



HAL
open science

Synthèse et auto-assemblage de copolymères amphiphiles en étoile de type "miktoarm"

Jerome Babin

► **To cite this version:**

Jerome Babin. Synthèse et auto-assemblage de copolymères amphiphiles en étoile de type "miktoarm". Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT: . tel-00173489

HAL Id: tel-00173489

<https://theses.hal.science/tel-00173489>

Submitted on 20 Sep 2007

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.

N° d'ordre : 3132

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jérôme BABIN**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : POLYMÈRES

**Synthèse et auto-assemblage de copolymères amphiphiles
en étoile de type « miktoarm »**

Soutenue le : 20 Janvier 2006

Après avis de :

M. N. HADJICHRISTIDIS
M. J.-F. BERRET

Professeur, University of Athens
Directeur de Recherches, Université Paris 7

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée par :

M. O. MONDAIN-MONVAL
M. N. HADJICHRISTIDIS
M. J.-F. BERRET
M. M. BRINKMANN
M. D. TATON
M. S. LECOMMANDOUX
M. R. BORSALI

Professeur, Université Bordeaux I
Professeur, University of Athens
Directeur de Recherches, Université Paris 7
Chargé de Recherches, Université Strasbourg
Maître de conférences, Université Bordeaux I
Professeur, ENSCPB, Université Bordeaux I
Directeur de Recherches, Université Bordeaux I

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

A ma femme, Cécile
A mes parents

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de recherches menées au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques LCPO (Bordeaux). Je tiens à remercier son directeur, Monsieur Yves Gnanou, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, dans lequel j'ai pu bénéficier d'excellentes conditions de travail.

Je remercie ensuite les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. M. Olivier Mondain-Monval, Professeur Bordeaux 1, pour avoir présidé ce jury. MM. Nikos Hadjichristidis, Professeur Athènes, et Jean-François Berret, Directeur de Recherches Paris 7, pour avoir accepté la lourde et contraignante charge de rapporteur. Mes remerciements vont également à MM. Martin Brinkmann, Chargé de Recherches Strasbourg, et Redouane Borsali, Directeur de Recherches Bordeaux 1, pour avoir examiné et jugé ce travail de thèse. Je leur exprime à tous ma profonde reconnaissance.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes remerciements à MM. Daniel Taton, Maître de Conférences Bordeaux 1, et Sébastien Lecommandoux, Professeur ENSCPB Bordeaux1, pour m'avoir co-encadré durant ces trois années, ainsi que pour leur savoir scientifique, leurs idées, leur rigueur et l'aide qu'ils m'ont apporté pour la rédaction de ce manuscrit.

Je n'oublie pas de remercier les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail. Les gens du CRPP (Bordeaux), Mme Marie-France Achard pour les rayons X, et Mme Laurence Navailles et M. Eric Grelet pour la « vraie » microscopie optique. M. Martin Brinkmann de l'ICS (Strasbourg) pour sa courte mais très fructueuse collaboration en TEM et en AFM. Enfin Mme Annie Brûlet du LLB (CEA Saclay) pour sa disponibilité et son aide durant les jours de manips SANS.

Tous mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres permanents du LCPO qui ont rendu ces trois années agréables au quotidien : Corinne, Catherine, Nicole, Manu, Eric, Mimi et Michel, Sophie, Valérie, Juanita et Nicos de Toulouse....

Je remercie enfin tous les post-docs, les stagiaires et les thésards avec qui j'ai passé de très agréables moments. Les plus anciens en premiers : Arnaud merci pour le sec-Buli, Vincent pour les discussions à refaire le monde, Cédric, Fred mon maître, Delphine et Céline mes premières colloqs de bureau, Pat toujours le cœur sur la main, et Damien le roi de l'orga. Les moins anciens : Thomas dit tomahawk, Pierro le videur de fût, Isa la fêtarde, Cyrille et Claire les deux expatriés et la douce Sandra. Les gens de ma promo : Amélie, Damien le passionné, Rachid le bourreau de travail et Baptiste mon maître et partenaire au crack-attack. La génération à venir : Christelle ma dernière colloc de bureau (avec Jean-François, François, Marie-Hélène et Shrrrr... (Dct Feng)). Maude et Olivier que je n'ai jamais perturbé dans leur bureau (attention à la saucisse grillée...), Seb notre photographe maison, Clément le sportif accompli, Mathieu notre Darcheville (incapable de rattraper mes superbes passes en profondeur). Et enfin la relève, les stagiaires devenus grands : Mathieu, Willy et Antoine...

Liste des abréviations

A2 : second coefficient du Viriel
Ac : surface par chaîne
AFM : microscopie à force atomique
ATRA : Addition Radicalaire par Transfert d'Atome
ATRP : polymérisation radicalaire par transfert d'atome
BCC: cubique centré
bipy : 2,2'-bipyridyle
C₆₀ : fullerène
CAC : concentration d'agrégation critique
CCM : chromatographie sur couche mince
CD-UV : dichroïsme circulaire ultraviolet
CES : chromatographie d'exclusion stérique
CGC : concentration critique de gel
CMC : concentration micellaire critique
CMT : température critique de micellisation
DLS : diffusion dynamique de la lumière
DMA : analyse mécanique dynamique
DMA : diméthyle acétamide
DMF : Diméthyle formamide
DP : degré de polymérisation
DPE : 1,1-diphényle éthylène
DPMK : diphénylméthylpotassium
DSC : analyse enthalpique différentielle
DVB : divinylbenzène
HH : morphologie « double-hexagonale » *
HL : morphologie « hexagonale dans lamellaire »
Ip : indice de polymolécularité
IRTF : spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier
L : épaisseur de la couronne
LCST : température critique de séparation basse
MADIX : « Macromolecular Design by Interchange of Xanthates
M^m : masse molaire des micelles
Mn : masse molaire moyenne en nombre
Mw : masse molaire moyenne en masse
NCA : N-CarboxyAnhydrides
NMP : polymérisation contrôlée par les nitroxydes
P2MP : poly(2-méthyle-1,3-pentadiène)
P2VP : poly(2-vinyle pyridine)
P4MeS : poly(4-méthyle styrène)
PAA : poly(acide acrylique)
PANa : poly(acrylate de sodium)
PB : polybutadiène
PBLG : poly(L-glutamate de γ -benzyle)
PCHD poly(1,3-cyclohexadiène)
PCL : poly (ϵ -caprolactone)
PDEA : poly(méthacrylate de 2-(diéthyle amino)éthyle)

PDMS : poly(diméthyle siloxane)
 PE : polyéthylène
 PEB : 1,3-bis(1-phényle vinyle) benzène
 PEBr : bromure de 1-phényl éthyle
 PEMA : poly(méthacrylate d'éthyle)
 PEP : poly(éthylène-*alt*-propylène)
 PFS: poly(ferrocényle silane)
 PGA : poly(acide glutamique)
 PGNa : poly(glutamate de sodium)
 PI : polyisoprène
 PIB : polyisobutylène
 PLLA : poly(L-Lactide)
 PMDETA : (N,N,N',N'',N'''-pentaméthylédiéthylènetriamine)
 PMeVE : poly(méthyle vinyle éther)
 PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
 POE : poly(oxyde d'éthylène)
 POX : poly(oxazoline)
 PRC : polymérisation Radicalaire Contrôlée
 PS : polystyrène
 PSEMA : poly(méthacrylate succinyléthyle)
 PtBuA : poly(acrylate de terbutyle)
 PtBuMA : poly(méthacrylate de terbutyle)
 PTHF : poly(tetrahydrofurane)
 PZLys : poly(Z-L-lysine)
 R : rayon global
 RAFT : « Reversible Addition Fragmentation chain Transfert »
 Rc : rayon du cœur
 Rg : rayon de giration
 R_H : le rayon hydrodynamique
 RI : réfractomètre différentiel
 RMN ¹H : résonance magnétique nucléaire du proton
 ROMP : polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
 RPA : Random Phase Approximation
 Rv : rayon viscosimétrique
 SANS : diffusion des neutrons aux petits angles
 SAXS : diffusion des rayons X aux petits angles
 SCFT : théorie générale des champs auto-cohérents
 SLS : diffusion statique de la lumière
 TEA : triéthyleamine
 TEM : microscopie électronique en transmission
 TFA : acide trifluoroacétique
 TGB : « twisted grain boundary »
 THF : tetrahydrofurane
 TMA⁺-d₁₂ : tétraméthyle ammonium deutérié
 TOD : température ordre-désordre
 UV : ultraviolet
 WAXS : diffusion des rayons-X aux grands angles
 Z : nombre d'agrégation

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	3
Introduction générale.....	9
Chapitre I : Etude Bibliographique des étoiles miktoarms	
A\ Méthodes de synthèse des étoiles « Miktoarms ».....	17
A-1 Polymérisation anionique.....	17
A-2 Polymérisation cationique.....	26
A-3 Polymérisation radicalaire contrôlée.....	27
A-4 Polymérisation mixte.....	28
B\ Auto-assemblage des étoiles « miktoarms ».....	29
B-1 L'auto-assemblage en masse.....	29
B-2 L'auto-assemblage en solution.....	48
Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoiles de type « mikto »	
A\ Techniques de polymérisation.....	72
A-1 Polymérisation radicalaire contrôlée.....	72
A-2 Polymérisation par ouverture de cycle des NCA.....	75
B\ Stratégies de synthèse des copolymères.....	80
B-1 Copolymères PS- <i>b</i> -(PAA) _n [n=1, 2 et 3].....	80
B-2 Copolymères PS- <i>b</i> -(PGA) _n n=1, 2.....	96
B-3 Copolymère PS- <i>b</i> -(PEO) ₂	105
Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles de type « mikto »	
A\ Techniques expérimentales.....	114
A-1 Introduction aux phénomènes de diffusion.....	114

A-2 La diffusion de la lumière.	118
A-3 La diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).....	123
B\ Résultats et discussion	125
B-1 Formation, stabilité et morphologie des micelles	125
B-2 Structure interne des micelles.....	145
B-3 Réponse au pH et à la force ionique	160
Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles de type	
« mikto »	
A\ Méthodes expérimentales.....	174
A-1 Préparation des films de copolymère.	174
A-2 Diffusion des Rayons-X.	175
A-3 Ultra-Microtomie.	176
B\ Résultats et Discussions.....	177
B-1 Système flexible-flexible : PS- <i>b</i> -(PAA) _{n=1 ; 2}	177
B-2 Système rigide-flexible : PS- <i>b</i> -(PGA) _{n=1 ; 2}	189
B-3 Système rigide-flexible protégé : PS- <i>b</i> -(PBLG) _{n=1 ; 2}	196

Chapitre V : Partie expérimentale

Conclusion générale

Introduction générale

Introduction Générale

Deux approches générales peuvent être développées pour obtenir des (nano)matériaux. Une première stratégie, désignée « top-down » (du haut vers le bas), consiste à façonner (chimiquement, mécaniquement, optiquement, etc...) un matériau préexistant pour obtenir le matériau final avec les propriétés désirées. Cette voie nécessite généralement beaucoup d'étapes, d'énergie et est souvent irréversible. La seconde approche dite « bottom-up » (du bas vers le haut) consiste à assembler hiérarchiquement (chimiquement ou physiquement) des briques de bases atomiques, moléculaires, voire macromoléculaires. Le nombre d'étapes associé à cette approche est faible et les procédés mis en jeu sont généralement réversibles, ce qui permet de combiner en amont différent type de matériaux (minéraux, métaux, polymères organiques ou biologiques, etc...). C'est à partir de synthèses «bottom-up» qu'on peut élaborer des matériaux complexes « sur mesure » dont les propriétés/fonctions sont ajustables sur plusieurs échelles de taille, depuis l'échelle nanométrique jusqu'au centimètre. La principale difficulté de cette approche vient du nombre limité de (macro)molécules capables de s'(auto)assembler.

Du fait de leur capacité à s'auto-organiser en formant une myriade de « microstructures » ordonnées, les copolymères à blocs sont de bons candidats pour cette approche « bottom-up ». Ces systèmes macromoléculaires ont fait l'objet d'un nombre considérable d'études depuis plus de 20 ans, tant sur un plan théorique que sur un plan expérimental, à la fois en chimie et en physico-chimie macromoléculaire. Placés, en solution dans un solvant sélectif, (i.e. un bon solvant uniquement pour l'un des blocs), la solvation préférentielle entraîne l'association des copolymères à blocs en induisant la formation de micelles de morphologies variées : sphères, cylindres, vésicules, systèmes vermiculaires etc. A l'état solide (films obtenus après évaporation d'un bon solvant des deux blocs), l'incompatibilité entre les blocs provoque une microséparation de phase et la formation de différentes « mésophases » : sphères arrangées en phase cubique, cylindres arrangés en hexagone, lamelles, phases bicontinues, etc.

Dans tous les cas, les assemblages supramoléculaires obtenus sont gouvernés par différents paramètres comme la nature chimique et la fraction volumique de chaque bloc, le nombre totale d'unités monomères, la concentration, la température et l'architecture du copolymère. La grande majorité des études expérimentales menées sur le comportement auto-associatif des copolymères à blocs a longtemps concerné les systèmes linéaires. Au cours de ces dernières années cependant, les copolymères à blocs de structure non-linéaire ont

Introduction Générale

également attiré l'attention des expérimentateurs et des théoriciens « polyméristes » intéressés à l'idée d'étudier l'influence de l'architecture macromoléculaire sur les propriétés d'auto-assemblage. Des copolymères à blocs en forme d'étoile, des copolymères greffés, des copolymères à blocs cycliques, et d'autres architectures séquencées plus « complexes » (dendrimères, copolymères hyperramifiés, étoiles à branches greffées, etc) ont pu être élaborés grâce, notamment, au développement des techniques de polymérisation « vivantes/contrôlées ». Les comportements de ces systèmes aux différentes échelles ont aussi été étudiés, à la fois à l'état solide et en solution diluée.

Parmi les (co)polymères ramifiés, les (co)polymères en étoile représentent la forme la plus élémentaire puisqu'ils ne comportent qu'un seul point de ramification correspondant au cœur de l'étoile. On peut distinguer deux catégories de copolymères en forme d'étoile : i) les copolymères à blocs en étoile dont chaque bras de l'étoile est un copolymère à blocs et, ii) les copolymères « heteroarm » ou « miktoarm » de type A_nB_m ou AB_n contenant des bras polymères de nature chimique différente (A et B) ou bien pour lesquels A et B sont de même nature chimique mais de longueur différente –dans ce dernier cas il s'agit de polymères en étoile « asymétriques ».

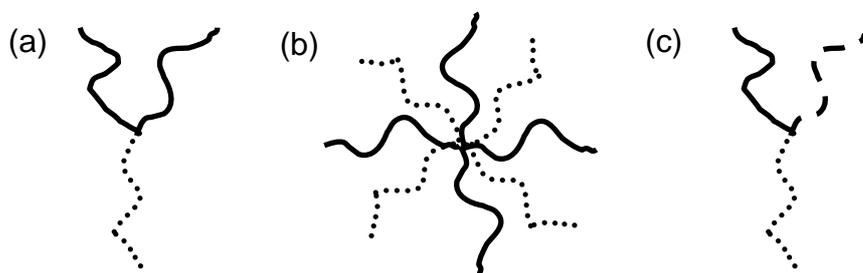


Schéma I-1 : Représentation schématique d'étoiles miktoarms : (a) asymétrique A_nB ; (b) symétrique ou hétéroarm A_nB_n ; (c) terpolymère ABC.

Les copolymères en étoile de type « miktoarm » forment donc une classe spécifique des structures polymères étoilées. Le terme « mikto » vient du mot grec « μικτος » qui signifie « mélanger ». Ces étoiles sont constituées de branches polymères de nature et/ou de composition chimique différentes reliées entre elles par un unique et même point de jonction (Schéma I-1). La présence d'un seul point de ramification dans les étoiles « miktoarms » fait de ces objets de bons modèles des copolymères ramifiés tels que les copolymères greffés, les dendrimères ou bien encore les polymères hyperramifiés.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'architecture de copolymères à blocs amphiphiles sur leurs propriétés en solution diluée et en masse. Pour

Introduction Générale

cela, nous avons d'abord développé des méthodologies de synthèse originales de copolymères à blocs amphiphiles en étoile de type « miktoarm » et renfermant un bloc stimuable par effet de pH, avant de nous consacrer pleinement au comportement auto-associatif de ces étoiles.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art sur les étoiles de type « miktoarm ». Leurs stratégies de synthèses seront d'abord exposées selon les méthodes de polymérisation utilisées par les auteurs. Les données théoriques et expérimentales portant sur l'auto-assemblage en solution et en masse de ces étoiles seront ensuite discutées.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes que nous avons développées pour préparer différentes familles d'étoiles « miktoarm » amphiphiles. Toutes contiennent un bloc à base de polystyrène obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée. La fonctionnalisation sélective des extrémités de ces chaînes de polystyrène par des agents de ramification spécialement choisis permet alors d'introduire des fonctions terminales en position géminée, capables d'amorcer la polymérisation « vivante/contrôlée » -radicalaire ou ionique- d'un autre monomère. La différenciation d'une famille d'étoile « miktoarm » à l'autre vient donc de la nature chimique des blocs associés au polystyrène : des étoiles « miktoarm » à base de poly(acide acrylique), de poly(glutamate de benzyle), de poly(acide glutamique) ou de poly(oxyde d'éthylène) ont ainsi été préparées.

Le troisième chapitre traite de l'étude du comportement auto-associatif en solution aqueuse des étoiles amphiphiles « miktoarm ». Pour déterminer l'effet du point de ramification, une étude comparative sera menée avec les copolymères à blocs linéaires homologues, c'est à dire présentant la même composition et la même masse molaire. La caractérisation globale et intime des morphologies obtenues par auto-assemblage sera décrite en détails. Nous discuterons également de l'effet de deux stimuli externes, pH et force ionique, sur le comportement des structures auto-organisées.

Dans le quatrième chapitre l'étude des propriétés d'auto-organisation en masse des différentes familles d'étoiles miktoarm sera présentée. Nous discuterons le type de morphologie formée en fonction de l'architecture des copolymères et de la rigidité des blocs.

Enfin, le dernier chapitre regroupera les modes opératoires mis en place pour la synthèse des copolymères. Il décrira également les techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations chimiques et physico-chimiques de nos échantillons.

Chapitre I

Etude bibliographique : les étoiles polymères de type « miktoarm »

INTRODUCTION.....	- 16 -
A\ Méthodes de synthèse des polymères en étoile de type « Miktoarm ».....	- 17 -
A-1 Polymérisation anionique.....	- 17 -
A-1-1 « Méthode au chlorosilane ».....	- 17 -
A-1-2 « Méthode au diphenyléthylène ».....	- 21 -
A-1-3 « Méthode au divinylbenzène ».....	- 23 -
A-1-4 Autres méthodes.....	- 24 -
A-1-4-1 « Méthode au C ₆₀ ».....	- 24 -
A-1-4-2 « Méthode au macromonomère ».....	- 24 -
A-1-4-3 Méthode divergente.....	- 25 -
A-1-4-4 Méthode non covalente.....	- 25 -
A-2 Polymérisation cationique.....	- 26 -
A-3 Polymérisation radicalaire contrôlée.....	- 27 -
A-4 Polymérisation mixte.....	- 28 -
B\ Auto-assemblage des étoiles « miktoarms ».....	- 29 -
B-1 L'auto-assemblage en masse.....	- 29 -
B-1-1 Généralités sur les systèmes linéaires.....	- 30 -
B-1-1-1 Les copolymères diblocs « flexible-flexible ».....	- 30 -
i. Le régime de faible ségrégation.....	- 32 -
ii. Le régime de forte ségrégation.....	- 32 -
B-1-1-2 Les copolymères diblocs « rigide-flexible ».....	- 35 -
B-1-2 « Miktoarm » : Etudes théoriques.....	- 40 -
B-1-3 « Miktoarm » : études expérimentales.....	- 45 -
B-1-3-1 Les étoiles miktoarms A _n B.....	- 45 -
B-1-3-2 Les étoiles hétéroarms A _n B _n	- 47 -
B-2 L'auto-assemblage en solution.....	- 48 -
B-2-1 Considérations générales.....	- 49 -
B-2-2 Considérations théoriques.....	- 53 -
B-2-2-1 Copolymères neutres.....	- 53 -
B-2-2-2 Copolymères ioniques.....	- 54 -
B-2-3 Etudes expérimentales.....	- 57 -
B-2-3-1 Systèmes à base de PS-b-PAA.....	- 57 -
i. les micelles de type « star ».....	- 57 -
ii. les micelles de type « crew-cut ».....	- 58 -
B-2-3-2 Systèmes à base de copolypeptide.....	- 59 -

Chapitre I : Etude Bibliographique.

B-2-3-3 Systèmes « miktoarm ».....	- 60 -
i. Les étoiles miktoarms A_nB_n	- 60 -
ii. Les étoiles hétéroarms A_nB_n	- 62 -
CONCLUSIONS.....	- 63 -
Références Bibliographiques	- 64 -

INTRODUCTION.

Ce chapitre bibliographique est consacré aux étoiles de type « miktoarms » : de leur élaboration à leurs propriétés physico-chimiques. Dans une première partie, nous présenterons les méthodes de synthèse de ces étoiles et la deuxième partie concernera leurs propriétés d'auto-assemblage en masse et en solution.

A\ Méthodes de synthèse des polymères en étoile de type « Miktoarm ».

C'est en 1956 que Szwarc^{1,2} découvre que des chaînes de polystyrène ω -carbanionique peuvent être considérées comme « vivantes ». Ses travaux sont à la base de l'ingénierie macromoléculaire qui consiste à élaborer des systèmes polymères « sur mesure ». En particulier, la désactivation de chaînes « vivantes » sur des agents multifonctionnels antagonistes s'est avérée être une méthode simple pour obtenir des (co)polymères en forme d'étoile³⁻⁶. Cette partie consacrée à la synthèse des polymères en étoiles de type « mikto » est organisée selon les méthodes de polymérisation employées par les différentes équipes.

A-1 Polymérisation anionique.

A-1-1 « Méthode au chlorosilane ».

Bien que l'utilisation de composés chlorosilanes ait été décrite dès 1962 par Morton et al.⁷ pour la synthèse d'étoiles asymétriques de polystyrène, il faut attendre les travaux de Fetters et al.⁸ en 1988 pour voir les premiers exemples d'étoiles de polybutadiène et de polystyrène présentant une asymétrie de composition et obtenus par désactivation des chaînes « vivantes » sur SiCl_4 ou $\text{SiR}_n\text{Cl}_{4-n}$. En utilisant une stratégie similaire, 2 ans plus tard, Mays⁹ rapporte la synthèse d'étoiles miktoarm de type A_2B très bien définies, A et B représentant, respectivement, un bloc polyisoprène (PI) et un bloc polystyrène (PS). La méthode de synthèse (Schéma I-1) consiste, à faire réagir dans un premier temps, un excès de methyltrichlorosilane sur des chaînes « vivantes » de polystyryllithium. L'excès d'agent de couplage et l'encombrement stérique du polystyrène ω -carbanionique permet l'obtention de chaînes macromoléculaires possédant deux groupements Si-Cl en position terminale. Après élimination du trichlorosilane résiduel un excès de chaînes polyisoprène « vivantes » est ajouté pour produire l'étoile miktoarm $\text{PS}(\text{PI})_2$. Une telle approche nécessite l'élimination ultérieure par fractionnement de l'excès de chaînes polyisoprène, étape souvent contraignante.

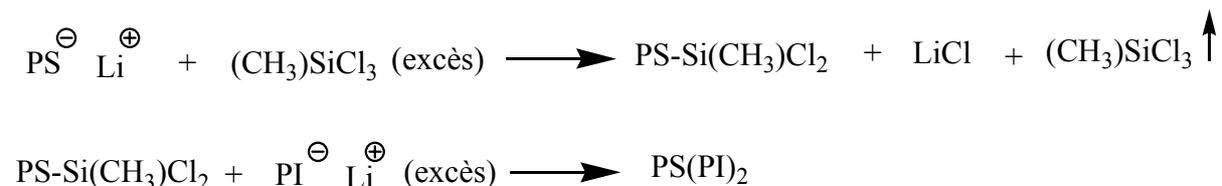


Schéma I-1 : Synthèse d'étoile Miktoarm PI_2PS par la « méthode au chlorosilane ».

Chapitre I : Etude Bibliographique.

En utilisant la même stratégie et en travaillant avec des techniques de vide très poussé¹⁰, Iatrou et al¹¹., ont également synthétisé des étoiles A₂B de polystyrène, polybutadiène (PB) et polyisoprène. L'utilisation de techniques de caractérisation telles que la CES, l'osmométrie, la diffusion de la lumière et la spectroscopie de RMN, a permis de révéler la très grande homogénéité chimique et structurale des produits. L'emploi de monomères deutériés a permis plus tard à Pochan¹², Hutchings¹³ et Ramzi¹⁴ de synthétiser, respectivement, des étoiles miktoarm (*d*-PS)(PI)₂, (*d*-PB)(PB)₂ et (*d*-PB)(PI)₂ à base de branches deutériées. Ramzi a par la suite transformé par hydrogénation les branches de PI en poly(éthylène-*alt*-propylène) et les branches de *d*-PB en polyéthylène.

Lorsqu'il s'agit de substituer seulement un ou deux atomes de chlore, les chaînes « vivantes » très réactives de polyisoprène ou de polybutadiène doivent d'abord être transformés en carbanions moins réactifs, afin d'éviter la formation d'étoiles à trois branches de (PI)₃ et (PB)₃. Deux méthodes ont été proposées pour augmenter la sélectivité de ces réactions de greffage. La première consiste¹⁴ à additionner le diphényléthylène (cf. A-1-2) -ou bien quelques unités de styrène- au polymère « vivant » de manière à accroître l'encombrement stérique du carbanion et ainsi diminuer la réactivité. Le même résultat est atteint plus simplement en diminuant suffisamment la température du milieu réactionnel de manière à obtenir un remplacement sélectif des atomes de chlore¹⁵.

En 1997, Hadjichristidis et coll¹⁶. ont mentionné la préparation d'étoiles miktoarms asymétriques de type AA'B pour lesquelles les branches A et A' sont de même nature chimique mais de degré de polymérisation différent. Dans ce cas, la chaîne B n'est pas greffée au centre de la chaîne A comme dans le cas des étoiles miktoarm symétriques A₂B. La même année les mêmes auteurs¹⁷ ont également rapporté la synthèse d'étoiles miktoarm (A-*b*-B)₂A obtenues par désactivation de copolymères linéaires diblocs « vivants » (ici deux bras sur trois sont à base de copolymères à blocs).

Les premiers cas d'étoiles de type « miktoarm » ont le plus souvent concerné des chaînes de polystyrène, de polyisoprène et de polybutadiène. Très récemment, Hadjichristidis et coll. ont pu mettre à profit les avancées de la polymérisation anionique pour synthétiser des étoiles miktoarm A₂B possédant des branches de poly(diméthyle siloxane) (PDMS)¹⁸, de poly(1,3-cyclohexadiène) (PCHD)¹⁹ et de poly(2-méthyle-1,3-pentadiène) (P2MP)²⁰. Pour élaborer leurs étoiles A₂B possédant une branche B de poly(2-vinyle pyridine) (P2VP), Khan et al²¹. ont utilisé les agents chlorosilanes d'une manière différente (Schéma I-2). Le composé CH₃SiHCl₂ a été employé comme agent de couplage pour la formation du composé, PS₂-

Chapitre I : Etude Bibliographique.

