation du stéréocomplexe.^{60, 111} Ces interactions spécifiques conduisent à une restriction de la mobilité des groupements impliqués du PMMA ainsi que leurs proches voisins.¹⁷¹ La largeur à mi-hauteur des pics RMN ^1H étant inversement proportionnelle au temps de relaxation transversal T_2 , la ligne RMN des segments concernés est si large qu'ils échappent à la détection. Les segments ainsi immobilisés ne contribuent plus au signal RMN.

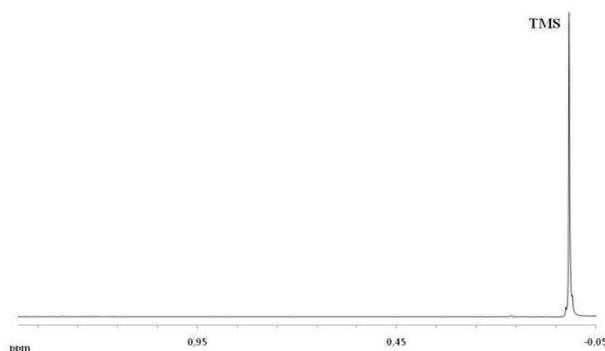


Figure V-17 : Spectre RMN ^1H des nanocapsules creuses de PMMA dans le CD_3CN .

Les **Figure V-18a** et **V-18b** représentent respectivement les spectres RMN ^1H des nanocapsules creuses de PMMA en mélange avec le PEO-200 et le PEO-1000 dans le CD_3CN . Nous pouvons constater que l'ajout de PEO-200 et -1000 dans la suspension de nanocapsules induit la présence des pics représentatifs des groupements $\alpha\text{-CH}_3$ des PMMA. Nous distinguons ainsi les groupements $\alpha\text{-CH}_3$ appartenant aux triades isotactiques (1,3 ppm), atactique (1,04 ppm) ou syndiotactique (0,87 ppm). La diminution de la largeur à mi-hauteur de ces pics indique qu'une partie des segments MMA n'est pas en interaction. Ainsi, la présence de PEO dans la suspension de nanocapsules creuses de PMMA détruit partiellement le stéréocomplexe formant les nanocapsules. Ces analyses par RMN permettent de confirmer les observations établies suite à l'étude par DLS.

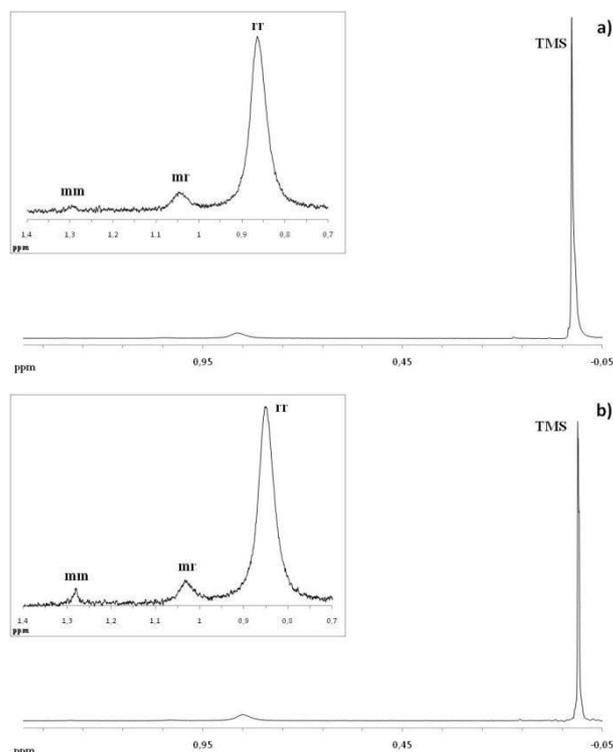


Figure V-18 : Spectres RMN ^1H des nanocapsules creuses de PMMA en mélange avec le PEO-200 (a) et le PEO-1000 (b) dans le CD_3CN .

L'analyse du pic RMN ^1H représentatif des groupements -CH_2 du PEO permet de déterminer la proportion ($n_{\text{OE}}^{\text{ad}}/n_{\text{OE}}$) de segments OE adsorbés. Le **Tableau V-8** regroupe les proportions ($n_{\text{OE}}^{\text{ad}}/n_{\text{OE}}$) calculées en fonction de la masse molaire du PEO nanocapsules creuses de PMMA/PEO/ CD_3CN et stéréocomplexe du PMMA/PEO/ CD_3CN . Ces résultats indiquent que cette fraction varie de 80% à 90% selon la masse molaire du PEO, lorsque

celui-ci est en mélange avec les nanocapsules creuses de PMMA. Cette fraction importante de segments OE adsorbés peut être due à des interactions PEO/PMMA. Nous pouvons également observer que la proportion (n_{OE}^{ad}/n_{OE}) est plus importante dans le cas des nanocapsules creuses que dans le cas du stéréocomplexe du PMMA.

	n_{OE}^{ad}/n_{OE}	
	Nanocapsules+PEO	Stéréocomplexe+PEO
PEO-1000	89%	41%
PEO-400	78%	55%
PEO-200	84%	58%

Tableau V-8 : Proportion de segments OE adsorbés n_{OE}^{ad}/n_{OE} pour les systèmes nanocapsules creuses de PMMA/PEO/CD₃CN et stéréocomplexe de PMMA/PEO/CD₃CN.