SiH(CH₃). Quant aux chaînes « vivantes » de P2VP, elles ont été fonctionnalisées avec le bromure d'allyle pour générer une fonction vinylique terminale. Finalement, le couplage entre les différents blocs de PS et P2VP a été ensuite effectué par une réaction d'hydrosilylation entre le groupe Si-H du précurseur à base de PS et la double liaison de la chaîne P2VP, pour conduire à des étoiles miktoarm avec cependant un indice de polymolécularité relativement élevé (1,33 à 1,5) en raison d'une hydrosilylation incomplète.

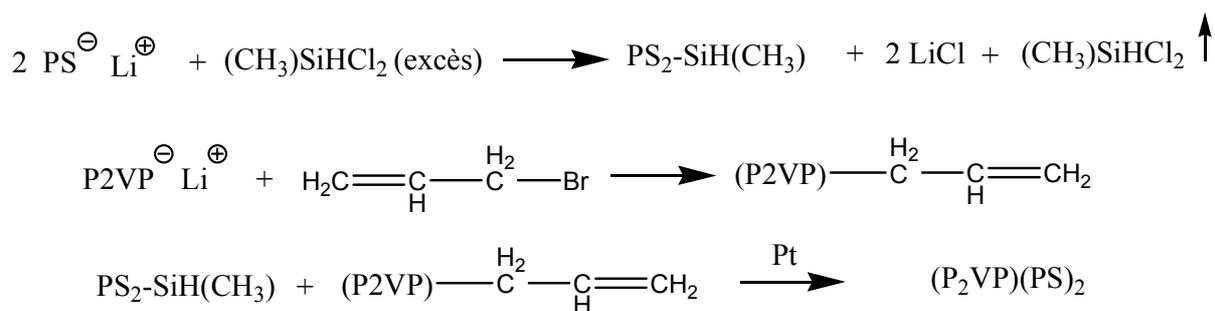


Schéma I-2 : Synthèse d'étoile miktoarm (PS)₂P2VP par la « méthode au chlorosilane²¹ ».

En utilisant des agents chlorosilanes de fonctionnalité supérieure à 3, des étoiles miktoarm A₃B, A₅B, A_nB et A_nB_n ont été élaborées par différentes équipes. Le Tableau I-1 regroupe les différents types d'étoiles obtenues selon le dérivé chlorosilane utilisé. Il faut noter que pour former des étoiles à 6 branches ou plus, les premiers greffages doivent être effectués de manière stoechiométrique et non pas par ajout d'excès de l'agent de couplage. En effet, les agents chlorosilanes possédant plus de cinq atomes de chlore sont non volatils et aucun résidu ne peut être éliminé par distillation ou sublimation. Pour résoudre ce problème, la méthode de titration par suivi CES a été utilisée. Nous pouvons remarquer une nouvelle fois que, ce sont le plus souvent des chaînes de polystyrène, polyisoprène et polybutadiène qui constituent les branches de ces étoiles miktoarm. Seules quelques équipes sont parvenues à greffer des chaînes « vivantes » de nature chimique différente. Ainsi très récemment, Wang et al²². ont été le premier à décrire la synthèse d'étoiles miktoarm A₃B bien définies contenant un bloc poly(ferrocényle silane) (PFS). De même, Xie et Xia²³ ont été capables de désactiver deux macromolécules de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et deux autres de PS sur un agent de couplage tétrafonctionnel pour obtenir des étoiles A₂B₂.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

Architectures	Dérivés chlorosilanes	Bloc A	Bloc B	Référence
A₃B	SiCl ₄	PI	PS	24
		PB	<i>d</i> -PB	13
		P2MP	PS	20
		PB	PCHD	19
		PI	PFS	22
(A-<i>b</i>-B)₃B	SiCl ₄	PS	PS- <i>b</i> -PI	17
		PB	PS- <i>b</i> -PB	25
A₅B	S-Cl ₆	PI	PS	26
A_nB	PS-(SiCH ₃ Cl ₂) ₁₀	PB	PS	27
		P2VP	PS	
A_nB_n	n=2 SiCl ₄	PS	PI	28
		PB	PI	15
		PS	PB	29
		<i>d</i> -PB	PI	14
		PS	PEO	23
	n=4 S-Cl ₈	PS	PI	30
	n=8 S-Cl ₁₆	PS	PI	31
	n=16 S-Cl ₃₂	PS	PI	30

Tableau I-1 : Récapitulatif des étoiles miktoarms de fonctionnalité supérieure à 3 obtenues par la « méthode au chlorosilane ».

Plus avant dans la complexité, des étoiles miktoarms ABC et ABCD contenant, respectivement, trois et quatre branches de nature chimique différente ont pu être élaborées. C'est en 1992 que Iatrou et al.³² synthétisent pour la première fois une étoile « terpolymère » ABC en désactivant d'abord une chaîne de polyisoprène sur un chlorosilane trifonctionnel puis un polystyryllithium et enfin une macromolécule « vivante » de polybutadiène. Un an plus tard, la même équipe²⁹ rapporte l'élaboration du seul « quaterpolymère » ABCD jamais synthétisé, constitué de branches de PS, PI, PB et poly(4-méthyle styrène)(P4MeS). L'ordre de greffage des différentes branches sur le silane joue un rôle essentiel : La chaîne la plus encombrée stériquement (généralement le PS), est additionnée en second par titration pour obtenir la meilleure sélectivité, le bloc le moins encombré (PI ou PB) étant greffé en dernier. Des étoiles terpolymères à base de PS, PI et de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)³³, de PDMS¹⁸ et de P2VP³⁴ ont également été conçues.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

La « méthode au chlorosilane » permet donc d'accéder à un panel assez large d'étoiles « miktoarm » souvent décrites comme étant très bien définies. Toutefois, cette méthode présente quelques inconvénients, parmi lesquels une étape contraignante de fractionnement pour éliminer l'excès de chaînes vivantes. Par ailleurs, elle s'applique à un nombre assez restreint de monomères (styrène et diènes principalement). Une étude récente³⁵ a par ailleurs remis en cause l'homogénéité chimique et structurale des échantillons élaborés par cette méthode. Les auteurs ont, en effet, montré par chromatographie effectuée dans des conditions critiques, qu'un échantillon d'étoiles à quatre branches PS(PI)₃ caractérisé comme pur par CES conventionnelle, contenait en réalité de nombreux produits secondaires, notamment jusqu'à 20% d'étoiles à trois branches PS(PI)₂.

A-1-2 « Méthode au diphényléthylène ».

Il s'agit ici d'utiliser des dérivés du 1,1-diphényléthylène (DPE), monomères mono ou bis-insaturés non homopolymérisables, servant d'abord d'agent de couplage puis, après addition des chaînes vivantes, permettant d'amorcer la polymérisation d'un autre monomère. Procédant d'abord suivant un mode convergent puis par mode divergent, cette méthode est appelée méthode « IN-OUT ».

Par cette approche, Quirk et al³⁶⁻⁴⁰ ont élaboré des étoiles miktoarm A₂B, A₂B₂ et ABC. Le Schéma I-3 montre par exemple la synthèse d'étoiles A₂B₂ constituées de blocs PS et PB. La première étape nécessite la réaction stoechiométrique de chaîne de polystyryllithium avec le 1,3-bis(1-phényle vinyle) benzène (PEB) pour obtenir l'espèce dilithiée (PS)₂Li₂. Par la suite, les deux carbanions présents sur le PEB amorcent la polymérisation du butadiène pour donner l'étoile (PS)₂(PB)₂. En 1999, Fernyhough et al⁴¹ utilisent la même stratégie pour élaborer des étoiles (PI)₂(PMMA)₂.

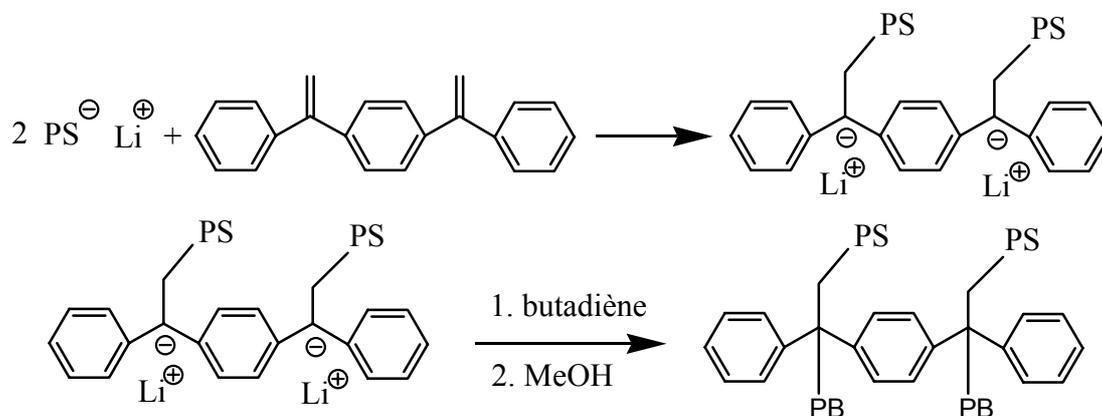


Schéma I-3 : Synthèse d'étoile miktoarm (PB)₂(PS)₂ par la « méthode au diphényle éthylène »⁴⁰.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

Par la suite l'utilisation de dérivés du diphenyléthylène possédant différents groupements substitués sur l'un des cycles a permis l'élaboration d'une multitude d'étoiles miktoarms ABC. Tous ces travaux ont fait l'objet d'un article de revue très récent de Hirao et coll⁴². Par exemple, Fujimoto et al^{43, 44}., en substituant un dérivé du DPE avec une chaîne de PDMS, ont pu élaborer des étoiles (PS)(PtBMA)(PDMS). De même, en utilisant un dérivé du DPE porteur d'un groupement bromoéthyle, Hückstädt et al. ont décrit la synthèse d'étoiles ABC à base de PS, de PB et de PMMA⁴⁵ ou de P2VP⁴⁶. Plus récemment, le groupe de Dumas⁴⁷⁻⁵⁰ a employé un dérivé du DPE possédant une fonction hydroxyle protégée pour produire des étoiles ABC à base de PS, PMMA, PtBMA, POE, PCL et poly(L-Lactide) (PLLA).

Contrairement à la méthode chlorosilane, cette méthode ne nécessite pas d'étape de fractionnement et permet l'élaboration d'étoiles bien définies. En revanche, son défaut principal tient à la faible fonctionnalité des architectures obtenues. Pour contourner ce problème, Hirao et coll⁵¹ ont combiné la « méthode au diphenyléthylène » avec celle de la désactivation de chaînes vivantes en l'occurrence ici sur des composés halogénés ; une illustration en est donnée dans le Schéma I-4.

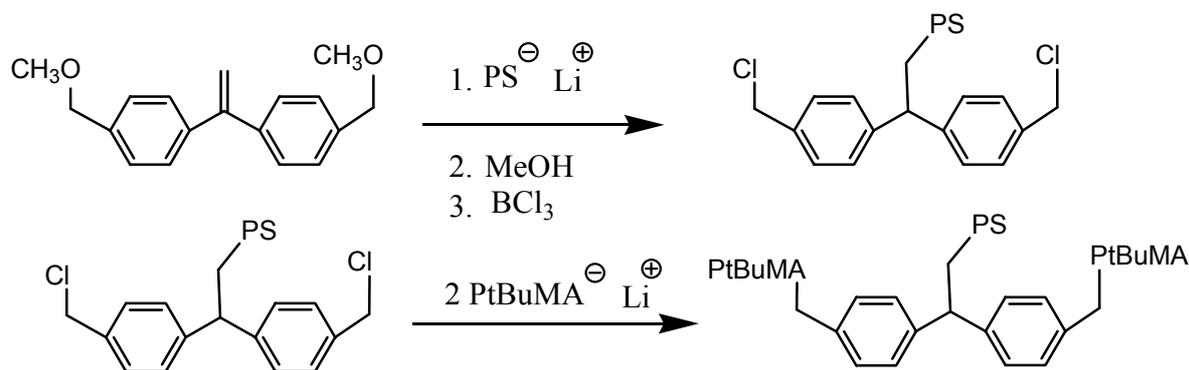


Schéma I-4 : Synthèse d'étoile miktoarm A₂B par la « méthode diphenyle éthylène »⁵¹.

Un macroanion est d'abord additionné sur un dérivé du DPE possédant deux groupements métoxyméthyle ultérieurement convertis en groupes chlorométhyle par réaction avec BCl₃. La substitution des atomes de chlore par des chaînes « vivantes » de PI ou de PtBMA conduit aux étoiles miktoarms A₂B. Le contrôle du nombre de groupes chlorométhylephényle a permis par la suite à l'équipe d'Hirao de produire des étoiles de fonctionnalité supérieure de types A₃B, A₄B, A₂B₄, A₂B₁₂ etc⁵²⁻⁵⁵.

A-1-3 « Méthode au divinylbenzène ».

L'utilisation de divinylbenzène (DVB) monomère bis-insaturé homopolymérisable pour la synthèse d'étoile miktoarm a été initialement décrite en 1975 par Eschwey et Burchard⁵⁶, puis essentiellement développée par Rempp et coll⁵⁷⁻⁶⁰. Cette procédure est souvent appelée « méthode du nodule » (Schéma I-5). Elle débute par la formation par voie anionique de chaînes « vivantes » A, auxquelles on ajoute une petite quantité de DVB ce qui conduit à la formation d'une étoile dont le cœur est réticulé (microgel) et contient toujours des centres carbanioniques capables d'amorcer la polymérisation d'un second monomère B. Ceci conduit aux étoiles miktoarms A_nB_n composées *théoriquement* d'un nombre identique de branches A et B.

Le plus souvent, le polystyrène constitue les branches A initiales, alors que des branches B diverses sont utilisées : polyisoprène, poly(méthacrylate de tertiaire butyle) (PtBMA), poly(acrylate de tertiaire butyle) (PtBA), PEO, P2VP et poly(méthacrylate d'éthyle) (PEMA)⁵⁶⁻⁶¹.

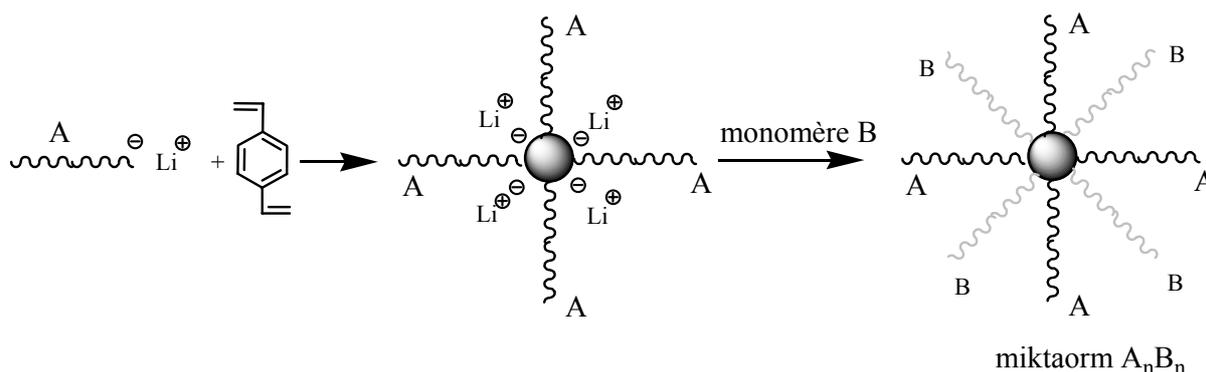


Schéma I-5 : Elaboration d'étoile hétéroarm A_nB_n par la « méthode au divinylbenzène ».

Avec cette méthode, des étoiles contenant un nombre élevé de branches peuvent être élaborées dans des conditions plus simples et moins rigoureuses que la « méthode au chlorosilane ». Cependant, le nombre d'unités DVB incorporées n'est pas contrôlable ; en conséquence la valeur de « n » n'est qu'une valeur moyenne. De plus, la désactivation accidentelle de chaînes vivantes de PS lors de la deuxième étape conduit généralement à un taux élevé de chaînes linéaires résiduelles. Enfin, seules des étoiles avec le même nombre de branches A et B peuvent être préparées, ce qui constitue un autre inconvénient de cette méthode.

A-1-4 Autres méthodes.

D'autres stratégies moins développées que les méthodes au « chlorosilane », ou celle au « diphényléthylène » ou au « divinylbenzène », ont également été utilisées pour élaborer des étoiles miktoarm par voie anionique.

A-1-4-1 « Méthode au C_{60} ».

Mathis et Ederlé décrivent en 1997⁶² une méthode originale pour produire des étoiles miktoarm contenant des branches de PS et de PMMA. Leur approche est fondée sur l'utilisation de composés fullerène (C_{60}) comme agent de désactivation des chaînes carbanioniques « vivantes ». Un excès de chaînes de polystyryllithium est ajouté sur le C_{60} ce qui conduit à une étoile à 6 branches très bien définie possédant en son cœur de C_{60} six carbanions. Deux seulement de ces carbanions sont ensuite capables d'amorcer la polymérisation du méthacrylate de méthyle. Des étoiles miktoarms $(PS)_6(PMMA)_2$ sont alors obtenues. En 1999⁶³, les mêmes auteurs utilisent la même méthodologie pour préparer des étoiles $(PS)_6PI$ (Schéma I-6). Cependant les étoiles ainsi synthétisées présentent une distribution de masses molaires relativement large en raison d'un amorçage lent des carbanions portés par le C_{60} .

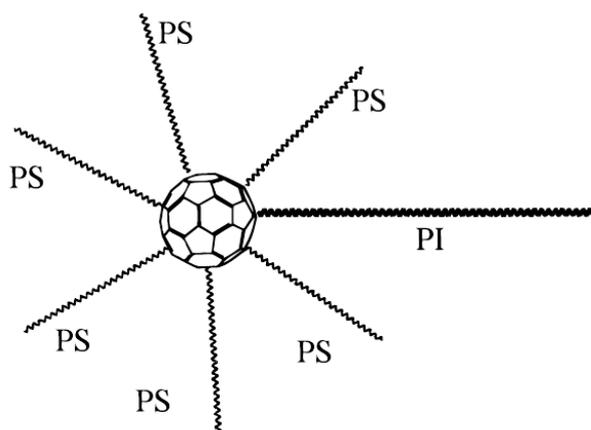


Schéma I-6 : Représentation schématique d'une étoile PS_6PI possédant un cœur C_{60} ⁶³.

A-1-4-2 « Méthode au macromonomère ».

Ishizu et al. ont utilisé des macromonomères pour élaborer des étoiles miktoarm A_nB_m . Des macromonomères de polystyrène et polyisoprène, possédant une double liaison terminale polymérisable, ont été copolymérisés par voie anionique⁶⁴ et radicalaire⁶⁵ pour donner des étoiles de $(PS)_n(PI)_m$. Les mêmes auteurs ont également copolymérisé des macromonomères diblocs dotés d'une fonction vinylique centrale de façon à obtenir des étoiles miktoarms

Chapitre I : Etude Bibliographique.

(PS)_n(PtBMA)_n et (PS)_n(P2VP)_n ^{66, 67}. De part la difficulté à contrôler l'étape de copolymérisation, les échantillons étaient caractérisés par une grande hétérogénéité structurale. Héroguez et al^{68, 69} ont utilisé, selon le Schéma I-7, la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) de macromonomères à base de PS et de PEO pour générer de manière quantitative des étoiles hétéroarms A_nB_m bien définies.

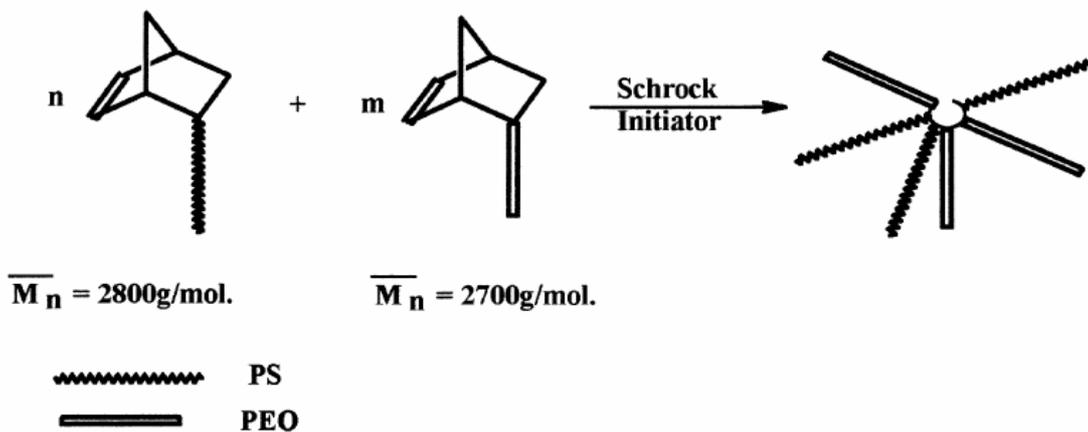


Schéma I-7 : Synthèse d'étoile hétéroarm A_nB_m par la « méthode au macromonomère »^{68, 69}.

A-1-4-3 Méthode divergente.

En combinant la polymérisation anionique avec la chimie de protection de groupe, Héroguez et coll^{70, 71} ont synthétisé de façon divergente des étoiles miktoarms A₂B avec deux branches PEO et une branche PS. Ces macromolécules ont ensuite été utilisées comme tensio-actifs réactifs en polymérisation par émulsion et également comme stabilisants stériques pour la polymérisation en dispersion.

Plus tôt, Teyssié et coll. avaient décrit l'élaboration d'étoiles (PEO)₂PS en utilisant la chimie du naphthalène et la polymérisation anionique.

La fonctionnalisation d'un PEO pour obtenir deux fonctions hydroxyle géminées terminales a permis à Bogdanov et al⁷² d'amorcer la polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone et ainsi d'élaborer par voie divergente des étoiles (PCL)₂PEO bien définies. Contrairement à la méthode convergente des composés chlorosilanes, ces procédés ne nécessitent pas d'étape de fractionnement.

A-1-4-4 Méthode non covalente.

En formant un complexe au Ru(III) entre deux chaînes PEO et une chaîne poly(oxazoline) (POX) possédant chacune une fonction bipyridyle terminale, Naka et al⁷³ ont réussi pour la première fois à préparer par liaisons non covalentes des étoiles (PEO)₂POX.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

Très récemment, Pispas et al⁷⁴. ont décrit la formation d'étoiles miktoarms par interactions ioniques. Des chaînes de polystyrène possédant trois fonctions terminales aminodiméthyle ($N(CH_3)_2$) ont été mélangées avec des macromolécules de polyisoprène terminées par une fonction acide sulfonique (HSO_3). Les morphologies de ces mélanges ont été ensuite étudiées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par microscopie électronique en transmission (TEM) alors que la dynamique associée à ces systèmes a été analysée par rhéologie. L'ensemble des résultats obtenus a montré sans ambiguïté la formation, suivant le Schéma I-8, d'étoiles miktoarm $(PI)_3PS$ par liaisons ioniques entre les différentes branches.

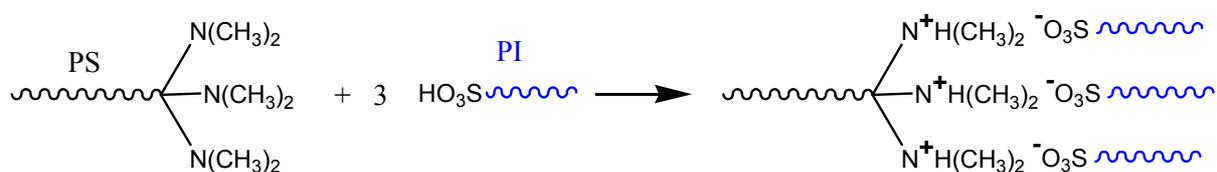


Schéma I-8 : Représentation schématique de la formation d'étoile miktoarm $(PI)_3PS$ par liaison ionique⁷⁴.

A-2 Polymérisation cationique.

Contrairement à la polymérisation anionique, l'élaboration d'étoile miktoarm par voie cationique n'a fait l'objet que de peu d'études. Les travaux les plus significatifs ont été décrits dans un article de revue de Faust et Charleux⁷⁵. L'utilisation d'agents de liaison bis-insaturés homopolymérisables tels que des composés divinyléthers, a permis à Kanaoka et coll. de préparer des étoiles A_nB_n à cœur de type « microgel » et constituées de branches de vinyle éther avec des groupes pendants isobutyle, acétoxy éthyle, et malonate d'éthyle^{76, 77}. Des composés divinyléthers comportant un segment long et rigide entre les deux insaturations ont montré une meilleure efficacité. Cependant, l'utilisation de monomères difonctionnels en polymérisation cationique souffre des mêmes inconvénients que ceux décrits pour la polymérisation anionique (hétérogénéité de fonctionnalité).

Récemment, Faust et coll. ont décrit la synthèse d'étoiles amphiphiles A_2B_2 ⁷⁸ et A_3B_3 ⁷⁹ très bien définies en utilisant comme agents de couplage des dérivés du diphenyléthylène possédant deux et trois liaisons vinyliques (Schéma I-9). Les étoiles ainsi synthétisées possèdent des branches hydrophobes de polyisobutylène (PIB) et des branches hydrophiles de poly(méthyle vinyle éther) (PMeVE).

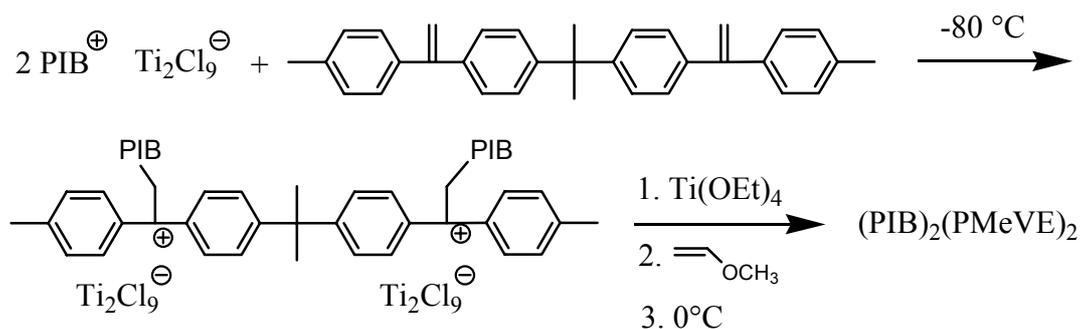


Schéma 1-9 : Synthèse d'étoile miktoarm A₂B₂ par la méthode diphényle éthylène voie cationique⁷⁸.

En utilisant les mêmes monomères, ces derniers ont également élaboré des étoiles symétriques A₂B et asymétriques AA'B⁸⁰. Dans ce cas, des dérivés du furane ont été utilisés pour désactiver successivement deux chaînes ω-carbocationiques de PIB, de degré de polymérisation identique ou différent. Le cycle furanyle disubstitué par les chaînes PIB a été ensuite utilisé pour amorcer la polymérisation du méthyle vinyle éther.

A-3 Polymérisation radicalaire contrôlée.

Ces dernières années, l'émergence des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée, par les nitroxydes (NMP : Nitroxyde Mediated Polymerization), les dithioesters (RAFT : Reversible Addition Fragmentation chain Transfert) ou procédant par transfert d'atome (ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization), ont été aussi appliquées à la préparation d'étoiles miktoarms bien définies. L'intérêt d'utiliser des processus radicalaires est double. D'une part, ces méthodes sont applicables à une grande variété de monomères vinyliques et, d'autre part, elles nécessitent une mise en œuvre souvent plus simple que les méthodes de polymérisation ionique. Tout comme pour les polymérisations anionique et cationique, des composés divinyls ont été utilisés pour produire des étoiles hétéoarms A_nB_n par voie radicalaire. Ainsi Du et Chen⁸¹ ont décrit la préparation d'étoiles (PEO)_n(PS)_n obtenues par ATRP. Dans un premier temps, des étoiles de PEO ont été réalisées par copolymérisation par transfert d'atome de chaînes PEO-Br avec du divinyle benzène. Ensuite les centres d'amorçage présents sur le cœur de DVB de l'étoile ont été utilisés pour polymériser le styrène par ATRP.

En utilisant une procédure multi-étapes basée sur la modification de bouts de chaînes, Gnanou et coll. ont été les premiers à synthétiser par ATRP des étoiles A₂B bien définies constituées de deux blocs A de poly(acrylate de tert-butyle) (PtBA) et d'un bloc B de polystyrène⁸². En procédant également à des modifications de bouts de chaînes sur de la

Chapitre I : Etude Bibliographique.

jeffamine (un copolymère statistique d'oxyde d'éthylène et de propylène), Armes et coll^{83, 84}. ont rapporté la préparation par ATRP d'étoiles A₂B possédant différents blocs A stimulables à base d'acrylate d'alkyle. La même équipe a récemment décrit l'élaboration par ATRP d'étoile miktoarm zwitterionique poly(méthacrylate de 2-(diéthyle amino)éthyle)-*bloc*-(poly(méthacrylate succinyléthyle))₂ (PDEA)(PSEMA)₂⁸⁵.

Enfin, la synthèse d'un nouvel amorceur trifonctionnel mixte (Schéma I-10) a permis à Tunca et coll⁸⁶. de préparer des étoiles AB₂ et A(B-*b*-C)₂ dont les blocs B et C sont respectivement du poly(acrylate de tert-butyle) et du poly(méthacrylate de méthyle) polymérisés par ATRP et le bloc A du polystyrène obtenu par NMP.

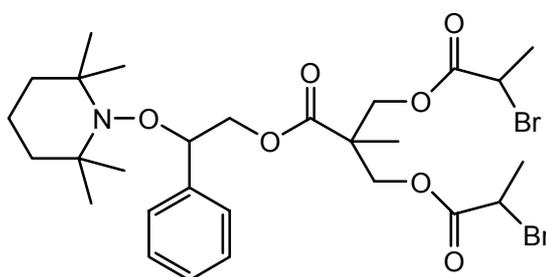


Schéma I-10 : Amorceur trifonctionnel mixte ATRP-NMP⁸⁶.

A-4 Polymérisation mixte.

La combinaison de deux techniques de polymérisation en chaîne permet également d'accéder à des étoiles « mikto ».

En combinant par exemple la polymérisation par transfert d'atome (ATRP) de l'acrylate de tert-butyle et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone à travers un amorceur trifonctionnel mixte, Erdogan et all⁸⁷. ont pu élaborer des étoiles (PtBA)₂(PCL). De même, l'utilisation par Miller et coll⁸⁸. d'un amorceur dendritique hexafonctionnel de type A₃B₃ possédant trois sites d'amorçage ROP et trois sites d'amorçage ATRP a permis l'obtention d'hétéroarm (PMMA)₃(PCL)₃ par méthode divergente. Guo a également exposé la synthèse d'hétéroarms (PS)₂(PDOP)₂⁸⁹ et (PS)₄(PTHF)₄⁹⁰ en utilisant respectivement des amorceurs tétra- et octafonctionnel mixtes capables d'amorcer l'ATRP et la polymérisation cationique par ouverture de cycle.

En 2004, deux équipes différentes ont décrit l'utilisation de nouveaux amorceurs trifonctionnels mixtes capables d'amorcer à la fois l'ATRP, la NMP et la ROP (Schéma I-11).

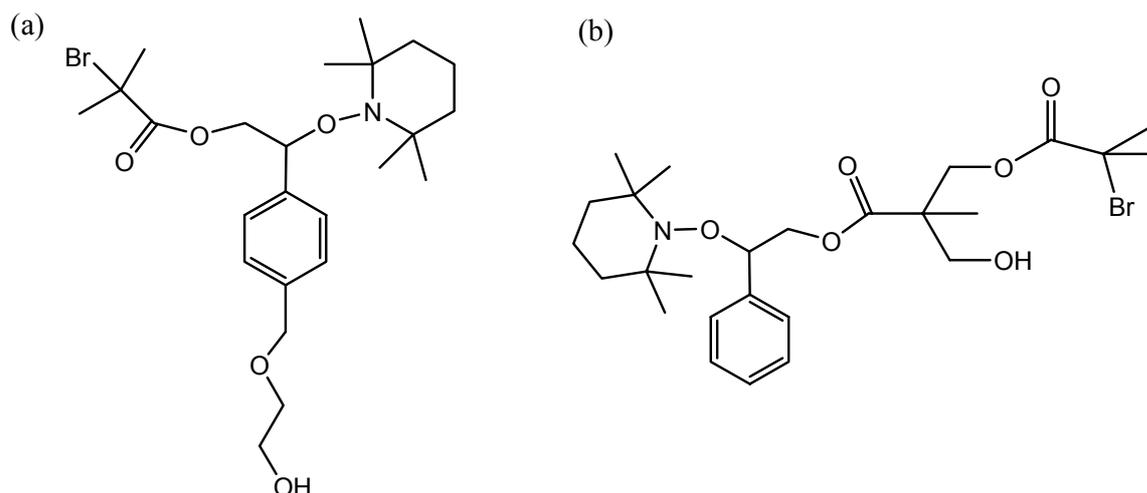


Schéma I-11 : Exemples d'amorceurs trifonctionnels mixtes ATRP-NMP-ROP^{91,92}.

En utilisant l'amorceur (a), Zhao et coll⁹¹. ont préparé des étoiles ABC terpolymères constituées d'une branche de PCL (polymérisée par ROP), d'une branche de PS (NMP) et d'une branche de PMMA (ATRP). Tunca a, pour sa part, synthétisé des étoiles (PS)(PtBuA)(PCL) avec l'amorceur (b)⁹².

Ainsi, longtemps restreintes à l'utilisation des techniques de polymérisation ionique, les voies d'accès aux polymères en étoile de type « miktoarm » ont récemment été élargies grâce aux avancées significatives dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée et de leur application à l'ingénierie macromoléculaire. Ces architectures suscitent un vif intérêt car elles représentent d'excellents modèles des copolymères séquencés ramifiés. La présence de l'unique point de ramification au cœur de l'objet étoilé est censée induire des propriétés spécifiques d'auto-assemblage en solution et en masse, par rapport à celles observées pour des homologues linéaires de même composition et de même masse molaire. Ces aspects font l'objet de la discussion qui suit.

B\ Auto-assemblage des étoiles « miktoarms ».

B-1 L'auto-assemblage en masse.

Du fait de l'incompatibilité chimique entre les unités monomères de nature chimique différente constituant un copolymère à blocs, celui-ci va s'auto-organiser à l'état fondu pour former des objets de forme et de taille spécifiques et contrôlées, pouvant présenter un ordre à longue portée. Ce phénomène de microséparation de phase a été largement décrit aussi bien

Chapitre I : Etude Bibliographique.

théoriquement qu'expérimentalement depuis plus de 20 ans⁹³⁻⁹⁵. La majorité des études a concerné des copolymères linéaires dont les blocs « flexibles » ou « semi-flexibles » possèdent des énergies de cohésion similaires. Une première approche pour modifier le diagramme de phase « classique » et obtenir de nouvelles morphologies à l'équilibre est d'introduire une asymétrie conformationnelle, par exemple en augmentant la rigidité de l'un des blocs. L'utilisation de copolymère à blocs de type « rigide-flexible » permet ainsi d'atteindre des morphologies jamais observées jusqu'à présent^{96, 97}. Un autre moyen de perturber le diagramme de phase est d'augmenter les contraintes entropiques au sein du copolymère en jouant sur son architecture. A fraction volumique égale, les étoiles miktoarms permettent ainsi d'obtenir des morphologies différentes de celles observées avec les copolymères linéaires correspondants⁹⁸.

Dans une première partie, nous décrivons d'un point de vue théorique le phénomène de microséparation de phase dans les systèmes de copolymères à blocs linéaires. Ces rappels seront illustrés de résultats expérimentaux issus de systèmes linéaires présentant le plus d'analogies possibles avec les architectures étoilées étudiées au cours de ce travail de thèse à savoir, des copolymères à blocs à base de chaînes de PS et/ou de PAA, PGA et PBLG. Les modèles théoriques permettant de prédire la formation de mésophases à partir d'étoiles miktoarm seront présentés dans une deuxième partie. La dernière partie sera consacrée aux observations expérimentales concernant l'auto-assemblage à l'état fondu des systèmes miktoarm et, pour quelques unes d'entre elles, elles seront confrontées aux modèles théoriques.

B-1-1 Généralités sur les systèmes linéaires.

B-1-1-1 Les copolymères diblocs « flexible-flexible ».

La microséparation de phase dépend de paramètres thermodynamiques. En effet, le processus d'auto-organisation survient lorsque l'entropie de mélange qui favorise la miscibilité ne parvient plus à contrebalancer le coût énergétique des contacts répulsifs entre les unités monomères A et B. Le mélange intime des deux blocs est alors énergétiquement défavorable, ce qui conduit à une séparation de phase. Toutefois, le lien covalent qui existe entre les deux blocs des copolymères empêche la séparation de phase macroscopique observée dans le cas du mélange de deux homopolymères incompatibles. La minimisation des contacts répulsifs entre les deux chaînes ne peut donc se faire qu'au niveau microscopique sur une distance de l'ordre de la taille des blocs eux-mêmes et, plusieurs chaînes du copolymère

Chapitre I : Etude Bibliographique.

diblocs mettent en commun leurs blocs respectifs. Comme dans le mélange d'homopolymères, la force motrice de la séparation de phase est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{AB} représentant la force des interactions entre les motifs constituant les blocs du copolymère. Ce paramètre mesure l'incompatibilité entre les deux blocs. Ainsi un χ_{AB} positif (dans la majorité des cas) indique une répulsion entre les chaînes alors qu'une valeur négative signifie une compatibilité entre les blocs. Deux autres paramètres influencent la microséparation de phase : le degré de polymérisation total N ($N=N_A+N_B$, avec N_A et N_B les degrés de polymérisation respectifs des blocs A et B) et les fractions volumiques des blocs constitutifs (f_A et f_B , $f_A+f_B=1$).

Le terme χN , aussi appelé paramètre réduit, a été introduit afin de déterminer le pouvoir de ségrégation d'un copolymère à blocs. Une force de ségrégation critique $(\chi N)_c$ a également été définie. Pour une ségrégation forte $\chi N > (\chi N)_c$, les conditions de séparation de phase sont vérifiées et conduisent à la formation d'une structure organisée. En revanche, pour une ségrégation faible $\chi N < (\chi N)_c$, on peut observer un état désordonné dans lequel les blocs sont mélangés intimement. Pour $\chi N = (\chi N)_c$, on se trouve à la frontière entre les domaines ordonné et désordonné, c'est la « transition ordre-désordre ». A l'intérieur de la zone ordonnée, plusieurs types de structures peuvent être obtenues. La morphologie des domaines organisés est alors fonction de la fraction volumique des blocs A et B. Pour un dibloc symétrique $f_A \approx f_B$, une morphologie lamellaire, constituée d'une succession de couches A et B, est observée. A fraction volumique croissante du bloc A, des morphologies cylindriques puis sphériques sont formées, toutes constituées d'un cœur de bloc B et d'une matrice continue de bloc A. Ces phases, ainsi que la position des frontières entre elles, dépendent du « régime de ségrégation ». En fonction de la valeur de χN , on peut distinguer trois régimes : un domaine de faible ségrégation ($\chi N \approx 10$), un domaine de forte ségrégation ($\chi N > 100$) ainsi qu'un domaine intermédiaire. De nombreux théoriciens, dès la fin des années 60⁹⁹⁻¹⁰¹, ont tenté de modéliser par différentes approches ces régimes de ségrégation. En développant la théorie générale des champs auto-cohérents plus communément dénommée sous le terme anglo-saxon de « self-consistent field theory » (SCFT), Helfand va créer l'outil nécessaire à la modélisation des diagrammes de phase des copolymères linéaires de type « flexible-flexible ». Dans un premier temps utilisée pour modéliser les propriétés interfaciales entre deux homopolymères¹⁰², la théorie des champs moyens a été par la suite rapidement utilisée pour prédire le phénomène d'auto-assemblage des copolymères diblocs¹⁰³⁻¹⁰⁵. Suivant les

Chapitre I : Etude Bibliographique.

approximations introduites dans la théorie SCFT, pour minimiser les temps de calcul ou obtenir des formes analytiques, les régimes de ségrégations forte et faible ont été modélisés.

i. Le régime de faible ségrégation.

Ce régime est caractérisé par une épaisseur d'interface entre les blocs microségrégés large et un profil de composition très fluctuant. Les frontières entre les morphologies dépendent de la force de ségrégation χN et de la fraction volumique de chaque bloc. C'est Leibler⁹⁴ en 1980 qui a le premier modélisé (Figure I-1.a) ce domaine en utilisant la théorie des champs moyens fondée sur l'approximation RPA (Random Phase Approximation). Plus tard Fredrickson et Helfand¹⁰⁶ ont introduit dans le modèle de Leibler la notion de fluctuation de composition (Figure I-1.b) pour décrire la transition entre les états désordonné et ordonné. Par la suite, d'autres modifications de la théorie de champ moyen de Leibler ont été effectués notamment par Olvera de la Cruz¹⁰⁷, Hamley¹⁰⁸ et Tang¹⁰⁹.

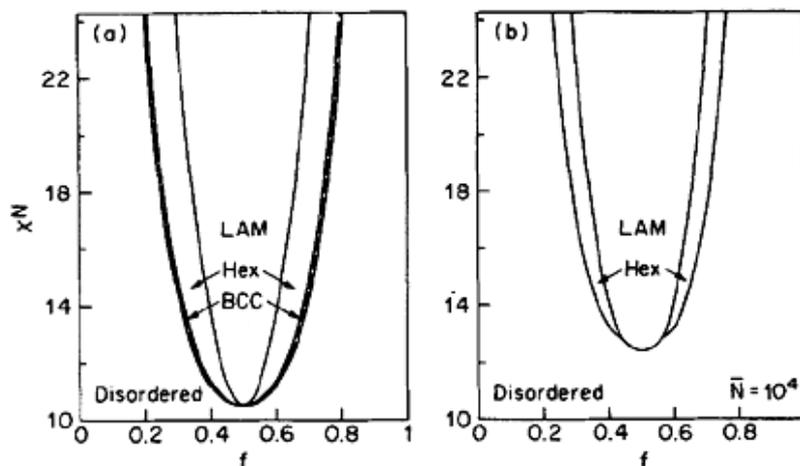


Figure I-1 : Diagrammes de phases théoriques dans le régime de faible ségrégation : (a) modèle de Leibler⁹⁴ ; (b) modèle de Fredrickson et Helfand¹⁰⁶.

Dans ce régime, pour une fraction volumique de 0,5, le paramètre réduit critique $(\chi N)_c$ est égal à 10,5 et une transition directe du deuxième ordre est attendue entre la phase désordonnée et la phase lamellaire. Pour des fractions volumiques différentes de 0,5, une transition d'ordre 1 est envisagée entre le domaine désordonné et la phase cubique BCC (Body centred cubic). En outre, ce modèle autorise les transitions ordre-ordre entre les différentes morphologies par variation du paramètre χN et/ou de la fraction volumique des blocs. Enfin, dans ce régime la configuration des blocs est proche de la configuration gaussienne non perturbée, et la périodicité des structures varie donc comme $N^{1/2}$.

ii. Le régime de forte ségrégation.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

En introduisant dans la théorie SCFT l'approximation d'une faible épaisseur d'interface entre les blocs microségrégés, Helfand et Wasserman¹⁰³⁻¹⁰⁵ ont été les premiers à modéliser le régime de forte ségrégation. L'énergie libre du système est l'addition de trois contributions principales : (i) une enthalpie de contact à l'interface des microdomaines A et B, (ii) une perte d'entropie due à l'étirement des chaînes, et (iii) une nouvelle perte d'entropie due à la localisation du point de jonction à l'interface. Plus tard, Semenov¹¹⁰ a développé pour $\chi N \rightarrow \infty$ un modèle analytique pour le régime de forte ségrégation. Les résultats obtenus avec ces deux approches sont en bon accord. Dans le régime de forte ségrégation, les frontières entre les différentes morphologies sont verticales et donc indépendantes du paramètre χN , au contraire du régime de faible ségrégation. De plus, ces modèles prévoient également que la périodicité des structures varie comme $N^{2/3}$, suggérant que les blocs sont significativement plus étirés que la configuration gaussienne non perturbée, qui serait adoptée à l'état fondu ou dans le régime de faible ségrégation ($R_g \propto N^{1/2}$).

Durant les années 90, Matsen^{95, 111} a unifié les modèles théoriques décrivant les régimes de forte et de faible ségrégation. Pour cela la résolution numérique des équations de la théorie SCFT a été réalisée sans aucune des approximations habituellement utilisées dans le passé. Le premier diagramme de phase théorique complet a ainsi été élaboré (Figure I-2.a).

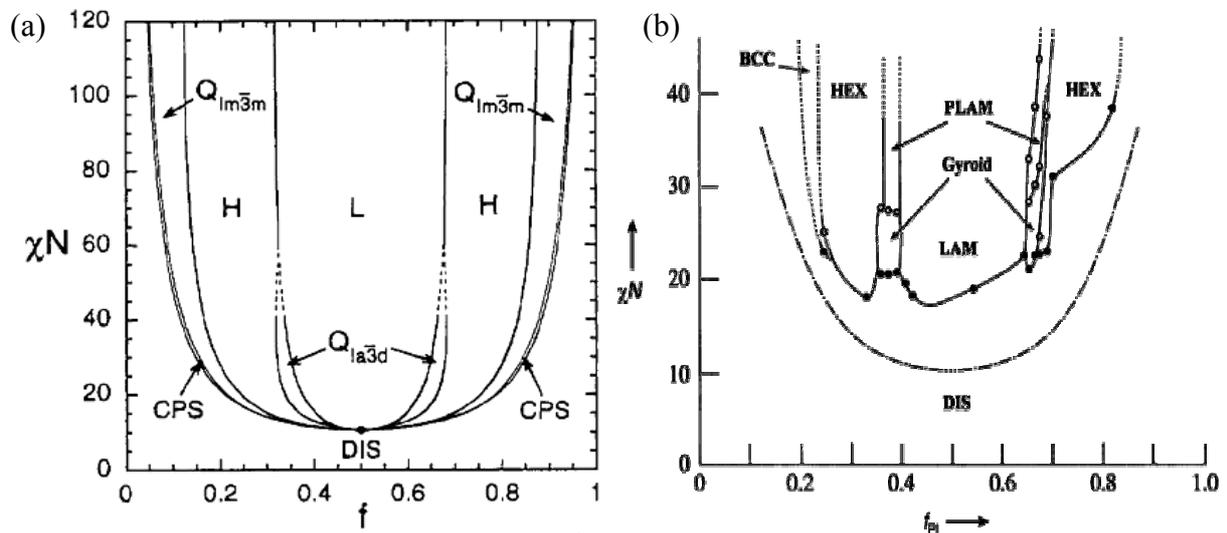


Figure I-2 : (a) Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc flexible-flexible^{95, 111} ; (b) diagramme de phase expérimental obtenu pour un copolymère PS-*b*-PI¹¹².

On peut noter la très bonne adéquation entre le diagramme de phase théorique de Matsen et le diagramme de phase complet des copolymères PS-*b*-PI établi expérimentalement par Khandpur et al.¹¹² (Figure I-2.b). De façon à améliorer la théorie SCFT, les études théoriques se sont ensuite poursuivies jusqu'à encore très récemment avec les travaux de

Chapitre I : Etude Bibliographique.

Matsen ou Rasmussen^{113, 114}. Parallèlement à cette théorie, d'autres approches prédictives ont été développées ces dernières années pour l'étude de l'auto-assemblage en masse des copolymères linaires. Ainsi, les méthodes des fonctions de densité dynamique¹¹⁵, de dynamique moléculaire¹¹⁶ et Monte Carlo¹¹⁷ ont été également utilisées pour modéliser le phénomène de microséparation de phase.

L'étude expérimentale présentée ci-dessous pour illustrer cette partie sur l'auto-assemblage en masse des copolymères de type « flexible-flexible » fait appel à des copolymères diblocs polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA)^{118, 119}. Son originalité provient, d'une part, de l'étude systématique du comportement à l'état fondu de ces copolymères jamais décrite auparavant et, d'autre part, de la méthode de préparation de ces composés. En effet, les diblocs utilisés par Bendejacq et al. ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion suivant un procédé de type RAFT mais désigné MADIX (Macromolecular Design by Inter-change of Xanthates) par les chercheurs de Rhodia et dont les indices de polymolécularité (I_p) sont compris entre 2,1 et 2,6. Or, la plupart des études expérimentales sur la microséparation de phase ont utilisé des copolymères obtenus par voie anionique « vivante », technique qui permet généralement d'obtenir des distributions de masse molaire étroites ($I_p < 1,1$) avec une très grande homogénéité de composition entre les chaînes.

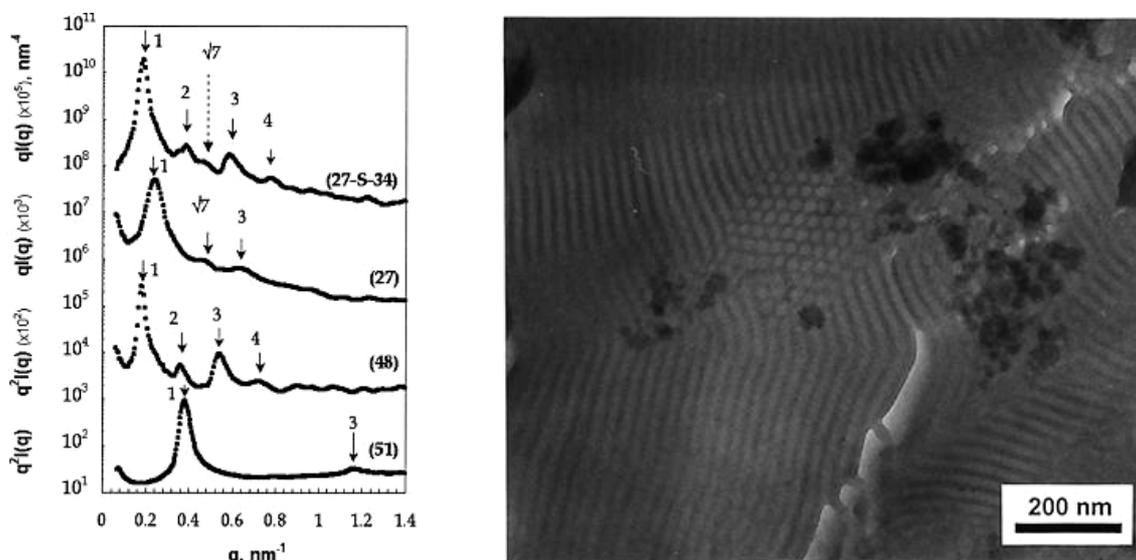


Figure I-3 : Courbes SAXS et cliché TEM observés dans le cas de PS-*b*-PAA¹¹⁸.

A l'opposé de cette tendance, Bendejacq et al. ont donc voulu savoir si leurs copolymères diblocs possédant une grande polymolécularité et une composition fluctuante pouvaient s'auto-assembler pour former des structures très régulières. Les résultats sont

Chapitre I : Etude Bibliographique.

surprenants et contredisent les travaux de Li et al¹²⁰. dans lesquels des structures microségrégées très irrégulières ont été observées pour un copolymère à blocs polystyrène-*b*-polyisoprène possédant un indice de polymolécularité égal à 1,6. Malgré la mauvaise définition de leurs copolymères, des films obtenus par évaporation lente d'un solvant non sélectif ainsi que des mélanges avec des homopolymères de PS et de PAA de faible masse molaire ont révélé des morphologies très bien ordonnées. Des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et d'imagerie par microscopie électronique en transmission (TEM), ont permis d'observer et de caractériser des structures lamellaires, hexagonales cylindriques, et sphériques (figure I-3). En regroupant les données SAXS des échantillons présentant une microséparation de phase lamellaire, les auteurs ont pu déterminer pour la première fois la masse volumique du poly(acide acrylique) en fondu : $d_{PAA}=1,47 \text{ g.cm}^{-3}$. De plus, grâce à la position de deux systèmes proches de la transition ordre-désordre dans le diagramme de phase, le paramètre de Flory-Huggins χ entre les unités styrène et acide acrylique a pu être estimé : $\chi=0,40$. Finalement, un diagramme de phase expérimental a été dressé (figure I-4). Malgré une asymétrie importante qui peut être expliquée par un facteur d'asymétrie conformationnelle entre le PS et le PAA, le diagramme de phase est en bon accord avec les résultats connus pour les systèmes quasi-isomoléculaires, tant du point de vue théorique qu'expérimental.

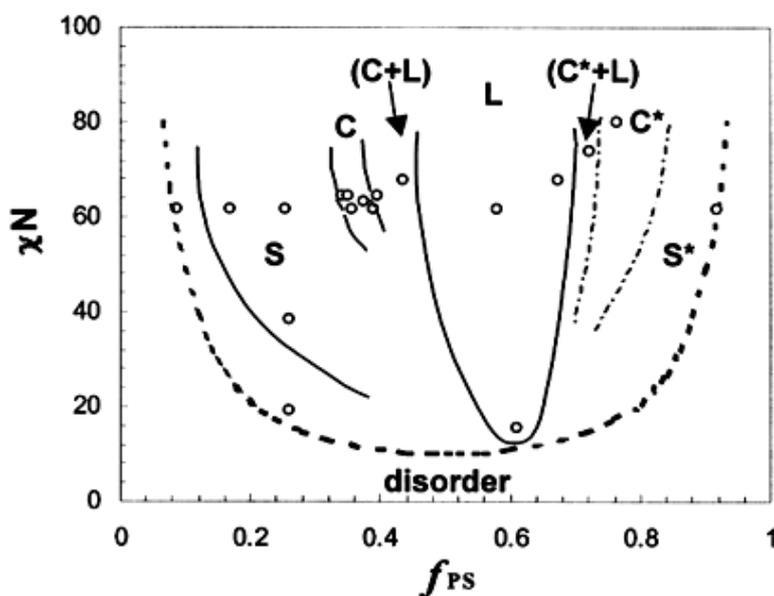


Figure I-4 : Diagramme de phase des copolymères PS-*b*-PAA à l'état fondu¹¹⁹.

B-1-1-2 Les copolymères diblocs « rigide-flexible ».

Chapitre I : Etude Bibliographique.