3. Conclusions de la Partie B

Ces analyses par DLS et par RMN ¹H montrent que la présence de PEO dans la suspension de nanocapsules creuses de PMMA, conduit à des interactions PMMA/PEO qui détruit en partie la stéréocomplexe du PMMA qui constitue les parois de ces nanostructures. Les nanocapsules sont ainsi altérées. Ainsi, cette étude montre l'importance d'une étude préliminaire des interactions entre les nanostructures et les molécules sondes dans un mécanisme de relargage contrôlé. Il est en effet essentiel que les polymères constituant les nanostructures n'interfèrent pas sur la diffusion du principe actif.

Conclusion du Chapitre V

L'ajout de PEO de différente masse molaire à une suspension de nanocapsules creuses de PMMA induit des interactions PMMA/PEO qui altèrent partiellement les nanostructures. Ces analyses mettent en évidence l'importance de la localisation des molécules actives dans un procédé de dynamique d'échange. En effet, l'étude de la perméabilité de petites molécules diffusant à travers les parois constituant des nanocapsules creuses, peut être réalisée par des expériences de diffusion par RMN. Cependant, il est nécessaire de vérifier préalablement si ces petites molécules ne s'adsorbent pas à la surface de ces nano-objets. Dans le cas spécifique de notre étude, le PEO s'adsorbe non seulement sur les nanocapsules creuses de PMMA, mais détruit également en partie le stéréocomplexe qui les constitue, altérant ainsi la stabilité de la suspension.

Afin de mieux comprendre les phénomènes observés avec les nanocapsules creuses de PMMA, une étude préliminaire par RMN ^1H des mélanges stéréocomplexe du PMMA/PEO a montré l'effet de l'ajout de PEO dans les solutions de stéréocomplexe. Nous observons en effet des interactions PMMA/PEO. Par la suite, les analyses spectroscopiques des systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/ CD_3CN ont mis en évidence l'effet du solvant sur les interactions spécifiques PMMA/PEO. En effet, la flexibilité conformationnelle de l'isomère syndiotactique est plus élevée dans l'acétonitrile que dans le chloroforme, induisant des interactions s-PMMA87/PEO. Cependant, ces interactions étant étroitement liées à la conformation des polymères, la longueur des chaînes de PEO-200 ne permet pas la reconformation des chaînes de s-PMMA87. Les interactions s-PMMA87/PEO-200 ne sont alors pas observées. De plus, l'étude des coefficients de diffusion par RMN montre que les interactions s-PMMA87/PEO-400 et s-PMMA87/PEO-1000 dans le CD_3CN , conduisent à la formation d'agrégats. Ainsi, ces observations permettent de justifier l'adsorption du PEO sur les nanocapsules creuses de PMMA.

Conclusions générales et perspectives

Au cours des différents chapitres de résultats qui constituent ce mémoire, nous avons mis en évidence l'effet prépondérant de la conformation des polymères induite par leur tacticité sur les interactions préférentielles PMMA/PEO en solution diluée. Dans le chloroforme, les interactions préférentielles entre le i-PMMA et le PEO sont favorisées par la flexibilité et une solvation moins forte de l'isomère isotactique. La reconformation concertée des polymères, fonction de la stœchiométrie PEO-PMMA, induit donc un mécanisme d'interaction en trois étapes. La première phase caractérisée par la stéréospécificité d'adsorption du PEO sur les séquences *mm* du PMMA, représente alors une étape fondamentale de ce procédé d'interaction. De plus, ces interactions préférentielles génèrent la formation de deux populations d'agrégats différenciées par leur taille et leur composition. Le rayon hydrodynamique de ces agglomérats peut alors être contrôlé par la concentration et la masse molaire de PEO, ou encore la tacticité du PMMA. *A contrario*, la flexibilité conformationnelle de l'isomère syndiotactique étant plus élevée dans l'acétonitrile que dans le chloroforme, induit des interactions préférentielles s-PMMA/PEO. Cependant la formation d'agrégats n'est ni engendrée exclusivement par une stéréospécificité d'adsorption, ni contrôlée par une reconformation concertée des polymères. Ainsi, le paramètre solvant étroitement lié à la conformation du polymère, influe nettement sur le mécanisme d'interaction PMMA/PEO.