La majorité des systèmes macromoléculaires analysés à l'état fondu sont constitués de copolymères à blocs avec des structures conformationnelles similaires où chaque bloc peut adopter une conformation dite flexible, c'est-à-dire de type pelote statistique. Au cours des 10 dernières années, une classe spécifique de copolymères à blocs a attiré l'attention des polyméristes : les copolymères « rigide-flexible ». La différence de rigidité entre le bloc compact (bâtonnet rigide) et le bloc flexible (conformation en pelote statistique) affecte de manière importante la microséparation de phase et permet ainsi d'accéder à de nouvelles méso-structures supramoléculaires thermodynamiquement stables. En effet, le processus d'auto-assemblage des copolymères « rigide-flexible » n'est plus seulement atteint à travers la ségrégation des blocs en microdomaines mais également par l'agrégation des segments rigides en domaines cristaux liquides. Les structures supramoléculaires ont donc pour origine la combinaison de trois grandes forces dirigeant l'organisation : (i) la minimisation des contacts répulsifs entre les blocs incompatibles, (ii) les contraintes d'arrangement imposées par la jonction entre les chaînes, et (iii) la tendance des blocs rigides à former des microdomaines orientés, ordonnés, voire cristallins. Une particularité supplémentaire des copolymères « rigide-flexible » est la valeur supérieure du paramètre de Flory-Huggins (χ) par rapport aux diblocs « flexible-flexible »¹²¹. Cette différence est le résultat de l'asymétrie conformationnelle induite par l'introduction d'un bloc rigide. L'augmentation du paramètre χ permet d'obtenir une séparation de phase avec des copolymères de faible masse molaire (faible valeur de N dans χN). De ce fait, là où les copolymères « flexible-flexible » s'auto-assemblent en structures dont les échelles de tailles caractéristiques s'échelonnent entre 10 et 100 nm, les diblocs « rigide-flexible » oligomères ont le potentiel de former des structures supramoléculaires de quelques nanomètres ; on peut alors parler de *nanoséparation* de phase. L'utilisation de blocs rigides possédant des activités optiques ou électroniques est un moyen efficace de conférer des propriétés singulières aux matériaux supramoléculaires.

Contrairement au cas des copolymères « flexible-flexible », cependant, une théorie générale capable de prendre en compte l'asymétrie conformationnelle des copolymères « rigide-flexible » et ainsi de prédire leurs comportements à l'état fondu n'est pas encore disponible. Cependant, la littérature fournit un nombre croissant d'études théoriques sur ce sujet. Dans ces études, les domaines de forte et faible ségrégation ont dans un premier temps été traités séparément puis unifiés.

Semenov et Vasilenko ont été les premiers à étudier théoriquement la microséparation de phase des diblocs « rod-coil » dans le régime de forte ségrégation. Dans une première

Chapitre I : Etude Bibliographique.

étude¹²², une phase nématique a été décrite pour un paramètre χ petit et une taille du bloc rigide suffisamment grande. Pour un χ croissant, plusieurs phases de type smectique-A différentes ont été prédites incluant une phase lamellaire monocouche (Schéma I-12.a) et bicouche (Schéma I-12.b). La transition entre ces deux phases lamellaires a été décrite comme dépendante du paramètre χ et de la fraction volumique du bloc flexible. Dans deux études séparées, Halperin¹²³ puis Semenov¹²⁴ ont ensuite mentionné la transition d'une phase smectique-A vers une phase smectique-C lorsque la fraction volumique du bloc flexible augmente (Schéma I-12.c). Dans la phase smectique-A, les blocs rigides sont alignés perpendiculairement aux couches alors que dans la phase smectique-C, les chaînes sont inclinées d'un angle θ avec la direction normale à la phase lamellaire.

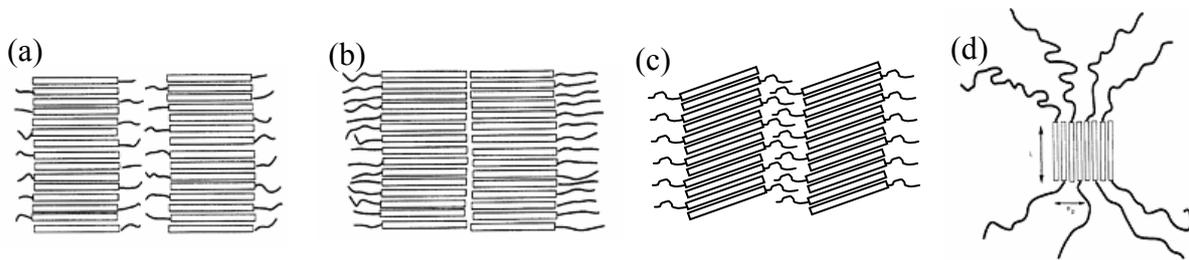


Schéma I-12 : Auto-assemblage de copolymère rigide-flexible : (a) smectique-A monocouche, (b) smectique-A bicouche¹²², (c) smectique-C¹²³ et (d) « palet de hockey »¹²⁵.

Les travaux théoriques se sont poursuivis avec la modélisation pour la première fois d'une phase non lamellaire par Williams et Fredrickson¹²⁵. Cette structure en « palet de hockey » (Schéma I-12.d) a été observée avec des copolymères « rod-coil » possédant un bloc flexible très grand par rapport au bloc rigide. Les segments rigides s'assemblent en disque de taille finie, enveloppés par une couronne formée par les parties flexibles, conduisant ainsi à une morphologie nouvelle de micelles cylindriques finies. Un peu plus tard, la compétition entre les structures microségrégées lamellaires, cylindriques et sphériques a été étudiée dans le régime de forte ségrégation par Williams et Halperin¹²⁶.

Les études théoriques dans le régime de faible ségrégation ont été initiées par Holyst¹²⁷, Liu¹²⁸ et Singh¹²⁹, lesquels ont modélisé la partie rigide du diblocs, respectivement, par un bâtonnet sans épaisseur, un « wormlike » et des bâtonnets interconnectés. Plus tard, Matsen¹³⁰, en modélisant également le segment rigide par une chaîne de type « wormlike » et en utilisant la théorie SCFT, a étudié l'impact de la rigidité sur les phases lamellaires ; l'auteur a pu déterminer la valeur du paramètre réduit critique pour les copolymères « rod-coil » $(\chi N)_c=6,1$. Par la suite, ce paramètre a été réévalué par Borsali et coll. $(\chi N)_c=8,5$ ¹³¹. Müller et Schick en 1996 ont pour la première fois unifié les deux domaines de ségrégation en

Chapitre I : Etude Bibliographique.

combinant l'approche SCFT et la théorie de forte ségrégation de Semenov¹¹⁰. Ils ont montré que seules les morphologies dans lesquelles les segments flexibles se situent du côté convexe de l'interface sont thermodynamiquement stables, ceci indépendamment du domaine de ségrégation. De plus, ils ont observé majoritairement la présence d'une phase hexagonale dans le domaine de faible ségrégation. En appliquant la théorie SCFT exacte au modèle de Semenov et Vasilenko¹²², Matsen et Barrett¹³² ont modélisé les frontières entre les phases nématique, smectique-A monocouche et bicouche et smectique-C. Cependant, dans cette étude, seule la phase lamellaire a été prise en compte. Des morphologies plus complexes et déjà observées expérimentalement, telles que des lamelles en zigzag, des cylindres possédant une section elliptique ou bien arrangés en hexagone ont été modélisées par Li et Gersappe¹³³. Très récemment, la prise en compte dans l'approche SCFT du paramètre d'orientation de Maier-Saupe (utilisé dans le domaine des cristaux liquides), qui modélise les contraintes stériques entre les segments rigides, a permis de mieux cerner le comportement à l'état fondu des copolymères « rigide-flexible »^{134, 135}.

Expérimentalement, un certain nombre de copolymères diblocs et triblocs de type « rigide-flexible », ainsi que leurs structures supramoléculaires et leurs propriétés innovantes ont été décrites par différents experts en la matière dans des ouvrages et des revues^{96, 97, 136-139} de références. Nous ne présenterons donc pas ici une bibliographie exhaustive sur les systèmes « rod-coil » déjà étudiés, mais nous nous intéresserons aux copolymères hybrides constitués d'un bloc flexible synthétique, et d'un bloc rigide polypeptidique.

Les copolymères à blocs synthétique-polypeptidique représentent un cas particulier des systèmes « rod-coil » du fait que le polypeptide peut adopter une conformation en hélice alpha jouant le rôle de segment rigide. De tels polymères sont connus depuis 25 ans et leurs méthodes de préparation ne sont pas particulièrement nouvelles. Ainsi de nombreux exemples de synthèses de copolymères di- et triblocs constitués de blocs synthétiques de PB, PI, PS, POE, PPO, PLLA, PCL et PDMS et de blocs polypeptiques de poly(L-glutamate de γ -benzyle) (PBLG) et poly(Z-L-lysine) (PZLys) ont été répertoriés¹³⁷. Néanmoins, les études du comportement à l'état fondu de ces copolymères sont restreintes. Gallot et coll.^{137, 140-143} furent les premiers à étudier de manière intensive des copolymères polyvinylique-*b*-polypeptide de forte masse molaire à l'état solide en utilisant des techniques d'analyse telles que la TEM et la SAXS.

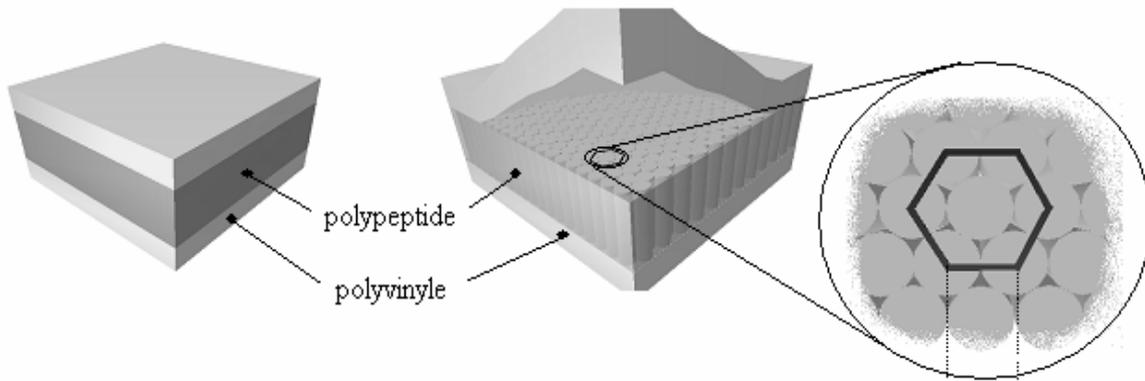


Schéma I-13 : Représentation schématique de la morphologie « hexagonale dans lamellaire »¹⁴⁴.

Quelle que soit la fraction volumique du bloc polypeptidique dans les échantillons ($0,15 < f_{\text{peptide}} < 0,75$), les auteurs ont toujours observé la formation d'une phase lamellaire constituée d'un empilement de couches de polyvinyle et de polypeptide (Schéma I-13). En plus de la superstructure lamellaire, une sous-structure hexagonale composée des chaînes de polypeptide en hélice α a été décrite. Cette morphologie « hexagonale dans lamellaire » (HL) illustrée par le schéma 13 correspond aux phases smectiques-A et -C prévues théoriquement. Dans une étude nouvelle, Schlaad et coll.¹⁴⁵ ont montré l'influence de la distribution des tailles des chaînes polypeptidiques sur la superstructure lamellaire, avec en particulier la formation d'une phase lamellaire ondulée.

Contrairement aux traditionnels segments mésogènes qui constituent généralement les copolymères « rigide-flexible », un polypeptide en hélice α possède différentes structures secondaires et peut ainsi être transformé en pelote statistique ou en feuillet β par changement de la température. Une telle sensibilité à la température n'est possible que pour les polypeptides de faible degré de polymérisation. Très récemment, Lecommandoux et coll. ont utilisé ces propriétés spécifiques pour étudier le comportement en phase solide de diblocs polyvinyle-*b*-polypeptide oligomères^{144, 146-148}. En jouant sur la température et la fraction volumique de ce bloc rigide, en plus des structures classiques d'auto-organisation attendues (lamellaire dans hexagonale, colonnaire hexagonale et lamellaire), les auteurs ont pu mettre en évidence la formation d'une structure « double-hexagonale » (HH) (Schéma I-14)

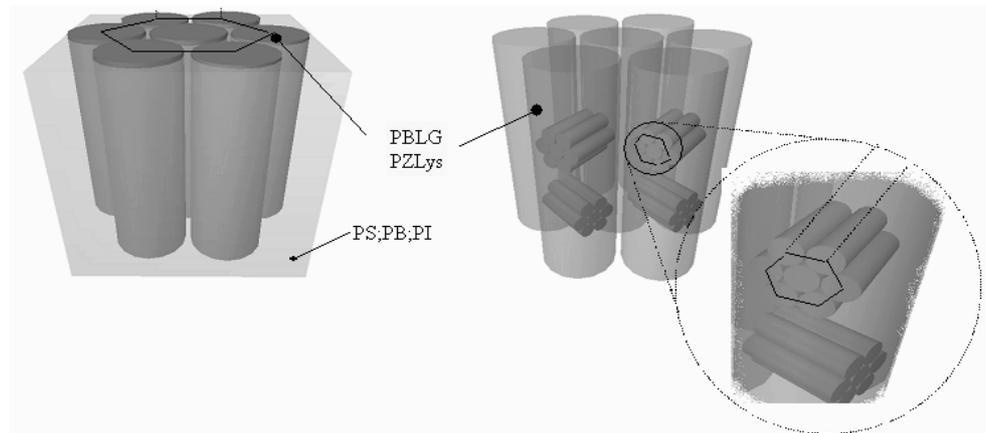


Schéma I-14 : Représentation schématique de la phase « double hexagonale »¹⁴⁴.

Les mêmes auteurs ont également observé des transitions ordre-ordre dans leurs matériaux, en fonction de la température. Au contraire des copolymères « flexible-flexible », ces transitions ne sont pas dues à l'influence de la température sur le paramètre χ mais au changement de conformation du bloc rigide. Ces expériences ont clairement montré que des diblocs oligomères à base de polypeptide peuvent s'auto-assembler pour former des matériaux stimulables.

B-1-2 « Miktoarm » : Etudes théoriques.

Comme nous l'avons décrit auparavant (paragraphe B-1-1-1), pour les copolymères linéaires « flexible-flexible », le phénomène de microséparation de phase est contrôlé par la fraction volumique de chaque bloc et par le paramètre réduit χN . Dans le cas des copolymères linéaires « rigide-flexible », nous venons de voir que l'asymétrie conformationnelle entre les blocs est capable de modifier le processus d'auto-assemblage. Un autre moyen de perturber les équilibres énergétique et entropique précaire lors de la séparation de phase est de manipuler l'architecture des copolymères. En effet, le point de ramification des blocs que ce soit dans les copolymères en forme d'étoiles, ou autre système ramifiés (cycliques, dendrimères etc...), entraîne, par rapport aux copolymères linéaires correspondants, une modification de l'entropie du système alors que l'enthalpie reste constante (nature chimique des blocs identique). Cette différence d'entropie, liée à l'étirement des chaînes près du point de jonction, peut alors entraîner des modifications significatives du diagramme de phase traditionnel des copolymères linéaires « flexible-flexible ». Les étoiles miktoarm constituées de chaînes polymères de nature chimique différente reliées ensemble par un unique et même point de jonction, sont donc soumises à ces contraintes de type entropique. Contrairement aux

Chapitre I : Etude Bibliographique.

copolymères diblocs linéaires, les études théoriques visant à prédire le comportement à l'état fondu des étoiles miktoarm sont peu nombreuses. Généralement dans ces études, les étoiles miktoarm sont divisées en deux catégories. Les étoiles hétéroarm A_nB_n , possédant à peu près le même nombre de branches A et B, alors que les étoiles miktoarm, A_nB_m sont constituées d'un nombre différent de branches A et B.

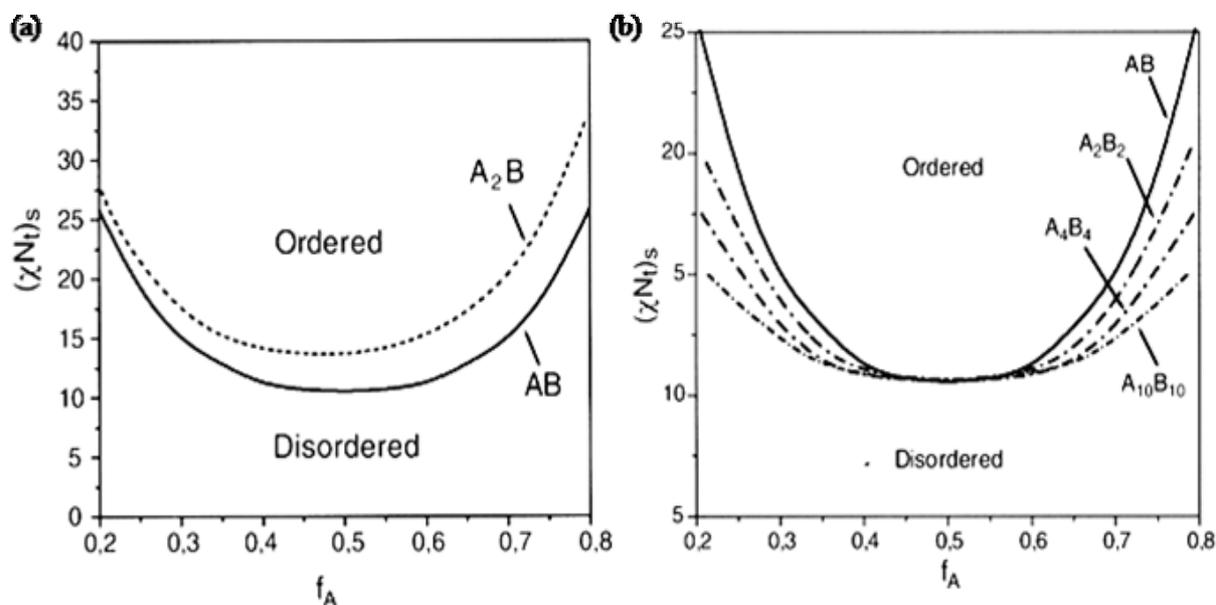


Figure I-5 : Lignes spinodales $(\chi N t)_s$ pour les étoiles miktoarms (a) A_2B (b) A_nB_n ¹⁴⁹.

Ce sont Olvera de la Cruz et Sanchez en 1986 ¹⁴⁹ qui, les premiers, ont essayé de prédire les effets de la topologie des étoiles miktoarm sur la microséparation de phase. Pour cela, ils ont utilisé une approche champ moyen dans le régime de faible ségrégation. Les critères de stabilité de phase et les facteurs de structures ont été calculés pour des étoiles miktoarm A_2B et A_nB_n (avec $n = 2, 4$ et 10). Pour les deux types d'étoiles, les auteurs ont prédit que les distances entre les domaines microségrégués devaient être plus faibles dans le cas des étoiles miktoarm que pour le copolymère linéaire AB correspondant. Les courbes spinodales obtenues lors de cette étude pour les deux types d'étoiles sont présentées sur la Figure I-5. Dans le cas des étoiles A_2B (Figure I-5.a), aucun point critique n'a été trouvé ce qui signifie que toutes les transitions sont du premier ordre. De plus, pour une fraction volumique de 0,5, la valeur du paramètre réduit $(\chi N t)_s$ a été calculée comme étant égale à 13,5. En comparant cette valeur à celle des copolymères diblocs (voir paragraphe B-1-1-1-i), Sanchez et coll. ont pu conclure que la séparation de phase des étoiles A_2B est plus défavorable énergétiquement que pour les copolymères linéaires diblocs homologues. Cet effet a été décrit comme étant d'origine purement entropique. Pour les étoiles « hétéroarm »

Chapitre I : Etude Bibliographique.

A_nB_n (Figure I-5.b), les auteurs ont exposé un comportement très différent. En effet, pour cette classe d'étoiles, le paramètre réduit critique $(\chi N_t)_c$ est indépendant du nombre de branches « n » et est égal à 10,5 pour une fraction volumique de 0,5. Ainsi, au point critique, les étoiles A_nB_n ont la même force de ségrégation que les copolymères linéaires de même composition. Des effets entropiques opposés ont été rendus responsables de cette similitude. Dans la phase désordonnée, l'entropie de l'étoile est plus petite que celle du diblocs correspondant, en raison des contraintes imposées par le point de jonction entre les branches. Cependant, les mésophases des étoiles A_nB_n possèdent également une entropie plus basse que celle des mésophases des diblocs. Pour une composition symétrique, le bilan entropique est donc identique entre les étoiles et les diblocs linéaires, ce qui induit une même force de ségrégation. Par contre, de part et d'autre de la composition critique, les étoiles sont moins compatibles que leurs homologues linéaires et ce, d'autant plus que le nombre de branches augmentent.

Par la suite, Floudas et al¹⁵⁰. ont généralisé la théorie des champs moyens développée par Olvera de la Cruz et Sanchez pour traiter du cas plus général des étoiles miktoarm A_mB_n (avec $m \neq n$). Les courbes spinodales pour le cas particulier des étoiles AB_n ($m=1$) et pour un nombre de branches B croissant ont été calculées et sont représentées sur la Figure I-6.a. De même, les évolutions du paramètre réduit critique $(\chi N_t)_c$ et de la fraction volumique critique en fonction du nombre de branches B sont représentées sur la Figure I-6.b.

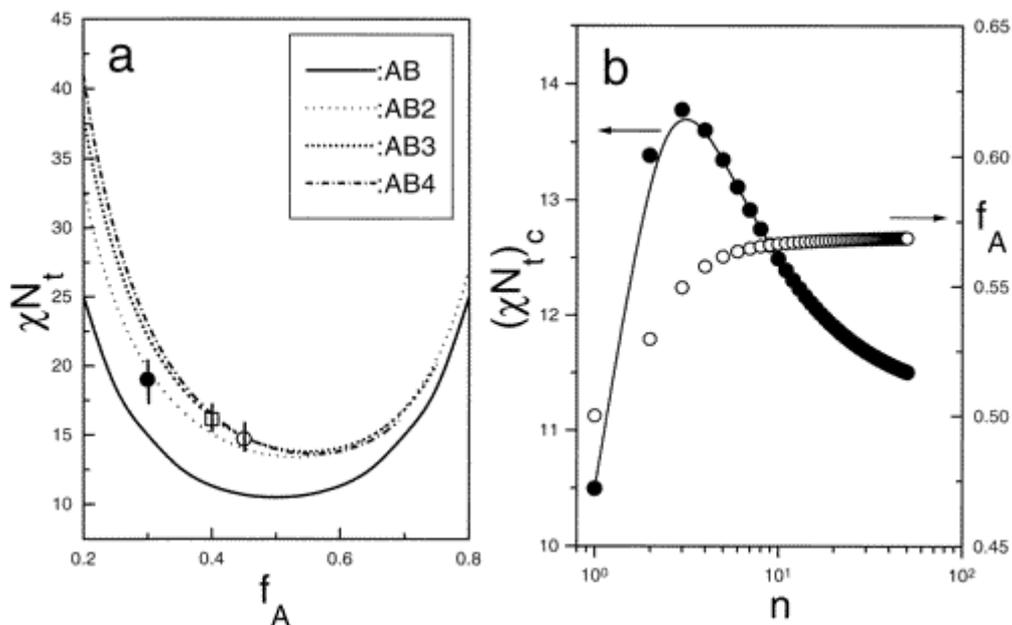


Figure I-6 : (a) Lignes spinodales pour les étoiles AB_n ; (b) paramètre réduit et fraction volumique au point critique en fonction du nombre de branches B¹⁵⁰.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

On peut noter que les courbes spinodales de ces copolymères AB_n , pour $n > 1$, sont asymétriques et que cette tendance augmente avec le nombre de branches B. Floudas a expliqué cela par l'asymétrie intrinsèque des étoiles miktoarms AB_n due à la différence entre la quantité de chaînes A et B. Une autre tendance intéressante peut être dégagée de ces courbes théoriques. En effet, les auteurs ont remarqué une augmentation importante du paramètre réduit critique $(\chi N_t)_c$ pour un nombre de blocs B n'excédant pas trois, suggérant une meilleure compatibilité de ces étoiles à l'état solide. Cependant au delà de trois branches B, la valeur critique $(\chi N_t)_c$ commence à décroître. En s'appuyant sur ces observations, Floudas a conclu que l'étoile miktoarm AB_3 est celle qui possède la plus petite capacité à se microségrer.

Le comportement des étoiles miktoarms dans le régime de forte ségrégation a été exploré par Milner⁹⁸. Le modèle utilisé repose sur des considérations géométriques simples telles que l'empilement et l'élasticité des blocs. Ainsi, l'effet de l'architecture sur la séparation de phase peut être expliqué simplement en prenant le cas d'une étoile miktoarm AB_2 avec $f_A=f_B=0,5$ (les branches B sont alors deux fois plus petites que la branche A) (Schéma I-15.a). Dans l'hypothèse qu'un tel copolymère forme une phase lamellaire très ségréguée, la condition d'avoir une densité de masse constante impose que l'épaisseur des couches A et B soit identique. Ainsi pour satisfaire cette condition, les chaînes B doivent être beaucoup plus étirées que la chaîne A. Pour compenser le coût énergétique que demande l'extension des branches B, le système va réagir en courbant l'interface vers le bloc A de manière à donner plus de volume aux branches B.

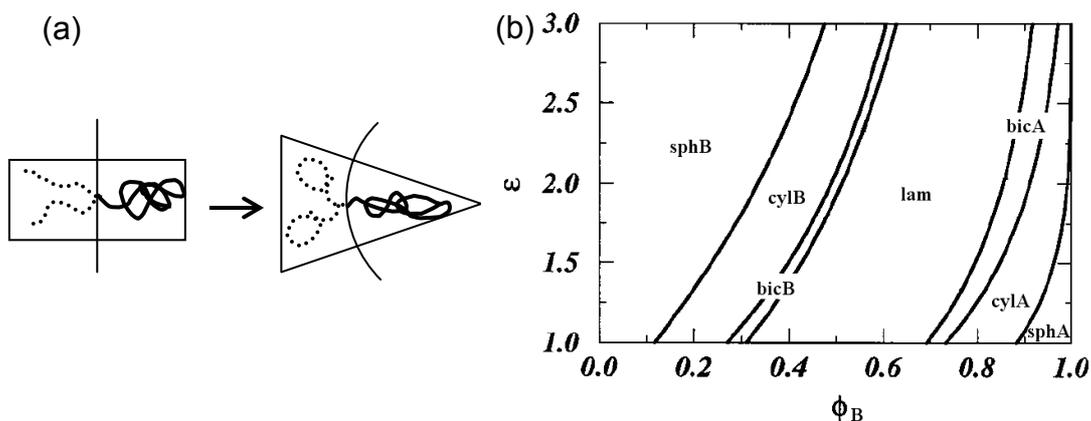


Schéma I-15 : (a) Effet de l'architecture sur la microségration de phase ; (b) diagramme de phase proposé par Milner, pour les étoiles $A_n B_m$ dans le régime de forte ségrégation⁹⁸.

En minimisant l'énergie libre de quatre phases (lamellaire, hexagonale, bicontinue et sphérique), en fonction de la fraction volumique du bloc B et d'un paramètre d'asymétrie ε ,

Chapitre I : Etude Bibliographique.

Milner a élaboré le diagramme de phase représenté sur le Schéma I-15.b. Dans le régime de forte ségrégation, le paramètre d'asymétrie décrit à la fois la contribution de l'architecture et de l'élasticité des chaînes et est égal à $\epsilon = (n_A/n_B)(l_A/l_B)^{1/2}$ (avec n_A et n_B respectivement le nombre de branches A et B, et $l_i = V_i/R_i^2$, où V_i et R_i représentent, respectivement, le volume moléculaire et le rayon de giration des blocs). Si les branches A et B possèdent une symétrie conformationnelle, alors le paramètre ϵ se réduit au rapport entre le nombre de branches A et B. Dans ce diagramme de phase théorique, le nombre de branches apparaît avoir une influence importante sur les frontières entre les différentes morphologies. Par exemple, pour une fraction volumique $f_B=0,4$ et en prenant des blocs A et B de conformation identique ($\epsilon = n_A/n_B$), un copolymère linéaire AB doit se microségrégérer en lamelles, alors que les étoiles miktoarms A_2B et A_3B doivent former respectivement des cylindres et des sphères de l'espèce B dans une matrice de l'espèce A. Dans le cas des étoiles miktoarm symétriques A_nB_n ($n_A=n_B=n$), la valeur du paramètre d'asymétrie est proche de l'unité. Le modèle de Milner prédit alors un diagramme de phase identique aux copolymères linéaires et ce, en parfait accord avec les précédents résultats théoriques de Olvera de la Cruz et Sanchez. Plus tard, Milner¹⁵¹ a amélioré son modèle pour incorporer les phases bicontinues : Gyroïde, Double diamants et P. Il est apparu après minimisation des énergies libres que seule la phase Gyroïde est stable, dans un domaine proche de la transition entre les phases lamellaire et hexagonale. En 2000, Matsen¹⁵² a corrigé les prévisions de Milner et Olvera de la Cruz concernant les étoiles A_nB_n . En utilisant la théorie SCFT, il est parvenu à montrer que la transition ordre-désordre de même que la périodicité des microdomaines ségrégés sont plus grandes dans le cas des miktoarm A_nB_n que pour les copolymères diblocs correspondants.