Cette étude préliminaire des interactions spécifiques dans les systèmes ternaires PMMA stéréorégulier/PEO/solvant, permet d'expliquer dans un second temps, la diminution de la formation du stéréocomplexe de PMMA en solution lors de l'ajout de PEO. En effet, la morphologie des nanocapsules creuses élaborées via la formation de stéréocomplexe entre les PMMA isotactique et syndiotactique, est altérée par les interactions spécifiques PMMA/PEO. Ainsi, nous avons mis en évidence la nécessaire prise en compte des interactions en solution entre les nanostructures et les principes actifs, la dégradation potentielle des nanostructures telles que les nanocapsules creuses de PMMA en présence d'oligomères tels que le PEO.

Par conséquent, tous ces résultats illustrent le fort potentiel de ce type d'étude pour appréhender de manière aisée, les interactions potentielles et la diffusion à l'échelle moléculaire entre une molécule active et une suspension d'objets nanostructurés.

En guise d'épilogue, nous allons à présent détailler d'une part, les paramètres éventuellement à modifier dans l'optique d'analyses complémentaires des systèmes ternaires PMMA/PEO/solvant afin de développer un modèle général d'organisation, de compositions et

de structures de nanoagrégats, et d'autre part, quelques-unes des utilisations potentielles des nanocapsules creuses appliquées au domaine des peintures autopolissantes. Les pistes préférentielles sont citées ci-après.

Dans le cas des *systèmes ternaires PMMA/PEO/solvant*, celles-ci concernent :

- L'étude à concentration plus élevée de PEO. Les travaux réalisés dans le chloroforme au cours de cette étude ont montré la formation de deux populations d'agrégats induite par des interactions PMMA/PEO. Le mécanisme en trois étapes ayant permis de mettre en évidence la variation de la fraction molaire de chaque population, il semble intéressant d'analyser l'influence de l'augmentation de la concentration de PEO sur la répartition des deux populations d'agrégats.
- L'utilisation de PMMA à stéréoblocs. L'approche développée semble permettre la localisation de manière plus précise sur les séquences stéréorégulières et aboutir à l'encapsulation des chaînes de PEO par des macromolécules de PMMA. Par ailleurs, des interactions préférentielles étant mises en évidence, le contrôle de la distribution et de la longueur des séquences isotactiques et syndiotactiques, permettrait une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu.

Dans le cas des *nanocapsules creuses* appliquées au domaine des peintures autopolissantes :

- L'utilisation du biocide en tant que petite molécule qui diffuse. La transposition des études menées aux systèmes nanocapsules creuse de PMMA/biocide/solvant permettrait d'identifier les interactions entre le biocide et les nanostructures. L'étude de la perméabilité de ces dernières conduirait alors à une corrélation des coefficients de diffusion mesurés en suspension et dans le film polymère où les nanocapsules de PMMA seraient incluses.
- L'utilisation de nanocapsules creuses constituées de copolymère PMMA-co-PMASi. Les propriétés d'hydrolyse du copolymère PMMA-co-PMASi permettraient d'obtenir une matrice érodable dans le cadre d'application antifouling. L'étude des mécanismes

de relargage contrôlé de biocide pourraient alors être développée suite aux approches expérimentales validées au cours des travaux de thèse décrit dans ce manuscrit.

L'étude de nanostructure dans un mécanisme de relargage contrôlé de biocide, nécessite une analyse préliminaire des interactions du principe actif avec les macromolécules constituant les nanocapsules creuses afin de modéliser leurs diffusions dans le revêtement et à l'interface avec la phase solvant. L'extension de ce processus à d'autres types de molécules actives et de nanocapsules creuses pourrait par conséquent ouvrir une voie vers des peintures antifouling dont les propriétés répondent aux objectifs environnementaux majeurs.