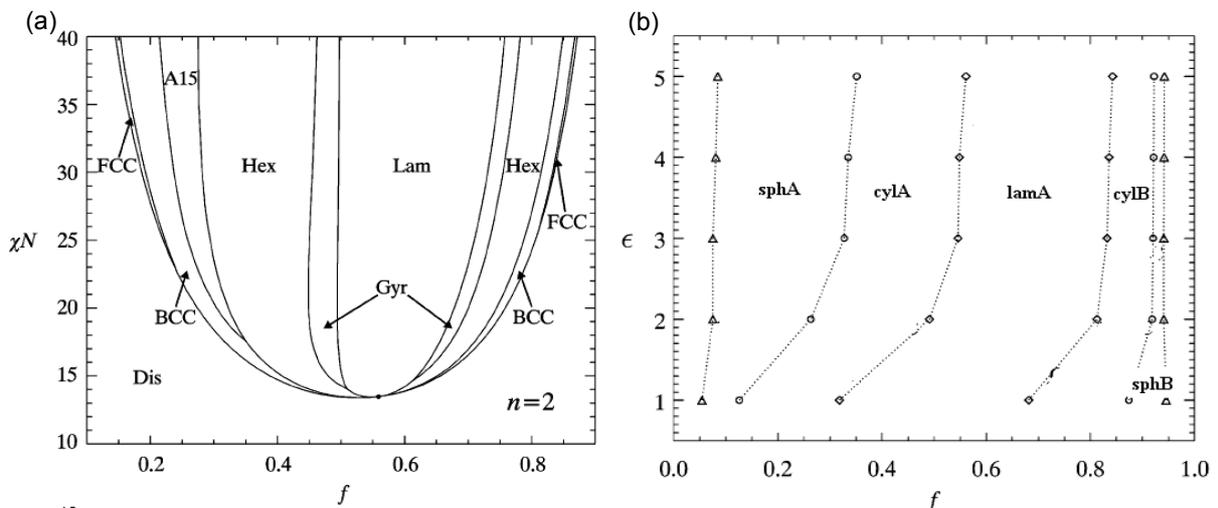


Figure I-7 : (a) Diagramme de phase théorique pour une étoile miktoarm AB_2 ; (b) diagramme de phase proposé par Grason pour les étoiles AB_n ¹⁵³.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

En se concentrant sur le rôle que joue l'interface AB sur l'auto-assemblage en masse, Grason et Kamien¹⁵³ ont étudié les étoiles miktoarm AB_n dans la totalité du domaine de ségrégation. Pour cela les équations exactes de la théorie des champs auto-cohérents ont été résolues numériquement et ont permis d'élaborer le diagramme de phase complet des étoiles AB_2 dans les régimes de ségrégations faible et intermédiaire (Figure I-7.a). L'asymétrie du diagramme prévue par Floudas est confirmée par ces calculs. Cependant, dans le régime de forte ségrégation, Grason et Kamien obtiennent un comportement général pour les étoiles AB_n (Figure I-7.b) différent de celui de Milner (Schéma I-16.b). En effet, ils observent une influence plus restreinte du nombre de branches sur la courbure de l'interface. Cela se traduit par des frontières entre les différentes morphologies quasi verticales dès que le nombre de branches B excède 3 et par un déplacement des structures « courbées » vers les fractions volumiques du bloc A plus faibles.

Très récemment, le comportement plus complexe des étoiles miktoarms terpolymères ABC a été modélisé dans quelques études¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ que nous ne développerons pas ici.

B-1-3 « Miktoarm » : études expérimentales.

Si la synthèse des étoiles miktoarms a été largement développée, les études expérimentales concernant leur auto-assemblage en masse sont beaucoup plus rares. Dans cette partie, nous traiterons séparément les étoiles miktoarm A_nB et hétéroarm A_nB_n .

B-1-3-1 Les étoiles miktoarms A_nB .

Ce sont Hadjichristidis et coll.¹⁵⁸ qui, les premiers, ont observé le comportement en masse d'étoiles miktoarm $(PS)_2PI$ et $PS(PI)_2$. Des morphologies cylindriques ont été obtenues pour les deux étoiles alors que les diblocs linéaires de compositions similaires donnaient des phases lamellaires. Les auteurs ont expliqué cette différence de comportements par une courbure de l'interface plus importante dans le cas des étoiles, ce qui est dû à la présence du point de jonction des branches. Plus tard, le même groupe a étudié les aspects statique et dynamique de la transition ordre-désordre sur des étoiles $PS(PI)_2$ ¹⁵⁹ et $PS(PI)_3$ ¹⁵⁰ de faible masse molaire, par rhéologie et SAXS. Ils ont pu mettre en évidence une force de ségrégation plus faible pour les étoiles miktoarms que pour les diblocs linéaires, confirmant ainsi les travaux théoriques d'Olvera de la Cruz¹⁴⁹ et ceux de Floudas¹⁵⁰. Dans deux études différentes, Pochan^{12, 160} et Tselikas²⁴ ont observé de manière systématique l'auto-assemblage en masse de séries d'échantillons $PS(PI)_2$ et $PS(PI)_3$. Les structures ordonnées provenant de la

Chapitre I : Etude Bibliographique.

microséparation de phase de ces copolymères ont révélé une très grande dépendance vis-à-vis de l'architecture. Les résultats obtenus ont été assez bien expliqués par la théorie de Milner. Les quelques différences entre les observations expérimentales et les prédictions théoriques ont été attribuées à des effets de compression de chaînes à l'intérieur de petites lacunes entre des domaines adjacents. Cependant, une étude plus récente sur des étoiles à 6 branches PS(PI)₅ a démontré que le modèle théorique de Milner surestime l'impact de l'architecture sur le processus de séparation de phase^{161, 162}. En effet, pour ces étoiles de très forte asymétrie, cinq morphologies sur six ne sont pas en accord avec les prédictions de Milner. En regroupant sur le diagramme de phase théorique de Milner, l'ensemble des données provenant des études précédentes sur des étoiles PS(PI)₂, PS(PI)₃ et PS(PI)₅, les auteurs ont pu observer que les écarts avec la théorie augmentaient avec le nombre de branches (Figure I-8.a).

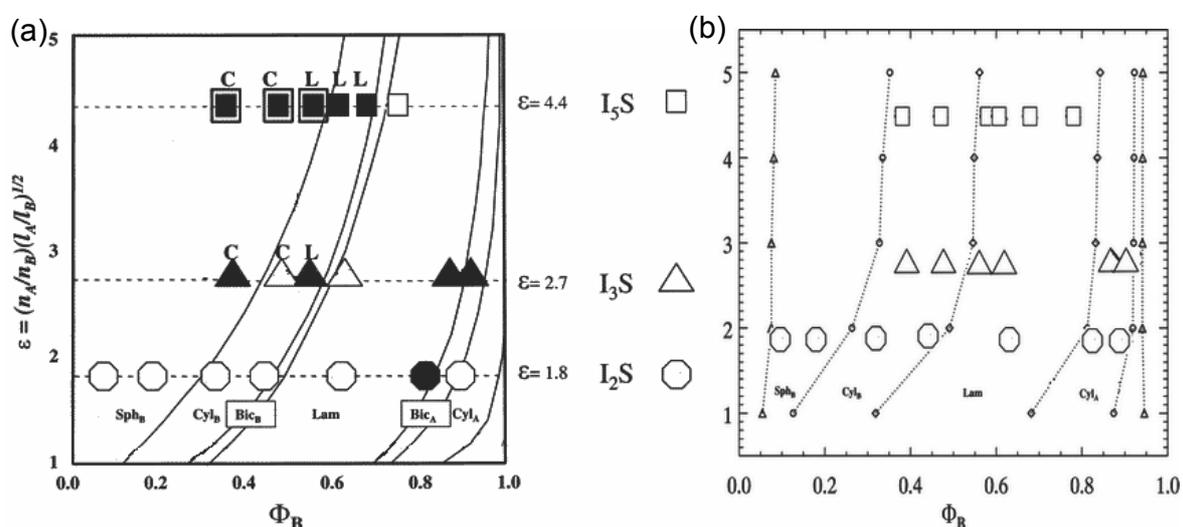


Figure I-8 : Comparaison des morphologies observées expérimentalement avec le diagramme de phase théorique de : (a) Milner⁹⁸ ; (b) Grason et al¹⁵³. Les symboles noirs indiquent une morphologie en désaccord avec la théorie.

Gido et coll. ont suggéré qu'au delà d'une certaine fraction volumique de PS, des contraintes géométriques liées à l'arrangement des chaînes de PI dans la matrice empêchent la formation de morphologies telles que des sphères ou des cylindres de PS dans le cas des étoiles miktoarms très asymétriques. Par la suite, l'approche prédictive de Grason et Kamien¹⁵³ décrite dans la partie précédente a permis d'obtenir une concordance parfaite entre les observations expérimentales et le diagramme de phase théorique (Figure I-8.b). Jusqu'à récemment seules des étoiles asymétriques contenant du PS et du PI avaient été étudiées. Cependant en 2003, Mavroudis et al.²⁰ se sont démarqués en observant le comportement morphologique d'étoiles miktoarms à base de PS et de poly(2-méthyle 1,3-pentadiène) (P2MP). Contrairement aux résultats précédents, les copolymères linéaires PS-*b*-P2MP et en

Chapitre I : Etude Bibliographique.

étoiles PS(P2MP)_{2,3} s'auto-organisent en structures quasi-identiques. Aucune explication tangible n'a été formulée pour expliquer ces résultats.

A ces différentes études, nous pouvons ajouter les travaux récents de Schlaad et coll.¹⁶³ sur des copolymères PS(PZLys)_n (avec n=4, 8 ou 12). Bien que ces copolymères présentent plus une structure en peigne qu'une architecture de type miktoarm (plusieurs points de jonction entre les branches), ils ont permis d'étudier pour la première fois de façon combinée l'effet de l'architecture et de la rigidité des branches sur l'auto-assemblage en masse. Alors que les copolymères ayant une structure linéaire forment une phase lamellaire classique, les copolymères ayant une structure en forme de goupillon s'assemblent en phases lamellaires ondulées ou « super-ondulées ».

B-1-3-2 Les étoiles hétéroarms A_nB_n.

L'auto-assemblage en masse des étoiles symétriques A_nB_n a été exposé pour la première fois par Ishizu en 1994⁶⁴. Dans cette étude, l'observation en TEM des morphologies de deux étoiles (PS)_n(PI)_m a révélé que les tailles des domaines microségrégés pour les étoiles étaient plus petites que pour les copolymères linéaires homologues et ce, en accord avec les prédictions d'Olvera de la Cruz¹⁴⁹. Par la suite, les morphologies d'étoiles (PS)₈(PI)₈ dénommées « étoiles Virginia » ont été étudiées par Gido et coll⁶⁴. par TEM, SAXS et SANS.

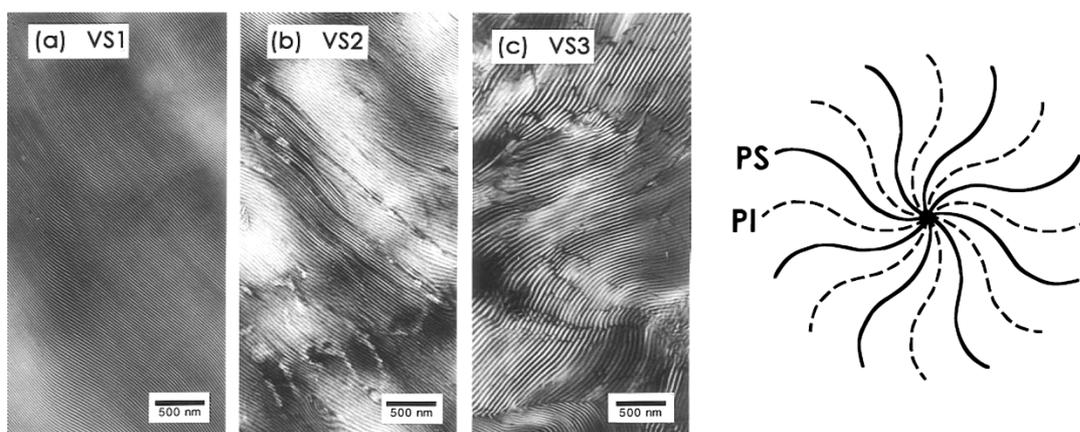


Schéma I-16 : Représentation schématique de l'étoile Virginia (PS)₈(PI)₈ et clichés TEM de 3 échantillons de fractions volumiques différentes en PS ; (a) VS1 0,44 ; (b) VS2 0,47 ; (c) VS3 0,37⁶⁴.

Les trois échantillons de fraction volumique en PS entre 0,37 et 0,47 ont tous développé une morphologie lamellaire, à l'instar des copolymères linéaires de composition identique (Schéma I-16). Ces résultats ont confirmé la théorie de Milner. Une série d'articles¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ sur le comportement morphologique d'étoiles A₂B₂ et leurs homologues linéaires AB a révélé quelques contradictions avec la théorie d'Olvera de la Cruz. En effet, de

Chapitre I : Etude Bibliographique.

façon systématique, les différentes équipes ont observé que les distances caractéristiques des morphologies étaient supérieures de 5 à 10 % pour les étoiles miktoarms. De plus, dans une de ces études, des expériences de rhéologie ont démontré que les copolymères linéaires AB avaient une force de ségrégation plus importante que les étoiles miktoarm symétriques de même composition. Plus récemment, l'étude de l'auto-organisation en masse d'une série d'étoiles miktoarms (PS)₆(P2VP)₆ a donné l'occasion à Hadziioannou et coll.¹⁶⁸ d'élaborer une loi d'échelle de la périodicité des lamelles en $f^{1/6}N^{2/3}\chi^{1/12}$, avec f la fonctionnalité des étoiles et N le degré de polymérisation des branches. Ce modèle décrit un étirement anormal des branches des étoiles près de l'interface entre les domaines microségrégés. Cette loi d'échelle a été confirmée par Zhu³⁰ en 2003 sur des systèmes polymères (PS)_n(PI)_n avec n=1, 2, 4 et 16.

Ainsi, après avoir dressé un bilan de l'état des travaux théoriques et expérimentaux dans le domaine de l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs, nous pouvons conclure que le processus de microséparation de phase peut être très affecté par des facteurs tels l'architecture et la rigidité des blocs. Nous pouvons également souligner qu'aucune étude n'a été réalisée à ce jour sur le comportement en masse d'étoiles miktoarms bien définies constituées de blocs flexibles de PAA ou de blocs rigides de PBLG et de PGA.

B-2 L'auto-assemblage en solution.

Il est bien connu aujourd'hui que les copolymères diblocs linéaires peuvent s'auto-assembler en milieu dilué lorsqu'ils sont solubilisés dans un solvant sélectif de l'un des blocs^{93, 169}. Ce phénomène d'auto-assemblage conduit ainsi à la formation de micelles dont les paramètres structuraux à l'équilibre thermodynamique (morphologie, taille globale, dimensions du cœur et de la couronne, nombre d'agrégations et CAC) sont influencés par des facteurs tels que la nature chimique et la taille des blocs, les interactions solvant-polymère ainsi que la concentration, la température et le pH de la solution. Récemment, plusieurs groupes de chercheurs ont montré que l'architecture macromoléculaire peut également jouer un rôle très important sur le processus de micellisation. Par exemple, dans le cas des étoiles miktoarms AB_n et A_nB_n, la présence d'un point de ramification peut entraîner une réduction de l'entropie conformationnelle du système et induire des morphologies auto-associées différentes de celles obtenues avec le copolymère diblocs AB de même composition.

Dans un premier temps, nous présenterons quelques considérations générales sur le processus d'auto-assemblage des copolymères à blocs en solution. Dans une seconde partie,

Chapitre I : Etude Bibliographique.

nous ferons un bref rappel des différentes approches théoriques capables de prévoir les caractéristiques fondamentales des morphologies auto-assemblées. Le cas des copolymères neutres et des copolymères ioniques sera traité séparément, ces derniers ayant fait l'objet d'une partie importante de ce travail de thèse. Finalement, dans la dernière partie, nous discuterons des études expérimentales sur l'auto-organisation des copolymères à blocs en solution et notamment, les recherches visant à étudier les effets de l'architecture des étoiles miktoarm sur leur micellisation.

B-2-1 Considérations générales.

Tout comme la microséparation de phase en masse, la micellisation dépend de paramètres thermodynamiques. En effet, le processus d'auto-assemblage en solution survient lorsque l'entropie qui favorise le désordre et donc la solubilité des blocs ne parvient pas à contrebalancer le coût énergétique des contacts répulsifs entre les blocs insolubles et le solvant. De manière à minimiser les contacts répulsifs avec les molécules de solvant, les blocs insolubles vont donc s'agréger ensemble : c'est le processus de micellisation. Il est admis que l'association des copolymères dans un solvant sélectif peut être décrite dans la majorité des cas par le « mécanisme d'association fermée ». Ce modèle prédit un équilibre dynamique entre les unimères (copolymères isolés) et les agrégats, ce qui a pour conséquence de produire des micelles possédant des distributions de masse et de taille très étroites. Pour une température donnée, cet équilibre survient lorsque la concentration en copolymère dépasse une concentration appelée concentration micellaire critique (cmc). De même, pour une concentration fixée, suivant que le processus d'auto-assemblage est endothermique ou exothermique, la micellisation peut intervenir en modifiant la température en-dessous ou au-dessus de la température micellaire critique (cmt).

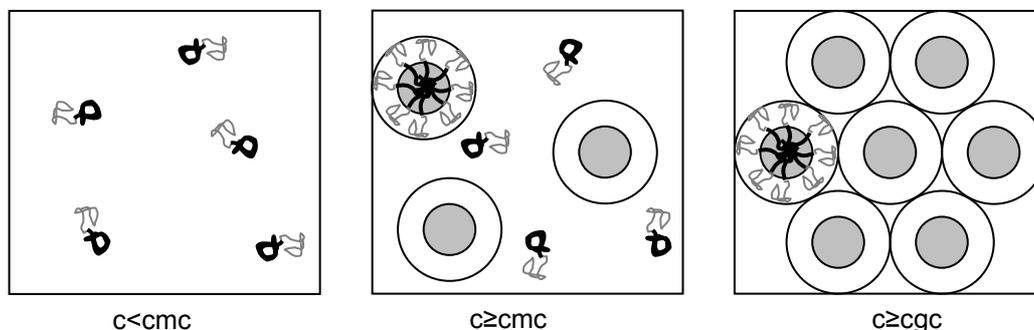


Schéma I-17 : Illustration de la concentration micellaire critique (cmc) et de la concentration critique de gel (cgc)⁹³.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

En-dessous de la cmc, les copolymères sont dissous moléculairement dans la solution alors qu'au-dessus de la cmc, les micelles multimoléculaires sont en équilibre avec les unimères. Ce comportement est analogue à celui des tensio-actifs de faible masse molaire (Schéma I-17). En augmentant davantage la concentration en polymère au-delà de la « concentration critique de gel » (cgc), les micelles s'ordonnent en réseaux, c'est la frontière entre les régimes dilué et semi-dilué.

La formation de micelles nécessite donc la présence de deux forces opposées : une force attractive entre les blocs insolubles qui conduit à l'agrégation et, une force répulsive entre les segments solubles qui empêche une croissance illimitée de la micelle. La balance entre ces deux forces est généralement atteinte à travers trois paramètres : (i) l'étirement des chaînes polymères formant le cœur, (ii) la tension de surface à l'interface entre le cœur des micelles et le solvant, et (iii) les interactions entre les blocs dans la couronne. Suivant l'équilibre entre ces forces, des micelles de taille et de forme variées peuvent être obtenues. Ainsi, sous le nom générique de micelles sont rassemblés des objets dont les morphologies peuvent aller de la sphère pleine ou creuse, en passant par le cylindre, et jusqu'à des structures plus complexes telles que des vésicules (Schéma I-18).

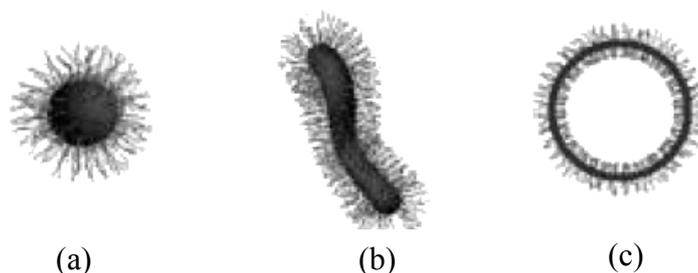


Schéma I-18 : Représentations schématiques d'une micelle sphérique (a), d'un bâtonnet (b), et d'une vésicule (c).

Tout comme les micelles de tensioactifs de faible masse molaire, les micelles de copolymères à blocs peuvent être divisées en deux types : directe et inverse⁹³. Dans un solvant polaire tel que l'eau, les micelles sont dites directes et possèdent un cœur hydrophobe et une couronne hydrophile. A l'opposé, les micelles inverses sont élaborées dans des solvants non polaires. Dans ce cas, la localisation des blocs est inversée, les blocs hydrophobes forment la couronne et les segments hydrophiles le cœur. De plus, en fonction de la fraction volumique de chaque bloc, les micelles directe et inverse peuvent être subdivisées en deux sous-catégories : les micelles en forme d'étoile dites «star-like » ou de type « crew-cut » (Schéma I-19). Les micelles « star-like » sont constituées d'une couronne plus grande que le cœur ; le copolymère qui les constitue possède donc un bloc soluble beaucoup plus grand que le

Chapitre I : Etude Bibliographique.

segment insoluble. Au contraire, les micelles de type « crew-cut » sont caractérisées par un cœur de taille importante et une couronne relativement fine.

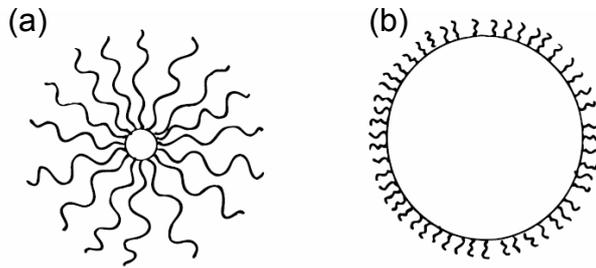


Schéma I-19 : Représentation schématique de micelles (a) « star-like » ; (b) « crew-cut ».

Mises à part leurs structures, les micelles « star-like » et « crew-cut » se différencient également par leurs méthodes d'obtention¹⁶⁹. Généralement, les micelles de type « star-like » sont élaborées directement, en solubilisant un copolymère très asymétrique dans un solvant sélectif pour le bloc le plus long. Pendant la dissolution du copolymère, les blocs courts insolubles s'agrègent pour former le cœur de petite taille, alors que les segments longs et solubles forment la couronne. En générale, cette approche dite de « dissolution directe » ne convient pas à la formation de micelles de type « crew-cut » en raison de la fraction volumique très importante du bloc insoluble. De façon à préparer des solutions stables d'agrégats de type « crew-cut », la méthode dite des « co-solvants » est utilisée. Dans un premier temps, le copolymère est solubilisé moléculairement dans un solvant non sélectif (thermodynamiquement bon pour les deux blocs). Par la suite l'auto-assemblage est provoqué par additions graduelles d'un solvant précipitant pour les blocs longs et bon solvant pour les blocs courts. Dans une troisième étape, le solvant commun est éliminé soit par évaporation soit par dialyse. Du fait de l'utilisation de plusieurs solvants, la méthode des « co-solvants » génère des systèmes micellaires plus complexes que la méthode de « dissolution directe » pour laquelle, soit un solvant unique, soit un mélange de composition fixée est utilisé. Ainsi, les micelles en étoile adoptent très majoritairement une géométrie sphérique, alors que les micelles de type « crew-cut » peuvent donner lieu à des morphologies telles que des bâtonnets, des vésicules, des lamelles, des tubules etc.

Les systèmes micellaires, qu'ils soient de type « crew-cut » ou « star-like », sont à l'équilibre thermodynamique, généralement décrits à travers les paramètres structuraux suivants¹⁶⁹ :

- Cmc et cmt, concentration micellaire critique et température critique de micellisation.
- La morphologie.
- M^m , masse molaire de la micelle

Chapitre I : Etude Bibliographique.

- Z , le nombre d'agrégation. Il correspond au nombre moyen de chaînes polymères dans la micelle : $Z=M^m/M^n$ (avec M^n la masse molaire de l'unimère)
- R_g , le rayon de giration de la micelle.
- R_H , le rayon hydrodynamique de la micelle.
- R_c , le rayon du cœur.
- L , l'épaisseur de la couronne. En générale, $L=R_H-R_c$.

Un nombre important de techniques expérimentales a été utilisé jusqu'à aujourd'hui pour étudier les systèmes micellaires et pour mettre en lumière les différents aspects du processus d'auto-assemblage en solution, la structure globale des micelles ainsi que celle de leurs cœurs et couronnes. Le Tableau I-2 regroupe les techniques expérimentales les plus utilisées pour déterminer ces paramètres structuraux ainsi que les aspects dynamiques des systèmes micellaires.

Techniques expérimentales		Caractéristiques des micelles
Abréviations	Nom complet	
MET	Microscopie Electronique à Transmission	Morphologie, taille
SANS	Diffusion des Neutrons aux Petits Angles	R_g, R_c, L, M^m
SAXS	Diffusion des rayons X aux Petits Angles	
SLS	Diffusion Statique de la Lumière	R_g, A_2, M^m, CMC
DLS	Diffusion Dynamique de la Lumière	R_H
CES	Chromatographie par Exclusion Stérique	R_H , dynamique de l'équilibre micellaire
Ultracentrifugation		Densité des micelles, M^m (moyenne- Z), ratio entre micelles et unimères
Spectroscopie de fluorescence		CAC, cmt, dynamique des chaînes
RMN	Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire	Dynamique des chaînes
Techniques viscosimétriques		R_v, R_H , Viscosité intrinsèque

Tableau I-2 : Techniques expérimentales pour la caractérisation des micelles¹⁶⁹.

B-2-2 Considérations théoriques.

Les systèmes micellaires sont donc caractérisés par divers paramètres structuraux tels que le nombre d'agrégation Z , la taille globale R , le rayon du cœur R_c et l'épaisseur de la couronne L . Différentes théories ont été développées pour prédire ces grandeurs en fonction des caractéristiques du copolymère à blocs (Masse molaire M_n , degré de polymérisation des blocs A et B, N_A et N_B). Dans cette partie, nous traiterons séparément le cas des copolymères neutres et des copolymères ioniques.

B-2-2-1 Copolymères neutres.

Dans le cas des copolymères neutres, les différents modèles peuvent être classés en deux grandes catégories : ceux faisant appel à des lois d'échelles et ceux utilisant les théories de champs moyens.

Une des premières études théoriques basées sur les lois d'échelles a été décrite par de Gennes¹⁷⁰ en 1978 pour les micelles de type « crew-cut ». En supposant un étirement uniforme des chaînes B constituant le cœur, ce modèle prédit les relations suivantes :

$$R_c \approx a N_B^{2/3} (\gamma a^2 / T)^{1/3} \quad Z \approx N_B \gamma a^2 / T$$

avec γ la tension interfaciale entre les segments A et B, et « a » la longueur du segment. Dans le cas des micelles de type « star-like », Daoud et Cotton¹⁷¹, en utilisant le concept de « blob », ont pu relier le rayon total de la micelle R au nombre d'agrégation Z et au nombre d'unités monomères du bloc soluble N_A , de la manière suivante :

$$R \approx N_A^{3/5} Z^{1/5}$$

Dans leur modèle de loi d'échelle, Zhulina et Birshstein¹⁷² ont examiné le cas particulier des copolymères diblocs en solvant sélectif et ont identifié quatre régimes différents selon les valeurs de N_A et N_B . Leurs prédictions sont résumées dans le Tableau I-3. Les auteurs ont également prévu un étirement des chaînes polymères constituant le cœur plus important que dans l'état fondu. Par la suite, Halperin¹⁷³ a confirmé les résultats de Zhulina et Birshstein dans le cas des micelles de type « star-like » (régime IV, tableau I-3). Il faut souligner que toutes les lois d'échelles énoncées précédemment prédisent, pour les micelles de type « star-like », que le nombre d'agrégation Z et le rayon du cœur R_c dépendent uniquement de la taille du bloc insoluble. Très récemment, Wu et Gao¹⁷⁴ ont montré que dans un régime intermédiaire entre les micelles « crew-cut » et « star-like », le rayon du cœur est également relié à la taille du bloc soluble.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

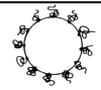
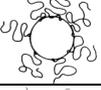
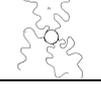
Régime	composition	R_c	L	Z	structure
I	$N_A < N_B^{v/6}$	$N_B^{2/3}$	N_A^v	N_B	
II	$N_B^{v/6} < N_A < N_B^{(1+2v)/6v}$		$N_A N_B^{(v-1)/6v}$		
III	$N_B^{(1+2v)/6v} < N_A < N_B^{(1+2v)/5v}$	$N_B N_A^{-2v/(1+2v)}$	$N_A^{3v/(1+3v)}$	$N_B^2 N_A^{-6v/(1+2v)}$	
IV	$N_A > N_B^{(1+2v)/5v}$	$N_B^{3/5}$	$N_A^v N_B^{2(1-v)/5}$	$N_B^{4/5}$	

Tableau I-3 : Prédictions de Zhulina et Birshtein (avec $v=0,588$ en bon solvant et $0,5$ en solvant θ)¹⁷².

Ce sont Noolandi et coll.¹⁷⁵ en 1983 qui, les premiers, ont décrit le phénomène de micellisation en utilisant une théorie SCFT. Pour cela, une approximation sur la tension de surface interfaciale entre le cœur et la couronne a été utilisée. Les auteurs ont obtenu des résultats analogues aux lois d'échelles de de Gennes. Par la suite, Whitmore¹⁷⁶ a développé l'approche de Noolandi et a réussi à montrer que la taille du cœur pouvait être influencée par la taille du bloc soluble de la manière suivante :

$$R_c \approx N_B^\beta N_A^\mu \quad \text{avec } 0,67 < \beta < 0,76 \text{ et } -0,1 < \mu < 0.$$

Parallèlement à ces travaux, Leibler¹⁷⁷ puis Nagarajan¹⁷⁸ ont élaboré des théories basées sur l'approche champ moyen. Nagarajan a notamment modélisé la micellisation en prenant en compte les volumes molaires de toutes les espèces chimiques présentes dans le système (solvant, monomère A et B). Des prédictions sur la concentration micellaire critique, le nombre d'agrégation, les dimensions du cœur et de la couronne et leurs distributions ont pu être réalisées. Comme pour les théorie de Gao et Whitmore, et contrairement à celles de de Gennes, Leibler, Noolandi et Zhulina, les résultats de Nagarajan prévoient une forte dépendance de l'auto-assemblage en solution vis-à-vis du bloc soluble. Cette influence est d'autant plus forte pour les systèmes où le solvant sélectif est un très bon solvant du bloc soluble. Par la suite, les approches précédentes ont été modifiées de manière à prendre en compte des effets tels que la température^{179, 180} et la polymolécularité des copolymères^{181, 182} sur le processus de micellisation. Par ailleurs, il est important de signaler d'autres approches prédictives pour l'étude de l'auto-assemblage en solution des copolymères à blocs neutres. Cependant, ces approches sont moins développées car plus récentes. Nous pouvons tout de même citer, à titre d'exemple, les méthodes de simulation Monte Carlo¹⁸³.

B-2-2-2 Copolymères ioniques.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

L'auto-assemblage des copolymères à blocs ioniques a attiré l'attention de la communauté scientifique depuis une vingtaine d'années. La présence, dans ce type de copolymère, d'un bloc hydrophile ionique et d'un segment hydrophobe non ionique permet de former des micelles aussi bien dans les solvants organiques que dans l'eau. En particulier, la formation de micelles dans l'eau ouvre le chemin à de nombreuses applications (encapsulation et relargage de principes actifs, cosmétique, etc.). En plus des théories sur la micellisation discutées précédemment, des approches théoriques sur l'auto-assemblage des copolymères ioniques sont apparues, capables de prendre en compte le comportement complexe des chaînes polyélectrolytes en solution aqueuse.

Marko et Rabin ont été les premiers à proposer une approche champ moyen pour décrire des micelles monodisperses de copolymère AB possédant un bloc ionique A¹⁸⁴. Ils ont ainsi calculé la CAC, la taille globale et le nombre d'agrégation pour deux cas limites : (i) le cas où le bloc polyélectrolyte A est peu chargé (pas de condensation des contre-ions) et (ii) le cas où le bloc A est fortement chargé (les chaînes ioniques sont complètement étirées). Dans le premier cas les auteurs ont proposé les lois d'échelles suivantes :

$$R \approx N_A^{4/9} N_B^{2/9} \quad Z \approx N_A^{1/3} N_B^{2/3}$$

Dans le deuxième cas les lois d'échelles sont les suivantes :

$$R \approx N_A \quad Z \approx N_A^{-3} N_B^2$$

Cependant les auteurs ont précisé que dans le cas limite où le bloc A est très fortement chargé, la pression osmotique engendrée par le confinement des contre-ions doit induire la déstabilisation des micelles. Contrairement à Marko et Rabin, Dan et coll.¹⁸⁵ ont décrit en lois d'échelles le comportement de micelles à couronne ionique fortement chargée en fonction de la concentration en sel. Ils ont observé que l'accroissement de la force ionique est corrélé à l'augmentation du nombre d'agrégation et à la diminution de l'épaisseur de la couronne. Les lois d'échelles suivantes ont été proposées, avec C_s la concentration en sel :

$$R_c \approx N_B^{3/5} \quad Z \approx N_B^{4/5} \quad R \approx N_A^{3/5} N_B^{4/25} C_s^{-2/5}$$

Pour le cas limite d'une très forte concentration en sel, ils ont prédit une micellisation identique aux copolymères neutres en solvant organique. En 1997, Guenoun et coll.¹⁸⁶ ont utilisé une approche thermodynamique pour étudier le comportement de solutions aqueuses diluées sans sel de copolymères AB possédant un long bloc chargé A et un petit segment hydrophobe B. Ils ont considéré la possibilité d'une distribution du nombre d'agrégation ainsi que l'effet de condensation des contre-ions dans la couronne. Ils ont conclu que la CAC et la

Chapitre I : Etude Bibliographique.

dispersité de taille des micelles ioniques sont plus importantes que celles des micelles neutres. De plus, pour un nombre d'agrégation élevé, ils ont prédit que les micelles ioniques pouvaient être considérées comme neutres, du fait de la forte condensation des contre-ions sur les chaînes polyélectrolytes.

Shusharina¹⁸⁷ a étudié le comportement des micelles ioniques en fonction de la taille de chaque bloc et du taux de charge du bloc polyélectrolyte, en combinant les approches lois d'échelles et champs moyens. Différents régimes ont été considérés : (i) un régime quasi-neutre pour un faible taux de charges, (ii) un régime dit de « Pincus » où les contre-ions sont localisés à l'extérieur de la couronne et, (iii) un régime osmotique pour lequel les interactions coulombiennes sont écrantées par les contre-ions présents dans la couronne. Un diagramme des structures micellaires à l'équilibre a été élaboré en fonction des différents régimes, du taux de charge et de la composition du copolymère. Dans le cas des micelles de type « star-like » fortement chargées (régime osmotique), les auteurs ont prédit une très forte dépendance des paramètres structuraux tels que le rayon du cœur R_c , l'épaisseur de la couronne L et le nombre d'agrégation Z en fonction de la taille du bloc polyélectrolyte N_A :

$$R_c \approx N_B / N_A \quad L \approx N_A \quad Z \approx N_B^2 / N_A^3$$

Très récemment, dans une série d'articles, Borisov et coll. ont étudié théoriquement l'auto-assemblage en solution aqueuse de copolymères possédant un bloc polyélectrolyte faible. Contrairement aux polyélectrolytes forts, les polyélectrolytes faibles sont constitués de polyacide ou polybase faibles dont le degré de dissociation et donc le taux d'ionisation dépendent du pH et de la concentration en sel. En modélisant un tel comportement, Borisov a été capable de prédire la micellisation en fonction du pH et de la force ionique de la solution^{188, 189}. Il a notamment observé des transitions de morphologies (sphères → cylindres → lamelles) dans les systèmes de type « crew-cut » liées à une augmentation de la concentration en sel et/ou une diminution du degré de dissociation¹⁹⁰.

Jusqu'à présent, les développements théoriques ont concerné la micellisation de copolymères diblocs linéaires en solvant sélectif. Un autre paramètre qui peut fortement influencer l'auto-assemblage en solution peut être à nouveau l'architecture des copolymères à blocs. Malheureusement, peu de travaux théoriques ont été réalisés dans ce domaine. Alors que quelques modèles sur les copolymères triblocs ABA et BAB ont été élaborés, aucune

Chapitre I : Etude Bibliographique.

analyse théorique globale de la micellisation des étoiles miktoarm n'a vu le jour, à notre connaissance.

B-2-3 Etudes expérimentales.

Il est important de mentionner que la littérature dédiée à l'étude expérimentale de l'auto-assemblage des copolymères à blocs en solution est extrêmement abondante. Le large panel de polymères disponibles ajouté aux nombreux paramètres permettant d'agir sur la forme, la taille ou les propriétés des assemblages formés ont donné lieu à de nombreuses études scientifiques regroupées dans plusieurs articles de revues ou ouvrages de référence. Nous pouvons par exemple citer pour la micellisation en solvant organique la revue de Tuzar et Kratochvil¹⁹¹ et celle plus récente de Chu¹⁹². Le domaine aqueux a lui été décrit par Chu¹⁹³, Alexandridis¹⁹⁴ et Riess¹⁶⁹. Enfin, deux revues sur l'auto-assemblage des copolymères ioniques ont été publiées par Selb et Gallot¹⁹⁵ puis par Eisenberg¹⁹⁶. Dans cette partie, nous nous limiterons à décrire brièvement les résultats expérimentaux issus de systèmes présentant le plus d'analogies possibles avec les copolymères qui ont été étudiés pendant ce travail de thèse.

B-2-3-1 Systèmes à base de PS-*b*-PAA.

De part la présence de groupements pendants acide carboxylique, le poly(acide acrylique) est un polyacide faible dont le degré de dissociation et donc le taux de charge dépendent du pH de la solution dans lequel il est solubilisé. Les études expérimentales sur l'auto-assemblage des copolymères polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA) peuvent être divisées en deux catégories : celles traitant des micelles de type « star-like » et celles étudiant les micelles de type « crew-cut ».

i. les micelles de type « star ».

C'est en 1992 que Eisenberg et coll.¹⁹⁷ décrivent pour la première fois la micellisation de copolymères polystyrène-*b*-poly(acrylate de sodium) (PS-*b*-PANa). Dans cette étude, les copolymères ont été dissous dans des solvants organiques tels que le THF, le DMF et le toluène pour former des micelles inverses très stables caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique. Par la suite, ces micelles composées d'un cœur ionique de PANa et d'une couronne de PS ont été caractérisées de façon plus précise par SANS¹⁹⁸, DLS et SLS¹⁹⁹. Parallèlement à ces études, la même équipe a également observé la formation de micelles directes dans l'eau avec des copolymères asymétriques constitués d'un bloc polyélectrolyte de

Chapitre I : Etude Bibliographique.

PANa plus grand que le segment hydrophobe de PS. Les concentrations d'agrégation critiques (CAC), en fonction de la taille des blocs soluble et insoluble, ont été dans un premier temps déterminées par des mesures de fluorescence avec pour sonde du pyrène^{200, 201}. Par la suite, les effets de la concentration en sel sur le nombre d'agrégation Z , le rayon de giration R_g et le second coefficient du viriel A_2 ont été étudiés par diffusion de la lumière. Les auteurs ont pu montrer notamment que le nombre d'agrégation augmente avec la force ionique. L'évolution des paramètres structuraux Z et R_c en fonction de la composition des copolymères a été comparée avec quelques modèles théoriques. Plus récemment dans une série d'articles, Groenewegen et coll. ont étudié par SANS l'effet du taux de charge²⁰² et de la concentration en sel²⁰³ sur la structure de micelles de PS-*b*-PAA ainsi que la distribution des contre-ions dans la couronne²⁰⁴. En 2003, Burguière et al²⁰⁵ ont observé par SLS et DLS la micellisation dans l'eau de copolymères diblocs, triblocs ABA et en étoiles (AB)₃ constitués d'un bloc A de poly(acrylate de potassium) et d'un bloc B de PS. Aucune différence significative de comportement n'a été décelée entre les différentes architectures. Une loi d'échelle sur le nombre d'agrégation a pu être déterminée $Z \approx N_A^{-0.9} N_B^2$, confirmant ainsi les modèles théoriques qui prédisent une dépendance de la micellisation avec la taille du bloc soluble.

ii. les micelles de type « crew-cut ».

C'est le groupe d'Eisenberg qui dès 1995²⁰⁶ et de manière systématique, a étudié la formation de micelles de type « crew-cut » constituées d'une fine couronne de PAA et d'un cœur de PS beaucoup plus important. Ils ont ainsi observé qu'une diminution de la proportion du bloc hydrosoluble fait transiter les micelles d'une morphologie sphérique à une morphologie vésiculaire, en passant par des cylindres (Figure I-9).

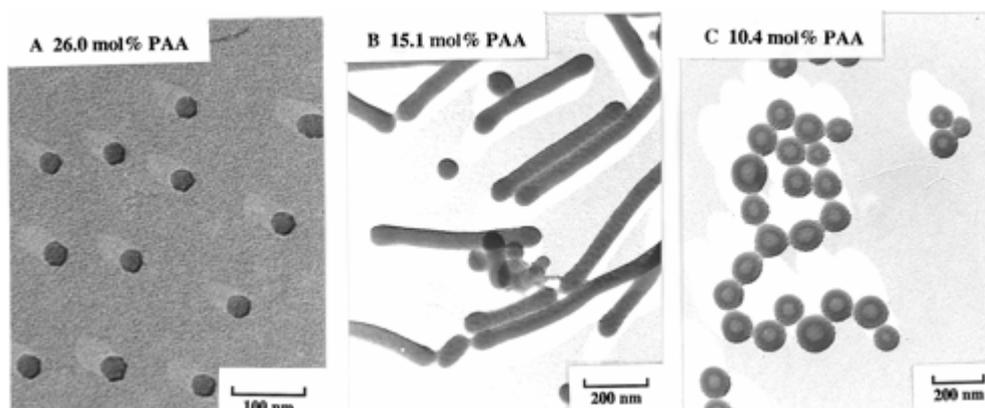


Figure I-9 : Micelles « crew-cut » de PS-*b*-PAA en fonction de la composition en PAA ; (a) micelle sphérique ; (b) micelle cylindrique ; (c) vésicule²⁰⁶.

Les micelles « crew-cut » sphériques ont été étudiées dans l'eau par TEM et DLS pour un très grand nombre de compositions²⁰⁷. Les auteurs ont pu ainsi élaborer une loi d'échelle sur le rayon du cœur : $R_c \approx N_{PS}^{0.4} N_{PAA}^{-0.15}$, illustrant une influence marquée du bloc soluble sur les paramètres structuraux. Par la suite, en faisant varier différents paramètres environnementaux pendant l'étape de micellisation tels que la vitesse d'addition de l'eau, la nature du co-solvant, les concentrations en copolymère, en sel, en acide, en base et en homopolystyrène, le groupe d'Eisenberg a pu observer plus d'une trentaine de morphologies différentes plus ou moins à l'équilibre thermodynamique^{208, 209}.

B-2-3-2 Systèmes à base de copolypeptide.

A notre connaissance, c'est Price en 1979²¹⁰ qui, le premier, a décrit l'auto-assemblage en solution de copolymères à base de polypeptide. L'auteur a observé par SLS et ultramicroscopie la formation de micelles sphériques de copolymères poly(acide glutamique)-*b*-poly(leucine) en solution aqueuse. Le bloc ionique poly(acide glutamique) constitue alors la couronne et le segment hydrophobe poly(leucine) le cœur de la micelle. Par la suite, Ringsdorf puis Kataoka ont utilisé le caractère auto-associatif de copolymères à base de polypeptide pour l'encapsulation et le relargage de médicaments ou de gènes. Dans ces études, différents blocs polypeptidiques tels que du poly(L-aspartate), du poly(L-glutamate) et de la poly(L-Lysine) constituaient le cœur hydrophobe des micelles alors que la couronne était composée par un bloc hydrophile de POE^{211, 212}. Plus récemment, Cornelissen²¹³, Schaald²¹⁴ et Deming²¹⁵ ont observé la formation de peptosomes (vésicules polymères à base de polypeptide) dans l'eau.

Au sein du laboratoire, l'étude de l'auto-assemblage en solution aqueuse de systèmes hybrides (synthétique-polypeptidique) et copolypeptidiques a fait l'objet de quelques publications. Ainsi, au cours d'une précédente thèse¹⁴⁷, le comportement auto-associatif dans l'eau d'une série de copolymères linéaires de poly(butadiène)-*b*-poly(acide glutamique) a été analysé. Des micelles sphériques et des vésicules ont été observées. Les tailles de ces structures ont pu être réversiblement manipulées en fonction du pH et de la force ionique^{216, 217}. Une étude analogue a été menée sur des copolymères de poly(isoprène)-*b*-poly(L-lysine)¹⁴⁴. De manière à pouvoir être manipulées dans toutes les conditions, les morphologies obtenues ont été figées soit par réticulation du cœur²¹⁸ ou de la couronne²¹⁹. Par la suite, l'encapsulation d'un composé « ferro-fluide » dans ces structures mésoscopiques a permis l'élaboration de micelles nanocomposites magnétiques²²⁰. L'équipe de Lecommandoux a

Chapitre I : Etude Bibliographique.

ensuite décrit pour la première fois la formation de peptosomes schizophréniques²²¹. En effet, la micellisation d'un copolypeptide zwitterionique de poly(acide glutamique)-*b*-poly(L-lysine) a conduit à la formation réversible de vésicules en fonction du pH de la solution (Schéma I-20).

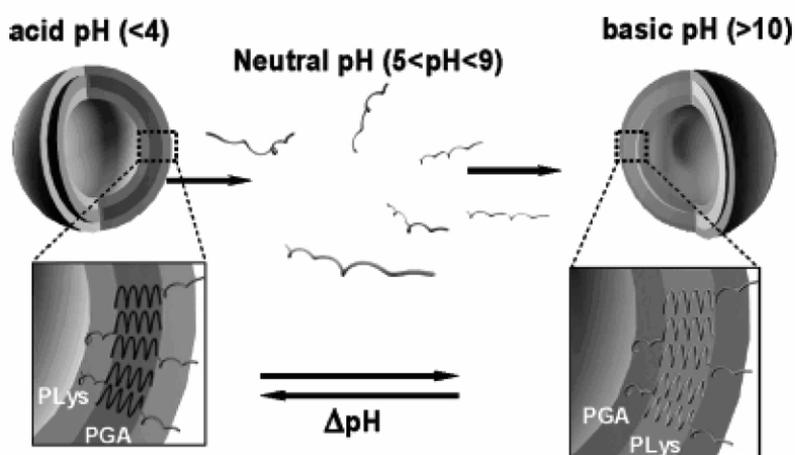


Schéma I-20 : Représentation schématique de l'auto-assemblage de vésicules schizophréniques²²¹.

A pH acide, le bloc PLLys est soluble et constitue la couronne des vésicules alors que le bloc PGA est insoluble. A l'opposé, à pH basique, la couronne est composée de segments PGA devenus hydrophiles et le cœur du bloc PLLys hydrophobe. Dans les deux cas, le bloc hydrophobe est en conformation hélicoïdale (bâton), stabilisant ainsi une interface quasi-plane, et conduisant à la formation de vésicules.

B-2-3-3 Systèmes « miktoarm ».

L'étude de l'influence de l'architecture des copolymères à blocs sur la formation de micelles en solvant sélectif s'est généralement limitée à la comparaison entre des systèmes linéaires diblocs et triblocs. Parmi la large variété des étoiles miktoarm décrite dans le chapitre consacré à leur synthèse, seulement quelques unes d'entre elles ont été étudiées expérimentalement dans le but de comprendre l'effet du point de jonction sur la micellisation. Dans la partie qui suit, nous traiterons séparément les étoiles miktoarms A_nB et hétéroarms A_nB_n .

i. Les étoiles miktoarms A_nB .

Ramzi et al.¹⁴ ont utilisé la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) dans le décane, pour étudier l'auto-assemblage d'étoiles miktoarm possédant des branches de poly(éthylène-*alt*-propylène) (PEP) et des branches partiellement deutériées de polyéthylène

Chapitre I : Etude Bibliographique.

(PE). Dans ce solvant, quelle que soit l'architecture, les copolymères forment des micelles lamellaires (disques) avec un cœur cristallin de PE et une couronne de PEP. Due à la cristallisation des chaînes de PE lors de la micellisation, un effet peu marqué de l'architecture sur les paramètres structuraux a été observé.

Pispas²²² en 2000, a rapporté les propriétés de micellisation d'étoiles miktoarms A₂B constituées de polyisoprène (PI) et de polystyrène (PS), en comparaison avec le copolymère linéaire homologue AB de même composition et de même masse molaire. Dans le n-décane, un solvant sélectif pour le PI, tous les échantillons conduisent à des micelles sphériques. Cependant, des expériences de diffusion de la lumière et de viscosimétrie ont montré que les caractéristiques micellaires pouvaient être profondément affectées par la présence d'un point de jonction. Ainsi, les auteurs ont décrit que le nombre d'agrégation Z et le rayon hydrodynamique R_H des micelles augmentaient dans l'ordre suivant (PI)₂PS < (PS)₂PI < PSPI alors que la surface par chaîne A_c à l'interface entre le cœur et la couronne augmentait dans l'ordre opposé. Par la suite, les mêmes auteurs ont décrit l'auto-assemblage d'étoiles miktoarm à quatre branches (PI)₃PS²²³. Dans le n-décane, un comportement similaire à l'étude précédente a été observé. A contrario, dans le diméthyle acétamide (DMAc), un solvant sélectif pour le PS, les mêmes échantillons ont révélé un comportement plus complexe. La formation de structures supramoléculaires allongées a été supposée au vu des résultats expérimentaux.

Plus récemment, Faust et coll.⁸⁰ ont étudié l'effet de l'architecture sur l'auto-assemblage dans l'eau de copolymères à blocs amphiphiles à base de poly(isobutylène) (PIB) (bloc hydrophobe) et de poly(méthyle vinyle éther) (PMeVE) (polymère possédant une LCST). Par le biais de la diffusion de la lumière et de la spectroscopie de fluorescence, le comportement d'un copolymère linéaire PIB-*b*-PMeVE a été comparé avec ceux d'étoiles miktoarms (PIB)₂PMeVE et PIB¹PIB²PMeVE (les exposants dénotent une masse molaire des blocs différente). Il a été mentionné un accroissement de la concentration d'agrégation critique (CAC) et une diminution de Z et R_H de la façon suivante (PIB)₂PMeVE < PIB¹PIB²PMeVE < PIB-*b*-PMeVE. Pour expliquer le nombre d'agrégation et le rayon hydrodynamique relativement élevés des agrégats dans le cas des étoiles miktoarms comparé aux copolymères linéaires, les auteurs ont suggéré la présence de structures vésiculaires à défaut de micelles sphériques. Egalement en solution aqueuse, Armes et coll.^{84, 85} ont présenté la micellisation d'étoiles miktoarm sensibles au pH et à la température. Cependant, aucune

comparaison avec des copolymères linéaires n'a été effectuée de manière à montrer l'impact de l'architecture.

ii. Les étoiles hétéroarms A_nB_n .

L'auto-assemblage de copolymères en étoile de type hétéroarm A_nB_n en solvant organique a été étudié par Voulgaris, Tsitsilianis, et Pispas. Les deux premiers auteurs ont travaillé respectivement sur des étoiles de polystyrène et de poly(2-vinyle pyridine) (PS_nP2VP_n)^{224, 225} ou poly(acrylate de ter-butyle) (PS_nPtBuA_n)²²⁶, caractérisées par une architecture relativement mal définie du fait de la présence d'un cœur dense à base de poly(divinyle benzène) : étoiles obtenues par la méthode du « nodule » (cf paragraphe A-1-3). Néanmoins, ils ont montré que le nombre d'agrégation diminue avec l'augmentation du nombre de branches et de la masse molaire du bloc soluble. De plus, la CAC de ces étoiles hétéroarms est plus importante que celles des copolymères linéaires de même composition. Pispas et al.²²⁷ ont, avant eux, décrit un comportement identique pour des étoiles $(PS)_8(PI)_8$ très bien définies.

Des systèmes amphiphiles ont été également étudiés en solution aqueuse. Voulgaris et Tsitsilianis²²⁸ ont décrit la micellisation dans l'eau d'étoiles miktoarm symétriques, possédant un bloc polyelectrolyte de P2VP. Plus récemment, le comportement d'étoiles hétéroarm possédant un bloc hydrosoluble de PAA et un bloc hydrophobe de PS a été observé par Voulgaris²²⁹ puis par Zubarev²³⁰. Cependant dans ces deux études, aucune comparaison des propriétés de micellisation n'a été réalisée avec les copolymères linéaires homologues.

Dans ce paragraphe, des considérations générales et théoriques sur l'auto-assemblage en solution des copolymères à blocs, ont été présentées. Nous avons constaté qu'à la différence des copolymères à blocs linéaires neutres ou ioniques, aucun modèle théorique global sur la micellisation des étoiles miktoarm n'a été proposé jusqu'à présent. Nous pouvons également souligner que les études expérimentales sur le comportement en solution diluée des étoiles miktoarms sont peu abondantes, celles-ci n'ont jamais porté sur des étoiles AB_2 à base de blocs polyelectrolytes de poly(acrylate de sodium) (PANa) et poly(glutamate de sodium) (PGNa).

CONCLUSIONS.