Références bibliographiques

1. Feynman, R. P., *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22-36.
2. Ginzburg, B. M.; Shibaev, L. A.; Kireenko, O. F.; Shepelevskii, A. A.; Baidakova, M. V.; Sitnikova, A. A., *Russian Journal of Applied Chemistry* **2002**, *75* (8), 1330-1335.
3. Gao, H.; Yang, W.; Min, K.; Zha, L.; Wang, C.; Fu, S., *Polymer* **2005**, *46* (4), 1087-1093.
4. Lamprecht, A.; Yamamoto, H.; Takeuchi, H.; Kawashima, Y., *Journal of Controlled Release* **2004**, *98* (1), 1-9.
5. Siepmann, J.; Faisant, N.; Akiki, J.; Richard, J.; Benoit, J. P., *Journal of Controlled Release* **2004**, *96* (1), 123-134.
6. Klose, D.; Siepmann, F.; Elkharraz, K.; Krenzlin, S.; Siepmann, J., *International Journal of Pharmaceutics* **2006**, *314* (2), 198-206.
7. Choudhury, R. P.; Galvosas, P.; Schönhoff, M., *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (42), 13245-13251.
8. Harris, J. M., *Poly (Ethylene Glycol) Chemistry*. Plenum: New York, 1992.
9. Bovey, F. A., *High Resolution NMR of Macromolecules*. New York ; London : Academic Press 1972; p Chap. III, p.78.
10. Bovey, F. A.; Tiers, G. V. D., *Journal of Polymer Science* **1960**, *44* (143), 173-182.
11. White, A. J.; Filisko, F. E., *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1982**, *20* (10), 525-529.
12. Doulut, S.; Demont, P.; Lacabanne, C., *Macromolecules* **2000**, *33* (9), 3425-3430.
13. Carrière, P.; Feller, J.-F.; Dupuis, D.; Grohens, Y., *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *272* (1), 218-224.
14. Stejskal, E. O.; Tanner, J. E., *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42* (1), 288-292.
15. Hahn, E. L., *Physical Review* **1950**, *80* (4), 580.
16. Carr, H. Y.; Purcell, E. M., *Physical Review* **1954**, *94* (3), 630.
17. Johnson Jr, C. S., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1999**, *34* (3-4), 203-256.
18. Tanner, J. E., *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *52* (5), 2523-2526.
19. Gibbs, S. J.; Johnson, C. S., *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *93* (2), 395-402.
20. Wu, D. H.; Chen, A. D.; Johnson, C. S., *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *115* (2), 260-264.
21. Price, W. S., *Concepts in Magnetic Resonance* **1998**, *10* (4), 197-237.
22. Van Den Enden, J. C.; Waddington, D.; Van Aalst, H.; Van Kralingen, C. G.; Packer, K. J., *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *140* (1), 105-113.
23. Vandusschoten, D.; Dejager, P. A.; Vanas, H., *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *112* (2), 237-240.
24. Momot, K. I.; Kuchel, P. W., *Journal of magnetic resonance* **2004**, *169* (1), 92-101.
25. Momot, K. I.; Kuchel, P. W., *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2006**, *28A* (4), 249-269.
26. Jerschow, A.; Müller, N., *Macromolecules* **1998**, *31* (19), 6573-6578.
27. Aramaki, K.; Olsson, U., *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *300* (1), 354-360.
28. Morris, K. F.; Johnson, C. S., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (8), 3139-3141.

29. Sanna, C.; La Mesa, C.; Mannina, L.; Stano, P.; Viel, S.; Segre, A., *Langmuir* **2006**, *22* (14), 6031-6041.
30. Leger, L.; Hervet, H.; Rondelez, F., *Macromolecules* **1981**, *14* (6), 1732-1738.
31. Callaghan, P. T.; Pinder, D. N., *Macromolecules* **1981**, *14* (5), 1334-1340.
32. Cosgrove, T.; Griffiths, P. C., *Polymer* **1995**, *36* (17), 3335-3342.
33. Raghavan, R.; Maver, T. L.; Blum, F. D., *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 814-818.
34. Blum, F. D.; Maver, T. L.; Raghavan, R., *Polymer Preprints* **1987**, *113*, 340-341.
35. Cosgrove, T.; Sutherland, J. M., *Polymer* **1983**, *24* (5), 534-536.
36. Léger, L.; Hervet, H.; Rondelez, F., *Macromolecules* **1981**, *14* (6), 1732-1738.
37. Blum, F. D.; Pickup, S.; Foster, K. R., *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, *113* (2), 336-341.
38. naNagara, B.; O'Connor, R. D.; Blum, F. D., *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (15), 6417-6423.
39. Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S., *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, *73* (1), 109-127.
40. Ding, Y.; Rabolt, J. F.; Chen, Y.; Olson, K. L.; Baker, G. L., *Macromolecules* **2002**, *35* (10), 3914-3920.
41. Tai, K.; Tadokoro, H., *Macromolecules* **1974**, *7* (4), 507-515.
42. Deng, Y.; Dixon, J.; White, G., *Colloid & Polymer Science* **2006**, *284* (4), 347-356.
43. Marcos, J. I.; Orlandi, E.; Zerbi, G., *Polymer* **1990**, *31* (10), 1899-1903.
44. Jasse, B.; Oultache, A. K.; Mounach, H.; Halary, J. L.; Monnerie, L., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1996**, *34* (12), 2007-2017.
45. Gourari, A.; Bendaoud, M.; Lacabanne, C.; Boyer, R. F., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1985**, *23* (5), 889-916.
46. Tribone, J. J.; O'Reilly, J. M.; Greener, J., *Macromolecules* **1986**, *19* (6), 1732-1739.
47. Spěvák, J.; Schneider, B., *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *27* (1-2), 81-150.
48. Stroupe, J. D.; Hughes, R. E., *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (9), 2341-2342.
49. Liquori, A. M.; Anzuino, G.; Coiro, V. M.; D'Alagni, M.; De Santis, P.; Savino, M., *Nature* **1965**, *206* (4982), 358-362.
50. Tadokoro, H.; Chatani, Y. z.; Kusanagi, H.; Yokoyama, M., *Macromolecules* **1970**, *3* (4), 441-447.
51. Tadokoro, H.; Tai, K.; Yokoyama, M.; Kobayashi, M., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, *11* (5), 825-840.
52. Kusanagi, H.; Tadokoro, H.; Chatani, Y., *Macromolecules* **1976**, *9* (3), 531-532.
53. Bosscher, F.; Ten Brinke, G.; Eshuis, A.; Challa, G., *Macromolecules* **1982**, *15* (5), 1364-1368.
54. Sundararajan, P. R.; Flory, P. J., *Journal of the American Chemical Society* **1974**, *96* (16), 5025-5031.
55. Mitchell, G. R.; Windle, A. H., *Colloid & Polymer Science* **1982**, *260* (8), 754-761.
56. Katime, I.; Roig, A.; Leon, L. M.; Montero, S., *European Polymer Journal* **1977**, *13* (1), 59-61.
57. Sundararajan, P. R., *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1977**, *15* (11), 699-701.
58. Yoon, D. Y.; Flory, P. J., *Polymer* **1975**, *16* (9), 645-648.
59. Kusuyama, H.; Miyamoto, N.; Chatani, Y.; Tadokoro, H., *Polymer communications* **1983**, *24*, 119.
60. Dybal, J.; Stokr, J.; Schneider, B., *Polymer* **1983**, *24* (8), 971-980.