Ce premier chapitre consacré à l'étude bibliographique des étoiles polymères de type « miktoarm » a permis de recenser les différentes voies de synthèses permettant de préparer ce type d'étoiles. Il est apparu que les méthodes de polymérisation ionique sont les plus couramment utilisées pour synthétiser ces copolymères ramifiés. Cependant, l'application des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée à l'ingénierie macromoléculaire permet aujourd'hui d'envisager la préparation de nouvelles étoiles miktoarm. Dans la seconde partie, les propriétés d'auto-assemblage en masse et en solution des étoiles miktoarm ont été présentées. En masse, l'analyse des études théoriques et expérimentales nous a montrés que le processus de microséparation de phase peut être très affecté par des facteurs tels l'architecture des étoiles et la rigidité des blocs. En solution, cette étude bibliographique a révélé l'absence de prédiction théorique sur la micellisation des étoiles miktoarm, et le faible nombre d'études expérimentales dédiés à ses systèmes particulièrement en milieu aqueux.

Dans le but de disposer de systèmes innovants d'étoiles miktoarms amphiphiles AB₂ - à base d'un bloc A hydrophobe de polystyrène et de différents blocs B hydrophiles de poly(acide acrylique), de poly(acide glutamique) et de poly(oxyde d'éthylène)-, nous avons développé, une stratégie de synthèse originale présenté dans le Chapitre 2. Celle-ci est fondée sur la combinaison de méthodes de polymérisation « vivante/contrôlée » et de réaction de modification chimique des bouts de chaîne. Afin de palier le manque d'étude sur la micellisation des étoiles miktoarm en solution aqueuse, le chapitre 3 montrera une comparaison du comportement auto-associatif de ces étoiles amphiphiles à base de blocs polyélectrolytes de poly(acrylate de sodium) (PANa) et poly(glutamate de sodium) (PGNa) avec celui de copolymères linéaires de même composition et de même masse molaire. Finalement, de manière à compléter les travaux expérimentaux sur le comportement en masse des étoiles miktoarms, nous avons étudié dans le Chapitre 4 ces nouveaux systèmes dans le fondu.

Références Bibliographiques

1. Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
2. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
3. Hadjichristidis, N. *J. polym. Sci., Part A: Polym Chem* **1999**, 37, 857.
4. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3747.
5. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G., *Block Copolymers Synthetic strategies, physical properties and applications*. Wiley Inter-Science: New Jersey, 2003.
6. Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., *Anionic Polymerization. Principles and Practical Applications*. Marcel Dekker: New York, 1996.
7. Morton, M.; Helminiak, T. E.; S.D., G.; Bueche, F. *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 471.
8. Pennisi, R. W.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 1094.
9. Mays, J. W. *Polym. Bull.* **1990**, 23, 249.
10. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. *J. polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2000**, 38, 3211.
11. Iatrou, H.; Siakali-Kioulafa, E.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J.; Mays, J. W. *J. polym. Sci., Part B: Polym Phys* **1995**, 33, 1925.
12. Pochan, D. J.; Gido, S. P.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Ryan, J. A.; Fairclough, J. P. A.; Hamley, I. W.; Terrill, N. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 5091.
13. Hutchings, L. R.; Richards, R. W. *Polym. Bull.* **1998**, 41, 283-289.
14. Ramzi, A.; Prager, M.; Richter, D.; Efstratiadis, V.; Hadjichristidis, N.; Young, R. N.; Allgaier, J. *Macromolecules* **1997**, 30, 7171-7182.
15. Allgaier, J.; Young, R. N.; Efstratiadis, V.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1996**, 29, 1794.
16. Lee, C.; Gido, S. P.; Pitsikalis, M.; Mays, J. W.; Tan, N. B.; Trevino, S. F.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1997**, 30, 3732.
17. Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N. *J. polym. Sci., Part A: Polym Chem* **1997**, 35, 813-816.
18. Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, 33, 6993.
19. Tsoukatos, T.; Hadjichristidis, N. *J. polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2002**, 40, 2575.
20. Mavroudis, A.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Thomas, A. L.; Lohse, D. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1976.
21. Khan, I. M.; Gao, Z.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1992**, 25, 3002.
22. Wang, X. S.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 403.
23. Xie, H.; Xia, J. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2543-2552.
24. Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Liang, K. S.; Mohanty, K.; Lohse, D. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2456-2462.
25. Tsiang, R. C.-C. *Macromolecules* **1994**, 27, 4399-4403.
26. Velis, G.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1999**, 32, 534.
27. Wang, F.; Roovers, J.; Toporowski, P. *Macromol. Symp.* **1995**, 95, 205.
28. wright, S. J.; Young, R. N.; Croucher, T. G. *Polym. Int.* **1993**, 33, 123-128.
29. Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, 26, 2479.
30. Zhu, Y.; Gido, S. P.; Moshakou, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Park, S.; Chang, T. *Macromolecules* **2003**, 36, 5719-5724.
31. Avgeropoulos, A.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1996**, 29, 6076.
32. Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1992**, 25, 4649.
33. Sioula, S.; Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1997**, 30, 1518.
34. Zioga, A.; Sioula, S.; Hadjichristidis, N. *Macromol. Symp.* **2000**, 157, 239.
35. Park, S.; Cho, D.; Im, K.; Chang, T.; Uhrig, D.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2003**, 36.
36. Quirk, R. P.; Zhuo, Q. *Polym. Prepr* **1996**, 37, 641.
37. Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, Y.; Kim, J.; Lee, B. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, 153, 67.
38. Quirk, R. P.; Lee, B.; Schock, L. E. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, 53, 201.
39. Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, B. *J. M. Sci.-Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 911.
40. Quirk, R. P.; Lee, B. *Polym. Prepr* **1991**, 32, 607.
41. Fernyhough, C. M.; Young, R. N.; Tack, R. D. *Macromolecules* **1999**, 32, 5760.
42. Hirao, A.; Hayashi, M.; Loykulant, S.; Sugiyama, K.; Ryu, S. W.; Haraguchi, N.; Matsuo, A.; Higashimura, T. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 111.
43. Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Isono, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Polymer* **1992**, 33, 2208-2213.
44. Okamoto, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Takano, A.; Isono, Y. *Polymer* **1997**, 38, 5275-5281.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

45. Hückstädt, H.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 599.
46. Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 18, 343.
47. Lambert, O.; Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Riess, G.; Dumas, P. *Polym. Bull.* **1998**, 40, 143.
48. Lambert, O.; Dumas, P.; Hurtrez, G.; Riess, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 343.
49. Lambert, O.; Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Dumas, P. *Macromol. Symp.* **2000**, 161, 97-102.
50. Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Dumas, P. *Macromolecules* **2001**, 34, 755.
51. Hayashi, M.; Hirao, A. *Macromolecules* **1999**, 32, 2425-2433.
52. Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer* **2002**, 43, 7125.
53. Hirao, A.; Matsuo, A.; Morifugi, K.; Tokuda, Y.; Hayashi, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 201, 1606-1613.
54. Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1171-84.
55. Hayashi, M.; Hirao, A. *Macromolecules* **1999**, 32, 6450-6460.
56. Eschwey, H.; Burchard, W. *Polymer* **1975**, 16, 180-184.
57. Tsitsilianis, C.; Chaumont, P.; Rempp, P. *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 2319.
58. Tsitsilianis, C.; Graff, S.; Rempp, P. *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 243.
59. Tsitsilianis, C.; Papanagopoulos, D.; Lutz, P. *Polymer* **1995**, 36, 3745.
60. Tsitsilianis, C.; Voulgaris, D. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 997-1007.
61. Tsitsilianis, C.; Voulgaris, D. *Polymer* **2000**, 41, 1607.
62. Ederle, Y.; Mathis, C. *Macromolecules* **1997**, 30, 4262.
63. Ederle, Y.; Mathis, C. *Macromolecules* **1999**, 32, 554.
64. Ishizu, K.; Kuwahara, K. *Polymer* **1994**, 35, 4907.
65. Ishizu, K.; Sunahara, K. *Polymer* **1995**, 36, 4163.
66. Ishizu, K.; Yikimasa, S.; Saito, R. *Polym. Commun.* **1991**, 32, 386.
67. Ishizu, K.; Yikimasa, S.; Saito, R. *Polymer* **1992**, 33, 1982.
68. Grande, D.; Six, J.-L.; Breunig, S.; Héroguez, V.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 601.
69. Héroguez, V.; Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 4791.
70. Gibanel, S.; Héroguez, V.; Forcada, J.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, 35, 2467.
71. Gibanel, S.; Forcada, J.; Héroguez, V.; Schappacher, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2001**, 34, 4451.
72. Bogdanov, B.; Vidts, A.; Van Den Bulcke, A.; Verbeeck, R.; Schacht, E. *Polymer* **1998**, 39, 1631.
73. Naka, A.; Sada, K.; Chujo, Y.; Saegusa, T. *Polym. Prepr. Jpn.* **1991**, 40, E1161.
74. Pispas, S.; Floudas, G.; Pakula, T.; Lieser, G.; Sakellariou, S.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2002**, 35.
75. Charleux, B.; Faust, R. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 142, 1.
76. Kanaoka, S.; Omura, T.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992**, 25, 6407.
77. Kanaoka, S.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1993**, 26, 254.
78. Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromolecules* **1998**, 31, 2480-2487.
79. Yun, J.; Faust, R. *Macromolecules* **2002**, 35, 7860.
80. Yun, J.; Faust, R.; Szilagy, L. S.; Kéki, S.; Zsuga, M. *Macromolecules* **2002**, 35.
81. Du, J.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2004**, 42, 2263-2271.
82. Francis, R.; Lepoittevin, B.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, 35, 9001.
83. Cai, Y.; Burguiere, C.; Armes, S., P. *Chem. Comm.* **2004**, 802.
84. Cai, Y.; Tang, Y.; Armes, S., P. *Macromolecules* **2004**.
85. Cai, Y.; Armes, S., P. *Macromolecules* **2005**, 38, 271-279.
86. Celik, C.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2003**, 41, 2542.
87. Erdogan, T.; Ozyurek, Z.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2004**, 42, 2313.
88. Heise, A.; Trollsas, M.; Magbitang, T.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecules* **2001**, 34, 2798.
89. Guo, Y.-M.; Xu, J.; Pan, C.-Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2001**, 39, 437.
90. Guo, Y.-M.; Pan, C.-Y.; Wang, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2001**, 39, 2134.
91. He, T.; Li, D.; Sheng, X.; Zhao, B. *Macromolecules* **2004**, 37, 3128.
92. Tunca, U.; Ozyurek, Z.; Erdogan, T.; Hizal, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem* **2004**, 42, 4228.
93. Hamley, I. W., *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press: Oxford, 1998.
94. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
95. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
96. Klok, H.-A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217.
97. Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, 101, (3869).
98. Milner, S. T. *Macromolecules* **1994**, 27, 2333.
99. Meier, D. J. *J. Polym. Sci. A* **1969**, 26, 81.
100. Krause, S. *Macromolecules* **1970**, 3, 84.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

101. leary, D.; Williams, M. *J. Polym. Sci. B* **1970**, 8, 335.
102. Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1971**, 56, 3592.
103. Helfand, E. *Macromolecules* **1975**, 8, 552.
104. Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 999.
105. Helfand, E.; Wasserman, Z. R. *Macromolecules* **1976**, 9, 879.
106. Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 697.
107. Olvera de la Cruz, M.; Mayes, A. M.; Swift, B. W. *Macromolecules* **1992**, 25, 944.
108. Hamley, I. W.; Bates, F. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 6813.
109. Tang, H.; Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7554.
110. Semenov, A. N. *Soviet Phys. JETP* **1985**, 61, 733.
111. Matsen, M. W.; Schick, M. *Physical Review Letters* **1994**, 72, 2660.
112. Khandpur, A. K.; forster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, J. A.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, 28, (8796).
113. Matsen, M. W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, R21.
114. Rasmussen, K. O.; Kalosakas, G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys* **2002**, 40, 1777.
115. Fraaije, J. G. E. M.; van Vlimmeren, B. A. C.; Maurits, N. M.; Postma, M. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4260.
116. Schulz, A. J.; Hall, C. K.; Genzer, J. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 10329.
117. Binder, K.; Müller, M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 315.
118. Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y.-L.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 6645.
119. Bendejacq, D. Université Paris 6, 2002.
120. Li, C.; Goodman, S. L.; Albrecht, R. M.; Cooper, S. L. *Macromolecules* **1988**, 21, 2367.
121. Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Rosedale, J. H.; Almdal, K. *Macromolecules* **1992**, 25, 5547.
122. Semenov, A. N.; Vasilenko, S. V. *Soviet Phys. JETP* **1986**, 12, 385.
123. Halperin, A. *Europhys. Lett.* **1989**, 10, 549.
124. Semenov, A. N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 191.
125. Williams, D. R. M.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1992**, 25, 3561.
126. Williams, D. R. M.; Halperin, A. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, (1557).
127. Holyst, R.; Schick, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 730.
128. Liu, A. J.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1993**, 26, 2817.
129. Singh, C.; Goulian, M.; Liu, A. J.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1994**, 27, 2974.
130. Matsen, M. W. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7758.
131. Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoît, H. *Macromolecules* **2001**, 34, 4229.
132. Matsen, M. W.; Barrett, C. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 4108.
133. Li, W.; Gersappe, D. *Macromolecules* **2001**, 34, 6783.
134. Reenders, M.; Brinke, G. T. *Macromolecules* **2002**, 35, 3266.
135. Pryamitsyn, V.; Ganesan, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 5824.
136. Stupp, S. I. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, 3, 20.
137. Gallot, B. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 1035.
138. Loos, K.; Munoz-Guerra, S., *Supramolecular polymer*. New York, 2000.
139. Schlaad, H.; Antonietti, M. *Eur. Phys. J. E.* **2003**, 10, 17.
140. Billot, J.-P.; Douy, A.; Gallot, B. *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 1889.
141. Perly, B.; Douy, A.; Gallot, B. *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 2569.
142. Billot, J.-P.; Douy, A.; Gallot, B. *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 1641.
143. Douy, A.; Gallot, B. *Polymer* **1982**, 23, 1039.
144. Babin, J.; Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S.; Klok, H.-A.; Achard, M.-F. *Faraday Discuss.* **2005**, 128, 179.
145. Schlaad, H.; Smarsly, B.; Losik, M. *Macromolecules* **2004**, 37, 2210.
146. Klok, H.-A.; Langenwalter, J. F.; Lecommandoux, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 7819.
147. Checot, F. Bordeaux 1, 2003.
148. Lecommandoux, S.; Achard, M.-F.; Langenwalter, J. F.; Klok, H.-A. *Macromolecules* **2001**, 34, (9100).
149. Cruz, M. O.; Sanchez, C. I. *Macromolecules* **1986**, 19, 2501.
150. Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Tselikas, Y.; Erukhimovich, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 3090.
151. Olmsted, P. D.; Milner, S. T. *Macromolecules* **1998**, 31, 4011.
152. Matsen, M. W.; Gardiner, J. M. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 1673.
153. Grason, G. M.; Kamien, R. D. *Macromolecules* **2004**, 37.
154. Gemma, T.; Hatano, A.; Dotera, T. *Macromolecules* **2002**, 35, 3225.
155. He, X.; Huang, L.; Liang, H.; Pan, C. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 10508.
156. He, X.; Huang, L.; Liang, H.; Pan, C. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9861.
157. Birshtein, T.; Polotsky, A. A.; Abetz, V. *Macromol. Theory Simul.* **2004**, 13, 512.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

158. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Behal, S. K.; Chludzinski, J. J.; Disko, M. M.; Garner, R. T.; Liang, K. S.; Lohse, D. J.; Milner, S. T. *Macromolecules* **1993**, 26, 5812.
159. Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pakula, T.; Fischer, W. E. *Macromolecules* **1994**, 27, 7735.
160. Pochan, D. J.; Gido, S. P.; Pispas, S.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1996**, 29, 5099.
161. Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N.; Tan, N. B. *Macromolecules* **1999**, 32, 6604.
162. Yang, L.; Hong, S.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, 34, 9069.
163. Schlaad, H.; Kukulka, H.; Smarsly, B.; Antonietti, M.; Pakula, T. *Polymer* **2002**, 43, 5321.
164. Turner, C. M.; Sheller, N. B.; Foster, M. D.; Lee, B.; Corona-Galvan, S.; Quirk, R. P. *Macromolecules* **1998**, 31, 4372-4375.
165. Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Tan, N. B.; Trevino, S. F. *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys* **1999**, 37, 3392.
166. Buzza, D. M. A.; Hamley, I. W.; Fzea, A. H.; Moniruzzaman, M.; Allgaier, J.; Young, R. N.; Olmsted, P. D.; McLeish, T. C. B. *Macromolecules* **1999**, 32, 7483.
167. Buzza, D. M. A.; Fzea, A. H.; Allgaier, J.; Young, R. N.; Hawkins, R. J.; Hamley, I. W.; McLeish, T. C. B.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2000**, 33, 8399.
168. Grayer, V.; Dormidontova, E. E.; Hadziioannou, G.; Tsitsilianis, C. *Macromolecules* **2000**, 33, 6330-6339.
169. Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 28, 1107.
170. de Gennes, P. G., *Solid States Physics*. Academic ed.; New York, 1978.
171. Daoud, M.; Cotton, J. P. *Journal de Physique* **1982**, 43, 531.
172. Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Polym. Sci. USSR* **1987**, 27, 570.
173. Halperin, A. *Macromolecules* **1987**, 20, 2943.
174. Wu, C.; Gao, J. *Macromolecules* **2000**, 33, 645.
175. Noolandi, J.; Hong, K. M. *Macromolecules* **1983**, 16, 1443.
176. Whitmore, M. D.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1985**, 18, 657.
177. Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 3550.
178. Nagarajan, R.; Ganesh, K. *Macromolecules* **1989**, 22, 4312.
179. Linse, P.; Malmsten, M. *Macromolecules* **1992**, 25, 5434.
180. Linse, P. *Macromolecules* **1993**, 26, 4437.
181. Linse, P. *Macromolecules* **1994**, 27, 6404.
182. Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, 7353.
183. Binder, K.; M., M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 315.
184. Marko, J. F.; Rabin, Y. *Macromolecules* **1992**, 25, 1503.
185. Dan, N.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 4310.
186. Huang, C.; Olvera de la Cruz, M.; Delsanti, M.; Guenoun, P. *Macromolecules* **1997**, 30, 8019.
187. Shusharina, N. P.; Linse, P.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **2000**, 33, 3892.
188. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **2002**, 35, 4472.
189. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **2002**, 35, 9191.
190. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. *Macromolecules* **2003**, 36, 10029.
191. Tuzar, Z.; Kratochvil, P., *Surface and colloid science*. Plenum Press: New York, 1993.
192. Liu, T.; Liu, L. I.; Chu, B., *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Elsevier: Amsterdam, 2000.
193. Chu, B. *Langmuir* **1995**, 11, 414.
194. Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 490.
195. Selb, J.; Gallot, Y., *Developments in Block Copolymers*. Elsevier: Amsterdam, 1985.
196. Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 95.
197. Zhong, X. F.; Varshney, S. K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1992**, 25, 7160.
198. Nguyen, D.; Williams, C. E.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 5090.
199. Khougaz, K.; Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 6341.
200. Astafieva, I.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, 7339.
201. Astafieva, I.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, 28, 7127.
202. Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A.; C., v. d. M. J. R. *Macromolecules* **2000**, 33, 3283.
203. van der Maarel, J. R. C.; Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A. *Langmuir* **2000**, 16, 7510.
204. Groenewegen, W.; Lapp, A.; Egelhaaf, S. U.; van der Maarel, J. R. C. *Macromolecules* **2000**, 33, 4080.
205. Burguiere, C.; Chassenieux, C.; Charleux, B. *Polymer* **2003**, 44, 509.
206. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, 1728.
207. Zhang, L.; Barlow, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, 28, 6055.
208. Cameron, N. S.; Corbierre, M. K.; Eisenberg, A. *Can. J. Chem.* **1998**, 77, 1311.
209. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 677.

Chapitre I : Etude Bibliographique.

210. Price, C.; Canham, P. A.; Duggleby, M. C.; Naylor, T. D.; Rajab, N. S.; Stubbersfield, R. B. *Polymer* **1979**, 20, 615.
211. Pratten, M. K.; Lloyd, J. B.; Hörpel, G.; Ringsdorf, H. *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 725.
212. Harada, A.; Kataoka, K. *Science* **1999**, 283, 65.
213. Cornelissen, J. J. L. M.; Fischer, M.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Nolte, R. J. M. *Science* **1998**, 280, 1427.
214. Kukula, H.; Schlaad, H.; Antonietti, M.; forster, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1658.
215. Bellomo, E.; Wyrsta, M. D.; Pakstis, L.; Pochan, D. J.; Deming, T. J. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 244.
216. Chécot, F.; Lecommandoux, S.; Gnanou, Y.; Klok, H.-A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1339.
217. Chécot, F.; Brûlet, A.; Oberdisse, J.; Gnanou, Y.; Mondain-Monval, O.; Lecommandoux, S. *Langmuir* **2005**.
218. Chécot, F.; Lecommandoux, S.; Klok, H.-A.; Gnanou, Y. *Eur. Phys. J. E.* **2003**, 10, 25.
219. Rodriguez-Hernandez, J.; Babin, J.; Zappone, B.; Lecommandoux, S. *Biomacromolecules* **2005**.
220. Lecommandoux, S.; Sandre, O.; Chécot, F.; Rodriguez-Hernandez, J.; Perzynsky, R. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 712.
221. Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2026.
222. Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A. *Macromolecules* **2000**, 33, 1741.
223. Sotiriou, K.; Nannou, A.; Velis, G.; Pispas, S. *Macromolecules* **2002**, 35, 4105.
224. Voulgaris, D.; Tsitsilianis, C.; Esselink, F. J.; Hadziioannou, G. *Polymer* **1998**, 39, 6429.
225. Voulgaris, D.; Tsitsilianis, C.; Grayer, V.; Esselink, F. J.; Hadziioannou, G. *Polymer* **1999**, 40, 5879.
226. Tsitsilianis, C.; Kouli, O. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 591.
227. Pispas, S.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1998**, 31, 4177.
228. Tsitsilianis, C.; Voulgaris, D. *Langmuir* **2000**, 16, 6868.
229. Voulgaris, D.; Tsitsilianis, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3284.
230. Teng, J.; Zubarev, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11840.

Chapitre II

Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

A\ Techniques de polymérisation.	- 72 -
A-1 Polymérisation radicalaire contrôlée.	- 72 -
A-1-1 Concept de la polymérisation radicalaire contrôlée.....	- 72 -
A-1-2 La polymérisation radicalaire par transfert d'atome.....	- 73 -
A-2 Polymérisation par ouverture de cycle des NCA.	- 75 -
A-2-1 Mécanisme « amine ».	- 76 -
A-2-2 Mécanisme « carbamate ».	- 78 -
A-2-3 Mécanisme au « monomère activé ».	- 79 -
B\ Stratégies de synthèse des copolymères.	- 80 -
B-1 Copolymères PS- <i>b</i> -(PAA) _n [n=1, 2 et 3].	- 80 -
B-1-1 Synthèse du bloc Polystyrène par ATRP.	- 80 -
B-1-2 Fonctionnalisation.....	- 83 -
B-1-2-1 Substitution nucléophile.	- 83 -
B-1-2-2 Estérification.....	- 85 -
B-1-3 Formation du bloc PtBA.	- 87 -
B-1-3-1 Copolymères linéaires PS- <i>b</i> -PtBA.	- 87 -
B-1-3-2 Copolymères miktoarms PS- <i>b</i> -(PtBA) ₂	- 90 -
B-1-3-3 Copolymères miktoarms PS- <i>b</i> -(PtBA) ₃	- 93 -
B-1-4 Déprotection.....	- 94 -
B-2 Copolymères PS- <i>b</i> -(PGA) _n n=1, 2.....	- 96 -
B-2-1 Fonctionnalisation.....	- 97 -
B-2-2 Formation du bloc PBLG.....	- 99 -
B-2-2-1 Copolymères miktoarms PS- <i>b</i> -(PBLG) ₂	- 100 -
B-2-2-2 Copolymères linéaires PS- <i>b</i> -PBLG.	- 102 -
B-2-4 Réactions modèles.	- 103 -
B-2-5 Déprotection.....	- 104 -
B-3 Copolymère PS- <i>b</i> -(PEO) ₂	- 106 -
CONCLUSION.	- 108 -
Références Bibliographiques.	- 110 -

Comme nous l'avons indiqué dans l'étude bibliographique, la grande majorité des étoiles de type « miktoarm » est élaborée par voie anionique généralement suivant une méthode convergente. Une telle stratégie de synthèse est bien adaptée pour des polymères tels que le PS et les polydiènes, mais elle est plus difficilement transposable au développement d'architectures ramifiées à base d'autres chaînes polymères.

Notre objectif a été d'élaborer des copolymères amphiphiles linéaires AB et miktoarms $AB_{n=2,3}$ composés d'un même segment hydrophobe A de polystyrène et de différents blocs hydrophiles B : poly(acide acrylique) (PAA), poly(acide glutamique) (PGA) ou poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Pour ce faire, nous avons développé une méthodologie originale, fondée sur la combinaison de deux méthodes de polymérisation en chaîne avec une étape intermédiaire de modification sélective des bouts de chaînes¹.

Avant de décrire en détail les différentes étapes de ces synthèses, nous présenterons de manière succincte les principes et les mécanismes des différentes méthodes de polymérisations utilisées, à savoir i) la polymérisation radicalaire par transfert d'atome et ii), la polymérisation par ouverture de cycle de N-CarboxyAnhydrides (NCA) pour la synthèse des blocs peptidiques.

A\ Techniques de polymérisation.

A-1 Polymérisation radicalaire contrôlée.

L'application de la polymérisation radicalaire conventionnelle (non contrôlée) à l'ingénierie macromoléculaire est exclue du fait de la grande réactivité et de la faible sélectivité des radicaux et des nombreuses réactions de terminaisons et de transferts. Dans l'optique de se rapprocher au maximum des conditions d'une polymérisation « vivante », tel que défini par Szwarc en 1956^{2,3}, l'idée d'augmenter la durée de vie des radicaux propageant a été proposée⁴ afin de réduire les probabilités de terminaisons irréversibles et ainsi obtenir des polymères bien définis (distribution relativement étroite des masses molaires et taille de chaînes contrôlables).

A-1-1 Concept de la polymérisation radicalaire contrôlée.

Le principe des méthodes de Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) est fondé sur une désactivation réversible des macroradicaux en croissance de manière à leur donner une certaine « pérennité »⁵. Concrètement, cela consiste à introduire dans le milieu réactionnel

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

une entité capable alternativement de piéger puis de libérer de manière temporaire et réversible les radicaux en croissance, pour former des chaînes dormantes en équilibre avec des chaînes actives. L'addition d'unités monomères se fait alors au cours de ce cycle d'activation/désactivation (Schéma II-1).

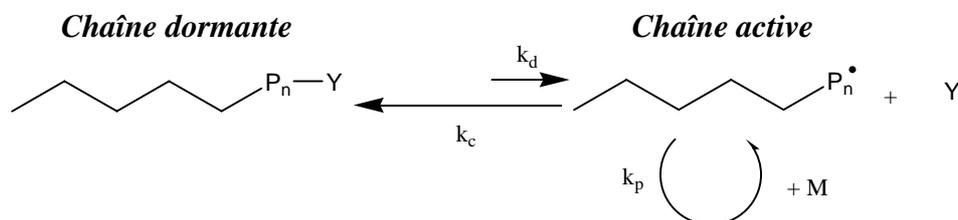


Schéma II-1 : Équilibre de terminaisons réversibles entre chaînes dormante et active au court d'une PRC.