61. Spěvák, J.; Schneider, B.; Dybal, J.; Štokr, J.; Baldrian, J.; Pelzbauer, Z., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1984**, 22 (4), 617-635.
62. Vacatello, M.; Flory, P. J., *Macromolecules* **1986**, 19 (2), 405-415.
63. Sundararajan, P. R., *Macromolecules* **1986**, 19 (2), 415-421.
64. Havriliak Jr, S.; Roman, N., *Polymer* **1966**, 7 (8), 387-400.
65. Nagai, H., *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, 7 (5), 1697-1714.
66. Belopol'skaya, T. V.; Trapeznikova, O. N., *Polymer Science U.S.S.R.* **1971**, 13 (5), 1259-1265.
67. O'Reilly, J. M.; Mosher, R. A., *Macromolecules* **1981**, 14 (3), 602-608.
68. Tretinnikov, O. N.; Ohta, K., *Macromolecules* **2002**, 35 (19), 7343-7353.
69. Willis, H. A.; Zichy, V. J. I.; Hendra, P. J., *Polymer* **1969**, 10, 737-746.
70. Grohens, Y.; Carriere, P.; Spěvák, J.; Schultz, J., *Polymer* **1999**, 40 (25), 7033-7043.
71. Grohens, Y.; Brogly, M.; Labbe, C.; Schultz, J., *Polymer* **1997**, 38 (24), 5913-5920.
72. Painter, P.; Huang, H., *Macromolecules* **2008**, 41 (7), 2494-2501.
73. Schneider, B.; Stokr, J.; Dirlikov, S.; Mihailov, M., *Macromolecules* **1971**, 4 (6), 715-718.
74. Grohens, Y.; Auger, M.; Prud'homme, R. E.; Schultz, J., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, 37 (21), 2985-2995.
75. Fowkes, F. M., *Journal of Adhesion Science and Technology* **1990**, 4 (1), 669-691.
76. Fontana, B. J.; Thomas, J. R., *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65 (3), 480-487.
77. Chakraborty, A. K.; Shaffer, J. S.; Adriani, P. M., *Macromolecules* **1991**, 24 (18), 5226-5229.
78. Johnson, H. E.; Granick, S., *Macromolecules* **1990**, 23 (13), 3367-3374.
79. Grohens, Y.; Schultz, J.; Prud'homme, R. E., *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1997**, 17 (2), 163-167.
80. Carrière, P.; Grohens, Y.; Spěvák, J.; Schultz, J., *Langmuir* **2000**, 16 (11), 5051-5053.
81. Morawetz, H., *Journal of Polymer Science* **1955**, 17 (85), 442-444.
82. Morawetz, H.; Kandanian, A. Y., *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70 (9), 2995-3000.
83. Vitagliano, V.; Costantino, L.; Sartorio, R., *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80 (9), 959-964.
84. Tiemblo, P.; Martínez, G.; Millán, J. L., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33 (8), 1243-1255.
85. Kamide, K.; Yamazaki, H.; Okajima, K.; Hikichi, K., *Polymer Journal* **1986**, 18 (3), 277-280.
86. Silvestre, C.; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J., *Polymer* **1987**, 28 (7), 1190-1199.
87. Straka, J.; Schmidt, P.; Dybal, J.; Schneider, B.; Spěvák, J., *Polymer* **1995**, 36 (6), 1147-1155.
88. Lu, X.; Weiss, R. A., *Macromolecules* **1992**, 25 (12), 3242-3246.
89. Rao, G. R.; Castiglioni, C.; Gussoni, M.; Zerbi, G.; Martuscelli, E., *Polymer* **1985**, 26 (6), 811-820.
90. Marco, C.; Fatou, J. G.; Gomez, M. A.; Tanaka, H.; Tonelli, A. E., *Macromolecules* **1990**, 23 (8), 2183-2188.
91. Hamon, L.; Grohens, Y.; Soldera, A.; Holl, Y., *Polymer* **2001**, 42 (24), 9697-9703.
92. Slager, J.; Domb, A. J., *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, 55 (4), 549-583.
93. Azzam, T.; Eliyahu, H.; Shapira, L.; Linial, M.; Barenholz, Y.; Domb, A. J., *Journal of Medicinal Chemistry* **2002**, 45 (9), 1817-1824.

94. Ignatova, M.; Manolova, N.; Rashkov, I.; Sepulchre, M.; Spassky, N., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196* (8), 2695-2708.
95. te Nijenhuis, K., Poly(vinyl methacrylate). In *Thermoreversible Networks*, Springer Berlin / Heidelberg: 1997; Vol. 130, pp 67-81.
96. Hatada, K.; Kitayama, T., *Polymer International* **2000**, *49* (1), 11-47.
97. Baba, Y.; Kagemoto, A., *Macromolecules* **1977**, *10* (2), 458-460.
98. Lavallee, C.; Prud'homme, R. E., *Macromolecules* **1989**, *22* (5), 2438-2446.
99. Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H., *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 904-906.
100. Pauling, L.; Corey, R. B., *Proc. Natl. Acad. Sci. Wash.* **1953**, *39*, 253.
101. Fox, T. G.; Garrett, B. S.; Goode, W. E.; Gratch, S.; Kincaid, J. F.; Spell, A.; Stroupe, J. D., *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (7), 1768-1769.
102. Schomaker, E.; Challa, G., *Macromolecules* **1989**, *22* (8), 3337-3341.
103. Bosscher, F.; Ten Brinke, G.; Challa, G., *Macromolecules* **1982**, *15* (5), 1442-1444.
104. Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Okoshi, K.; Kusanagi, H.; Yashima, E., *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (28), 5348-5351.
105. Liu, H. Z.; Liu, K.-J., *Macromolecules* **1968**, *1* (2), 157-162.
106. Liquori, A. M.; Savino, M. D. S.; D'Alagni, M., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1966**, *4* (12), 943-945.
107. Spěvácěk, J.; Schneider, B., *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, *176* (3), 729-743.
108. Spěvácěk, J.; Schneider, B., *Colloid & Polymer Science* **1980**, *258* (5), 621-625.
109. Bosscher, F.; Keekstra, D.; Challa, G., *Polymer* **1981**, *22* (1), 124-126.
110. Vorenkamp, E. J.; Challa, G., *Polymer* **1981**, *22* (12), 1705-1708.
111. Tretinnikov, O. N., *Macromolecular Symposia* **2003**, *203* (1), 57-70.
112. de Boer, A.; Challa, G., *Polymer* **1976**, *17* (7), 633-637.
113. Schomaker, E.; Ten Brinke, G.; Challa, G., *Macromolecules* **1985**, *18* (10), 1930-1937.
114. Lemieux, E. J.; Prud'homme, R. E., *Polymer* **1998**, *39* (22), 5453-5460.
115. Schomaker, E.; Vorenkamp, E. J.; Challa, G., *Polymer* **1986**, *27* (2), 256-260.
116. Schomaker, E.; Challa, G., *Macromolecules* **1988**, *21* (7), 2195-2203.
117. Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Ute, K.; Kitayama, T.; Yashima, E., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (20), 6373-6380.
118. Dybal, J.; Spěvácěk, J.; Schneider, B., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1986**, *24* (3), 657-674.
119. Hamada, K. I.; Serizawa, T.; Kitayama, T.; Fujimoto, N.; Hatada, K.; Akashi, M., *Langmuir* **2001**, *17* (null), 5513.
120. Hatada, K., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (3), 245-260.
121. Mizumoto, T.; Sugimura, N.; Moritani, M.; Sato, Y.; Masuoka, H., *Macromolecules* **2001**, *34* (5), 1291-1296.
122. Grohens, Y.; Castelein, G.; Carriere, P.; Spevacek, J.; Schultz, J., *Langmuir* **2000**, *17* (1), 86-94.
123. Serizawa, T.; Hamada, K. I.; Kitayama, T.; Fujimoto, N.; Hatada, K.; Akashi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (9), 1891.
124. Fazel, N.; Brulet, A.; Guenet, J.-M., *Macromolecules* **1994**, *27* (14), 3836-3842.
125. Watanabe, W. H.; Ryan, C. F.; Fleischer, P. C.; Garrett, B. S., *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, *65* (5), 896-896.
126. Schomaker, E.; Hoppen, H.; Challa, G., *Macromolecules* **1988**, *21* (7), 2203-2209.
127. Ragupathy, L.; Arrighi, V.; Cowie, J. M. G.; Ferguson, R.; McEwen, I. J.; Shenoy, S. L., *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1667-1674.

128. Bistac, S.; Schultz, J., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198* (2), 531-535.
129. Vorenkamp, E. J.; Bosscher, F.; Challa, G., *Polymer* **1979**, *20* (1), 59-64.
130. Feitsma, E. L.; de Boer, A.; Challa, G., *Polymer* **1975**, *16* (7), 515-519.
131. Kawauchi, T.; Kumaki, J.; Okoshi, K.; Yashima, E., *Macromolecules* **2005**, *38* (22), 9155-9160.
132. Kida, T.; Mouri, M.; Akashi, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (45), 7534-7536.
133. Crne, M.; Park, J. O.; Srinivasarao, M., *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4353-4355.
134. Buter, R.; Tan, Y. Y.; Challa, J.; Polym, n., *Sci., Part A1* **1972**, *10* (null), 1031.
135. Buter, R.; Tan, Y. Y.; Challa, G., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973**, *11* (5), 1003-1011.
136. Serizawa, T.; Hamada, K. I.; Akashi, M., *Nature (London)* **2004**, *429* (null), 52.
137. Hamada, K.-i.; Serizawa, T.; Akashi, M., *Macromolecules* **2005**, *38* (16), 6759-6761.
138. Lohmeyer, J. H. G. M.; Tan, Y. Y.; Lako, P.; Challa, G., *Polymer* **1978**, *19* (10), 1171-1175.
139. Decher, G. H., J. D., *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia* **1991**, *46*, 321-327.
140. Decher, G., *Science* **1997**, *277* (5330), 1232-1237.
141. Yang, H. C.; Aoki, K.; Hong, H. G.; Sackett, D. D.; Arendt, M. F.; Yau, S. L.; Bell, C. M.; Mallouk, T. E., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (25), 11855-11862.
142. Lvov, Y.; Haas, H.; Decher, G.; Moehwald, H.; Mikhailov, A.; Mtchedlishvily, B.; Morgunova, E.; Vainshtein, B., *Langmuir* **1994**, *10* (11), 4232-4236.
143. Caruso, F.; Niikura, K.; Furlong, D. N.; Okahata, Y., *Langmuir* **1997**, *13* (13), 3427-3433.
144. Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T., *Langmuir* **1997**, *13* (23), 6195-6203.
145. Shimazaki, Y.; Mitsuishi, M.; Ito, S.; Yamamoto, M., *Langmuir* **1997**, *13* (6), 1385-1387.
146. Stockton, W. B.; Rubner, M. F., *Macromolecules* **1997**, *30* (9), 2717-2725.
147. Serizawa, T.; Hamada, K.-i.; Kitayama, T.; Fujimoto, N.; Hatada, K.; Akashi, M., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (9), 1891-1899.
148. Wang, J.; Shen, D.; Yan, S., *Macromolecules* **2004**, *37* (21), 8171-8173.
149. Boucher, E. A.; Hines, P. M., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1978**, *16* (3), 501-511.
150. Pemawansa, K. P.; Thakur, A.; Karikari, E. K.; Khan, I. M., *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 1910-1917.
151. Price, W. S.; Ide, H.; Arata, Y., *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (4), 448-450.
152. Cobas, C.; Sordo, M.; Larin, N.; Sykora, S., Novel Data Evaluation Algorithms: Bayesian DOSY and ROSY Transforms. In *49th Experimental NMR Conference*, Asimolar, Pacific Grove (Californie), 2008.
153. Yang, Z.; Han, C. D., *Macromolecules* **2008**, *41* (6), 2104-2118.
154. Coleman, M. M.; Painter, P. C., *Progress in Polymer Science* **1995**, *20* (1), 1-59.
155. Kuo, S.-W., *Journal of Polymer Research* **2008**, *15* (6), 459-486.
156. Zhang, X.; Takegoshi, K.; Hikichi, K., *Macromolecules* **1991**, *24* (21), 5756-5762.
157. Lin, C.-T.; Kuo, S.-W.; Lo, J.-C.; Chang, F.-C., *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (4), 1603-1613.
158. Kressler, J.; Higashida, N.; Shimomai, K.; Inoue, T.; Ougizawa, T., *Macromolecules* **1994**, *27* (9), 2448-2453.

159. Londono, J. D.; Narten, A. H.; Wignall, G. D.; Honnell, K. G.; Hsieh, E. T.; Johnson, T. W.; Bates, F. S., *Macromolecules* **1994**, *27* (10), 2864-2871.
160. Paladhi, R.; Singh, R. P., *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *51* (9), 1559-1565.
161. Fukuda, T.; Nagata, M.; Inagaki, H., *Macromolecules* **1986**, *19* (5), 1411-1416.
162. Burns, C. M.; Kim, W. N., *Polymer Engineering & Science* **1988**, *28* (21), 1362-1372.
163. Zhang, X.; Takegoshi, K.; Hikichi, K., *Macromolecules* **1992**, *25* (19), 4871-4875.
164. Costantino, L.; Crescenzi, V.; Quadrioglio, F.; Vitagliano, V., *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1967**, *5* (4), 771-780.
165. O'Neill, J. J.; Loebel, E. M.; Kandanian, A. Y.; Morawetz, H., *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, *3* (12), 4201-4204.
166. Kolawole, E. G.; Bello, M. A., *European Polymer Journal* **1980**, *16* (4), 325-332.
167. Vlachy, N.; Dolenc, J. i.; Jerman, B. t.; Kogej, K., *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (18), 9061-9071.
168. Tretinnikov, O. N.; Ohta, K., *Langmuir* **1998**, *14* (4), 915-920.
169. Ma, J.-h.; Guo, C.; Tang, Y.-l.; Zhang, H.; Liu, H.-z., *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (47), 13371-13378.
170. Brinkhuis, R. H. G.; Schouten, A. J., *Langmuir* **1992**, *8* (9), 2247-2254.
171. Miyamoto, T.; Cantow, H.-J., *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, *162* (1), 43-51.
172. Takegoshi, K., Miscibility, Morphology and Molecular Motion in Polymer Blends. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Academic Press: 1995; Vol. 30, pp 97-130.
173. Grohens, Y.; Prud'homme, R. E.; Schultz, J., *Macromolecules* **1998**, *31* (8), 2545-2548.
174. Schneider, B.; Stokr, J.; Schmidt, P.; Mihailov, M.; Dirlikov, S.; Peeva, N., *Polymer* **1979**, *20* (6), 705-712.
175. Apel, U. M.; Hentschke, R.; Helfrich, J., *Macromolecules* **1995**, *28* (6), 1778-1785.
176. Shieh, Y.-T.; Liu, K.-H., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, *42* (13), 2479-2489.
177. Kamijo, M.; Abe, F.; Einaga, Y.; Yamakawa, H., *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4159-4166.
178. Yoshihara, T.; Tadokoro, H.; Murahashi, S., *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41* (9), 2902-2911.
179. Dissanayake, M. A. K. L.; Frech, R., *Macromolecules* **1995**, *28* (15), 5312-5319.
180. Enriquez, E. P.; Granick, S., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *113* (1-2), 11-17.
181. Barrère, C.; Mazarin, M.; Giordanengo, R.; Phan, T. N. T.; Thévand, A.; Viel, S.; Charles, L., *Analytical Chemistry* **2009**, *81* (19), 8054-8060.
182. Tanner, J. E.; Liu, K.-J.; Anderson, J. E., *Macromolecules* **1971**, *4* (5), 586-588.
183. Chang, L.; Woo, E. M., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (7), 3432-3440.
184. Okamoto, Y.; Yanagida, M.; Hatada, K., *Polymer Journal* **1989**, *21* (10), 795-801.
185. Jenkins, R.; Porter, R., Unperturbed dimensions of stereoregular polymers. In *Properties of Polymers*, Springer Berlin / Heidelberg: 1980; Vol. 36, pp 1-20.
186. Kamijo, M.; Abe, F.; Einaga, Y.; Yamakawa, H., *Macromolecules* **1995**, *28* (4), 1095-1102.
187. Ruplecker, A.; Forster, S.; Zahres, M.; Mayer, C., *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120* (18), 8740-8747.

Valorisation du travail de thèse

Communications orales :

Effet de la tacticité du PMMA sur les interactions stéréospécifiques PEO/PMMA. *Z. Ramanarivo, P. Carrière, A. Margaillan*. 10^{ème} Journée du G.F.P. Méditerranée. (Toulon)

Specific interactions between PEO and PMMA according to PMMA tacticity. . *Z. Ramanarivo, P. Carrière, A. Margaillan*. 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science and 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium. (New York, NY)

Détermination de coefficients de diffusion dans des systèmes PMMA/PEO en solution par RMN. *Z. Ramanarivo, P. Carrière, G. Culioli, A. Margaillan*. 8^{ème} Journée du G.F.P. Méditerranée. (Sophia-Antipolis, Nice)

Communications par affiche :

Utilisation de séquences RMN pour l'étude de diffusion de molécules dans des solutions binaires PMMA/PEO. *Z. Ramanarivo, P. Carrière, A. Margaillan*. 22^{ème} Journée de la Chimie SCF-PACA. (Toulon)

Diffusion of Poly(ethylene oxide) in a system poly(methyl methacrylate)/solvent. *Z. Ramanarivo, P. Carrière, A. Margaillan*. 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science and 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium. (New York, NY)