La mise sous forme dormante des radicaux permet de diminuer considérablement la concentration en centres actifs dans le milieu réactionnel. Cela induit une augmentation globale du temps de vie de la chaîne en croissance, qui passe d'une durée inférieure à la seconde pour une polymérisation radicalaire « conventionnelle », à une durée pouvant atteindre plusieurs heures dans le cas d'une PRC. Si de surcroît la phase d'amorçage et les échanges entre chaînes actives et chaînes dormantes sont plus rapides que la vitesse de propagation, alors toutes les chaînes vont pouvoir croître simultanément et les polymères obtenus auront à peu près la même taille. Ainsi, les polymères préparés dans ces conditions possèdent des masses molaires bien définies ($DP_n = [M]_0/[A]_0$) avec des distributions de taille étroites et des extrémités fonctionnalisées dans leur grande majorité. Notons cependant qu'il est impossible de qualifier de « vivant » au sens strict du terme ces polymérisations radicalaires, car les réactions de terminaisons ne peuvent pas être complètement éradiquées.

A-1-2 La polymérisation radicalaire par transfert d'atome.

Il existe trois méthodes principales de contrôle d'une polymérisation radicalaire qui peuvent être regroupées en 2 catégories :

- Celles procédant par terminaison réversible parmi lesquelles : (i) La méthode désignée « Nitroxyde Mediated Polymerization » (NMP) utilisant des nitroxydes ($RR'\text{NO}\cdot$) comme contre radicaux persistants^{6, 7}. (ii) la méthode « Atom Transfert Radical Polymerization » (ATRP) faisant appel à l'utilisation d'un complexe métallique pour créer et désactiver les radicaux suivant un processus d'oxydo-réduction^{8, 9}.

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

- Celles procédant par transfert réversible ou transfert « dégénératif », la plus efficace étant (iii) la méthode « Reversible Addition Fragmentation chain Transfert » (RAFT). Dans cette méthode, un agent de type thiocarbonyl thio – S-C(=S)- sert d'agent de transfert de chaîne réversible pour contrôler la polymérisation⁵.

C'est la méthode ATRP décrite brièvement ci-dessous que nous avons choisie d'utiliser pour synthétiser nos copolymères à blocs.

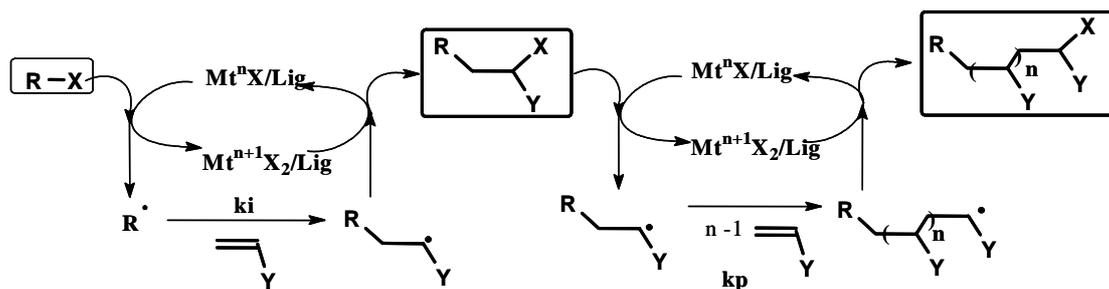


Schéma II-2 : Représentation du mécanisme de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome.

La méthode ATRP a été proposée simultanément par Matyjaszewski⁹ et par Sawamoto⁸ en 1995 ; c'est une extension de la réaction d'Addition Radicalaire par Transfert d'Atome (ATRA, connue également sous le nom de réaction de Kharash¹⁰). Le mécanisme réactionnel est fondé sur un équilibre d'oxydo-réduction et un complexe métallique à base d'un métal de transition chargé d'activer la liaison carbone-halogène d'un dérivé halogéné (ou pseudo-halogéné) RX (Schéma II-2). En captant l'atome d'halogène de l'halogénure d'alkyle RX, le complexe métallique Mt^nX/Lig s'oxyde en $Mt^{n+1}X_2/Lig$ et un radical R^\bullet est formé. Ce radical R^\bullet réagit avec le monomère M pour donner l'espèce active radicalaire RM^\bullet . Un nouvel échange d'halogène entre RM^\bullet et $Mt^{n+1}X_2/Lig$ crée l'espèce dormante RMX et régénère le complexe métallique sous sa forme réduite initiale, Mt^nX/Lig . La répétition de nouveaux cycles redox permet la croissance homogène des chaînes polymères. L'équilibre étant fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes, il est possible d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation. Les différents constituants, à savoir l'amorceur RX, le métal de transition, le ligand, le monomère, le solvant, les additifs, sont autant de paramètres qui peuvent influencer le contrôle de la polymérisation en ATRP. Matyjaszewski¹¹ et Sawamoto¹² ont publié dans deux revues sur ce sujet, incluant le rôle de chacun des « ingrédients » d'un système ATRP.

A-2 Polymérisation par ouverture de cycle des NCA.

Les polypeptides naturels ou synthétiques sont constitués de résidus R d' α -acides aminés qui sont les briques élémentaires de toute espèce vivante^{13, 14}. L'élaboration de polypeptides s'effectue par polymérisation des acides aminés correspondants en formant des liaisons amides entre les différentes unités : les liaisons peptidiques. En tant que polyamides, les polypeptides peuvent être étirés sous forme de fibres ou de films. Leurs utilisations comme modèles de protéines naturelles pour l'étude de différents processus biologiques (transferts d'électrons et d'ions à travers une membrane etc..) constituent cependant le principal intérêt de ces matériaux polymères. Tout comme les protéines naturelles, les polypeptides synthétiques peuvent s'organiser en structures secondaires : hélices, feuillettes ou plus simplement pelote statistique (Schéma II-3). Ils ont ainsi l'étonnante capacité d'adapter leurs propriétés physico-chimiques en transitant d'une structure secondaire à l'autre en réponse à différents stimuli (pH, température, force ionique...).

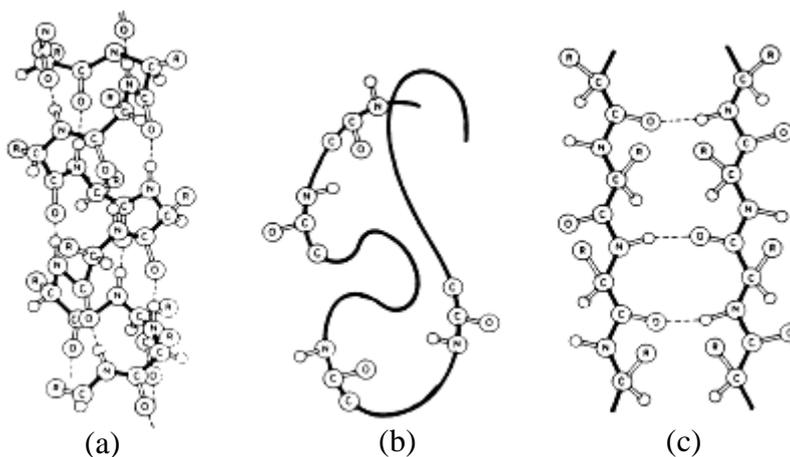


Schéma II-3 : Structures secondaires des polypeptides : (a) hélice α ; (b) pelote statistique ; (c) feuillet β .

Du fait des nombreuses réactions secondaires qui accompagnent les réactions menées à haute température (150-200°C), les techniques de synthèse des polypeptides à partir de la polycondensation¹⁵ des acides aminés sont peu efficaces et ne permettent pas l'élaboration de macromolécules de masse molaire élevée. Les acides aminés peuvent être également polymérisés par la « synthèse de Merrifield¹⁶ » en phase solide. Avec cette technique, l'enchaînement des acides aminés est très bien contrôlé, mais des polypeptides de faible degré de polymérisation avec des rendements finaux très faibles sont généralement obtenus. En revanche, une méthode de choix pour obtenir des polypeptides synthétiques de forte masse molaire consiste à polymériser par ouverture de cycle les N-CarboxyAnhydrides d' α -

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

aminoacides¹⁷ (NCA ou anhydrides de Leuchs) (Schéma II-4). Le panel des monomères NCAs disponibles est très large autorisant la préparation d'une grande diversité de polypeptides synthétiques^{13, 14, 18}.

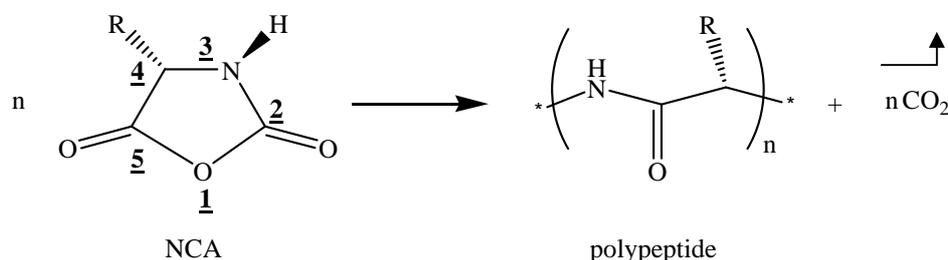


Schéma II-4 : Principe de la polymérisation des N-CarboxyAnhydrides (NCAs) ou Anhydrides de Leuchs.

Les NCAs peuvent être polymérisés aussi bien en masse qu'en solution. En masse, la polymérisation est généralement réalisée à haute température et donne des polypeptides de faible degré de polymérisation. A contrario, la polymérisation en solution peut être réalisée à faible température et peut être contrôlée : des polypeptides synthétiques de masses molaires élevées sont ainsi obtenus. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des solvants inertes et purs comme le dioxane, le DMF, le THF ou le dichlorométhane pour assurer la pérennité des centres actifs tout au long de la polymérisation. Bien qu'il existe plusieurs types de réactifs capables d'amorcer la polymérisation des NCAs (les nucléophiles protiques ou aprotiques, les bases^{13, 14}, les composés organométalliques¹⁹, etc...), nous ne traiterons dans ce qui suit que le cas des amines primaires, secondaires ou tertiaires, car ce sont ces amorceurs que nous avons utilisés pour notre étude. Le lecteur intéressé par la polymérisation des NCA pourra se référer aux quelques ouvrages parus sur le sujet^{13, 14}. Suivant le rapport nucléophilie/basicité des amines, trois mécanismes de croissances ont été décrit : le mécanisme « amine », le mécanisme « carbamate » et le mécanisme « monomère activé ».

A-2-1 Mécanisme « amine ».

Wessely²⁰ et Watson²¹ ont été les premiers à rapporter la polymérisation des NCAs amorcée par des amines primaires et secondaires suivant le mécanisme « amine » (Schéma II-5). Dans ce cas, les amines (1) utilisées possèdent un rapport nucléophilie/basicité élevé et l'amorçage s'effectue par attaque nucléophile directe sur le site C5 de l'hétérocycle (2). Après l'ouverture du cycle (3), une molécule de dioxyde de carbone est éliminée et un mono-adduit (4) est formé, porteur à son tour d'une fonction amine primaire capable de propager la polymérisation suivant le même mécanisme d'attaque nucléophile.

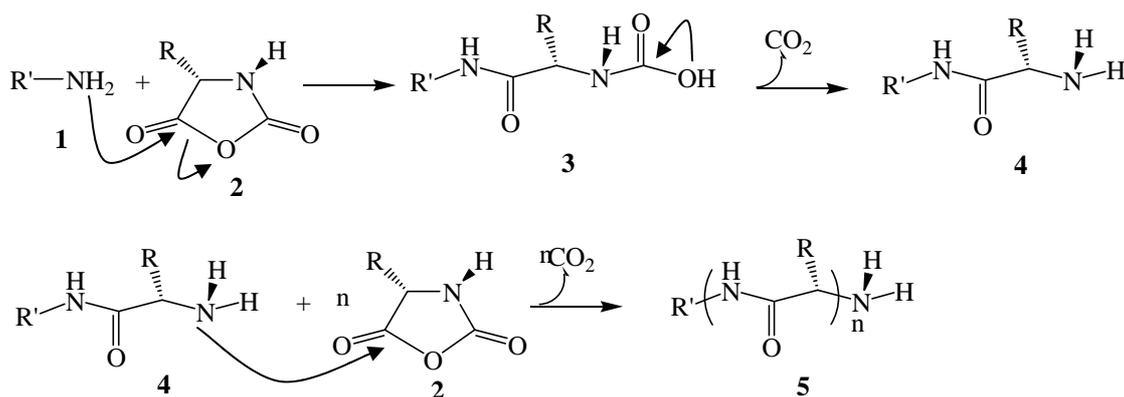


Schéma II-5 : Le mécanisme « amine », dans le cas d'un amorçage par une amine primaire.

Les amorceurs « aminés » sont ainsi incorporés dans la chaîne en croissance. Les amines primaires aliphatiques et les amines secondaires peu encombrées sont plus nucléophiles que la chaîne en croissance. En conséquence, la durée de l'amorçage est courte par rapport à celle de la propagation, ce qui confère à ce mécanisme de polymérisation un caractère « vivant » : le degré de polymérisation est directement corrélé au rapport $[M]_0/[A]_0$ et la distribution des masses molaires est étroite.

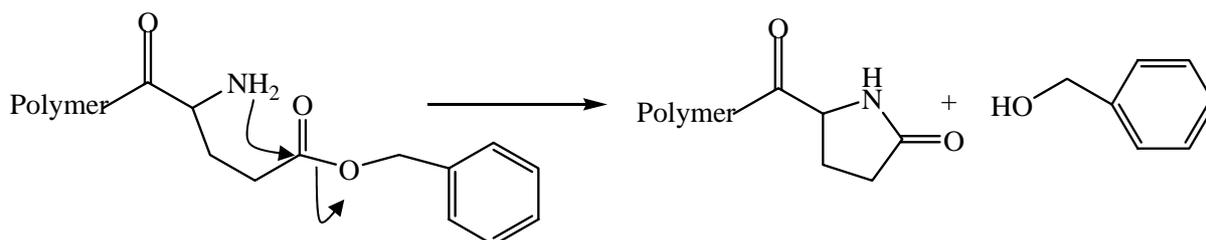


Schéma II-6 : Terminaison par cyclisation du bout de la chaîne peptidique.

Cependant, une réaction de terminaison intramoléculaire (cyclisation) peut intervenir, en particulier pour les polypeptides à base d'unités glutamate de benzyle (Schéma II-6). La fonction amine terminale vient réagir sur le carbonyle de la dernière unité monomère pour former un hétérocycle stable. Ce mode de terminaison peut être éradiqué en travaillant à une température suffisamment basse¹³ (température ambiante). Notons également que des travaux très récents ont permis d'améliorer les polymérisations des NCAs par le mécanisme « amine ». Schlaad et coll²² ont par exemple utilisé une amine primaire quarternisée par HCl pour amorcer la polymérisation du NCA Z-L-Lysine. L'équilibre entre l'ion ammonium quaternaire (espèce dormante) et l'amine primaire (espèce active) apporte un contrôle cinétique de la polymérisation et permet ainsi de synthétiser des polymères très bien définis ($I_p < 1,03$). De plus, la dissociation de l'ammonium quaternaire en amine primaire injecte un

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linaires et en étoile de type « mikto »

proton dans le milieu réactionnel et prévient ainsi le mécanisme parasite du « monomère activé » (décrit plus loin). Toutefois, Lutz et al.²³ ont montré que l'application de cette approche au monomère N-Carboxyanhydride de glutamate de benzyle (Glu Bz NCA) ne permet pas un bon contrôle de la polymérisation ($DP_{exp} \ll DP_{théo}$), malgré la bonne définition des polymères obtenus ($I_p < 1,05$). Dans une approche très différentes, Hadjichristidis et coll.²⁴ ont utilisé des techniques de vide très poussé, habituellement réservées à la polymérisation anionique, pour créer et maintenir des conditions de grande pureté, nécessaire à la polymérisation « vivante » des NCAs amorcées par des amines primaires. Avec cette méthode, des homopolypeptides ainsi que des copolypeptides linaires (diblocs, triblocs, etc...) et non linaires (étoiles) très bien définis ont pu être élaborés

A-2-2 Mécanisme « carbamate ».

Un autre mécanisme décrit dans la littérature, pour la polymérisation des NCAs amorcée par des amines primaires et secondaires, est le mécanisme « carbamate »²⁵. Dans ce cas, la polymérisation débute de la même manière que pour le mécanisme « amine ». Cependant, si l'amine de l'amorceur ou de la chaîne en croissance est suffisamment basique pour déprotoner l'acide carbamique intermédiaire (**3**), alors la décarboxylation est gênée voire empêchée et un produit intermédiaire (**3'**) est formé (Schéma II-7). Le carbamate nucléophile (**3'**) réagit avec un monomère NCA pour donner un anhydride (**6**) qui par décarboxylation forme une nouvelle liaison peptidique. Par la suite, l'addition de nouveaux monomères selon le même schéma permet de faire croître la chaîne polymère.

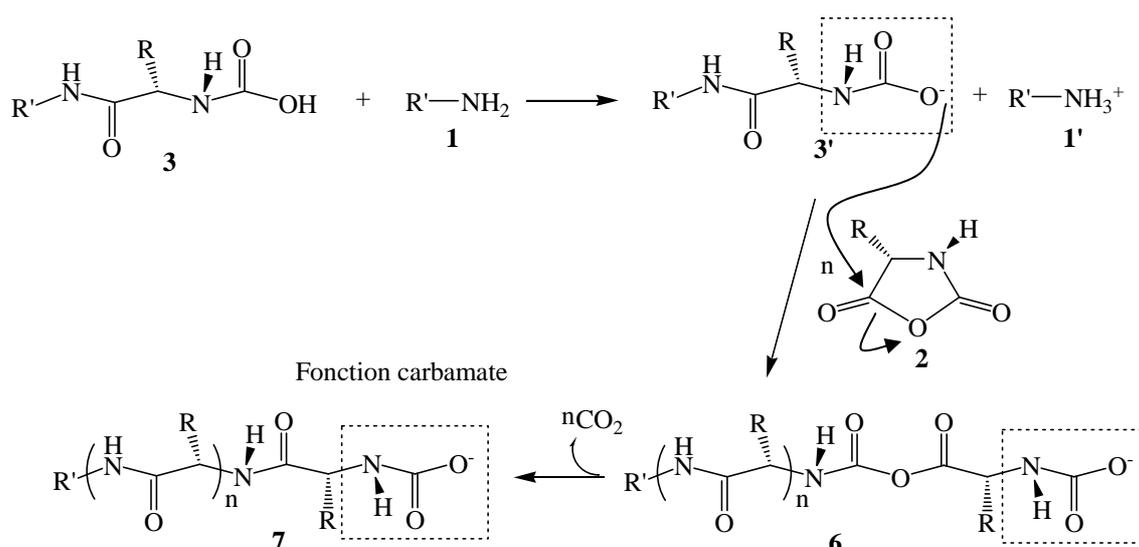


Schéma II-7 : Le mécanisme « carbamate », dans le cas d'un amorçage par une amine primaire.

A-2-3 Mécanisme au « monomère activé ».

Blout et Karlson²⁶ ont montré que la polymérisation des NCAs amorcée par des amines tertiaires conduit à des polypeptides dont les masses molaires sont plus élevées que celles atteintes avec d'autres amorceurs dans les mêmes conditions. Pour expliquer un tel comportement, Bamford²⁷ a par la suite introduit le mécanisme au « monomère activé » fondé sur la déprotonation du NCA par une espèce plus basique que le groupement NH du monomère. Ainsi, les amines à fort caractère basique telles que les amines tertiaires (**1**), peuvent attaquer l'azote N3 du cycle NCA en arrachant le proton. Le monomère anionique ainsi activé (**2'**) peut alors réagir avec une autre molécule monomère de NCA pour former un adduit dimère (**8**) (Schéma II-8).

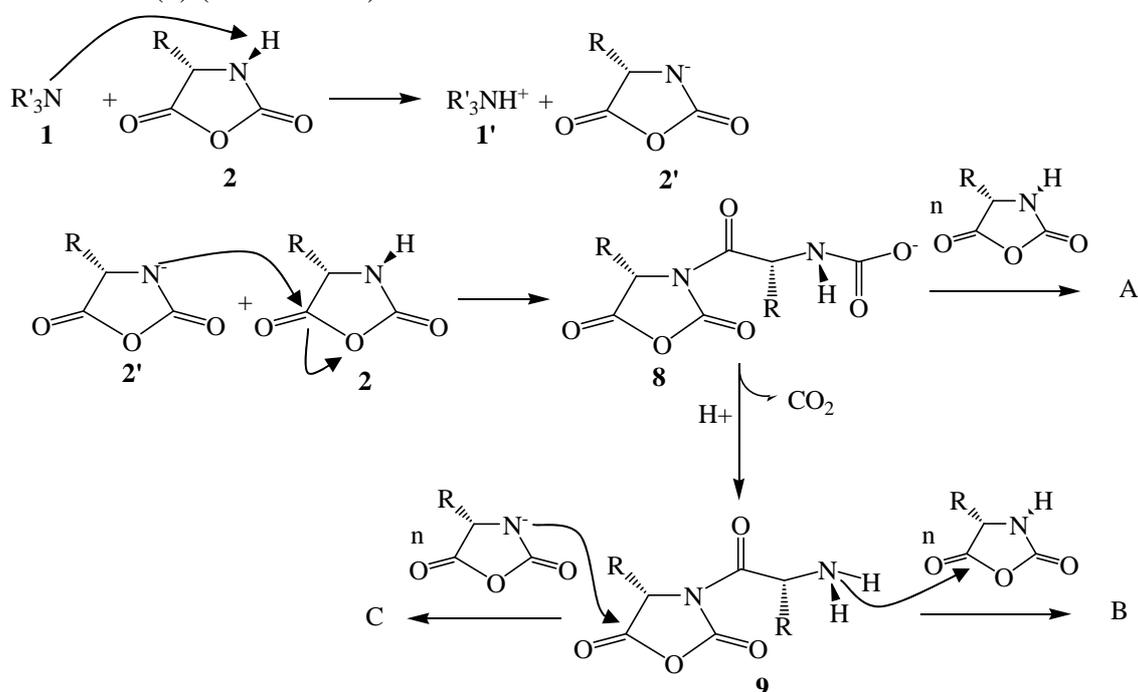


Schéma II-8 : Mécanisme au « monomère activé », dans le cas d'un amorçage par une amine tertiaire.

L'étape de propagation peut alors suivre trois voies différentes. Dans un premier cas, le groupe carbamate nucléophile (**8**) peut polymériser le NCA suivant le mécanisme « carbamate » décrit précédemment (voie **A**, schéma II-8). Ce même groupe carbamate (**8**) peut également subir une décarboxylation suivie d'une protonation pour donner un dimère comportant une fonction amine primaire (**9**) capable de réagir suivant le mécanisme « amine » (voie **B**). Finalement, un autre monomère activé peut venir attaquer l'hétérocycle du dimère (**9**) en C5 (voie **C**). Il a été prouvé que la voie **C** est la voie la plus rapide, notamment lorsque des bases fortes ou des amines encombrées stériquement sont utilisées¹³. Dans ce mécanisme

au « monomère activé », les amines tertiaires jouant le rôle d'amorceur ne sont pas incorporées dans la chaîne en croissance ; des polypeptides présentant de larges distributions de masses molaires sont généralement obtenus du fait des différentes réactions de propagation mises en jeu.

Le mécanisme « amine » correspond donc à la voie privilégiée pour un contrôle optimal de la polymérisation des NCAs par ouverture de cycle. Aussi, en fonctionnalisant l'extrémité d'un précurseur polymère par une (ou plusieurs) amine(s) primaire(s), il paraît envisageable de créer un (ou plusieurs) bloc(s) peptidique(s) et ainsi obtenir des copolymères linéaires et miktoarm « hybrides » (synthétique-polypeptide).

B\ Stratégies de synthèse des copolymères.

B-1 Copolymères PS-*b*-(PAA)_n [n=1, 2 et 3].

Dans cette partie, nous décrivons la synthèse de copolymères linéaires et d'étoiles miktoarm constitués d'un bloc hydrophobe polystyrène relié à un, deux ou trois blocs hydrophiles poly(acide acrylique). Pour ce faire, nous avons utilisé une stratégie multi-étapes développée auparavant au laboratoire, qui combine la méthode ATRP et la modification chimique de bouts de chaînes. Bien que les principes de cette méthode ait déjà été décrite¹, elle sera présentée en détail car des modifications notables ont été apportées de façon à élaborer des polymères avec la plus grande pureté chimique et présentant une structure bien définie. Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse du premier bloc à base de polystyrène. Nous poursuivrons avec sa fonctionnalisation, seconde étape, qui permet d'introduire les fonctions capables d'amorcer lors de la troisième étape, la polymérisation des s'acrylate de *tert*-butyle. Enfin, nous décrivons l'étape de déprotection des copolymères PS-*b*-(PtBA)_{n=1,2}, qui donne accès aux copolymères amphiphiles PS-*b*-PAA)_{n=1,2}.

B-1-1 Synthèse du bloc Polystyrène par ATRP.

La première étape consiste donc à synthétiser le bloc polystyrène porteur d'une fonction terminale bromo en ayant recours à la polymérisation radicalaire par transfert d'atome du styrène (Schéma II-9).

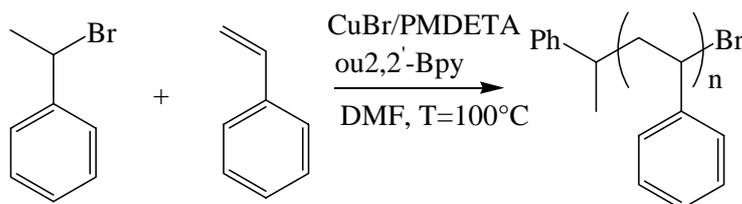


Schéma II-9 : Schéma réactionnel de la polymérisation du styrène par ATRP.

Quelques études ont montré qu'une perte du brome terminal des précurseurs peut intervenir pendant la polymérisation et/ou au cours des étapes de purifications²⁸⁻³⁰. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Les réactions de recombinaison entre radicaux en croissance, ce qui peut se manifester par l'apparition d'une traîne dans le domaine des fortes masses molaires.
- la formation d'insaturations par élimination de HBr au cours des processus de synthèse et de purification.

La préservation des groupements fonctionnels est pourtant cruciale dans notre démarche. Notre but a donc été d'optimiser les paramètres de la polymérisation afin d'obtenir le meilleur compromis : l'obtention d'une fonctionnalité élevée et la production d'échantillons homogènes. Pour cela, différents essais de polymérisation ont été effectués en variant la nature du ligand du cuivre ainsi que la concentration du milieu réactionnel (Tableau II-1).

Essai	Ligand	$[M_0]/[A_0]$	T (°C)	Solvant	Temps (min)	$M_{n, CES}$ (g.mol ⁻¹)(a)	$M_{n, RMN}$ (g.mol ⁻¹)(b)	I_p	F (b)
1	PMDETA	40	100	-	20	2370	2680	1,28	0,69
2	Bipy	40	100	-	120	2680	2680	1,43	0,98
3	Bipy	40	100	DMF	120	2300	2370	1,13	0,89

(a) Déterminées par CES (THF, 1ml/min, étalonnage PS standards). (b) Déterminées par RMN ¹H dans le CDCl₃.

Tableau II-1 : Optimisation des conditions de synthèse du bloc polystyrène par ATRP.

Toutes les polymérisations ont été effectuées à 100°C, avec un rapport monomère sur amorceur ($[M]_0/[A]_0$) constant et égal à 40, en utilisant le bromure de 1-phényl éthyle (PEBr) comme amorceur. Les temps de réaction ont été ajustés suivant le système catalytique utilisé pour obtenir un taux de conversion proche de 50%. La fonctionnalité (notée F) est déterminée par spectroscopie de RMN ¹H, en comparant l'intensité du pic à 1,1 ppm correspondant aux trois protons (a) du groupement méthyle de l'amorceur et l'intensité du pic à 4,5 ppm correspondant au proton (f) proche du groupement terminal bromé(Figure II-1).

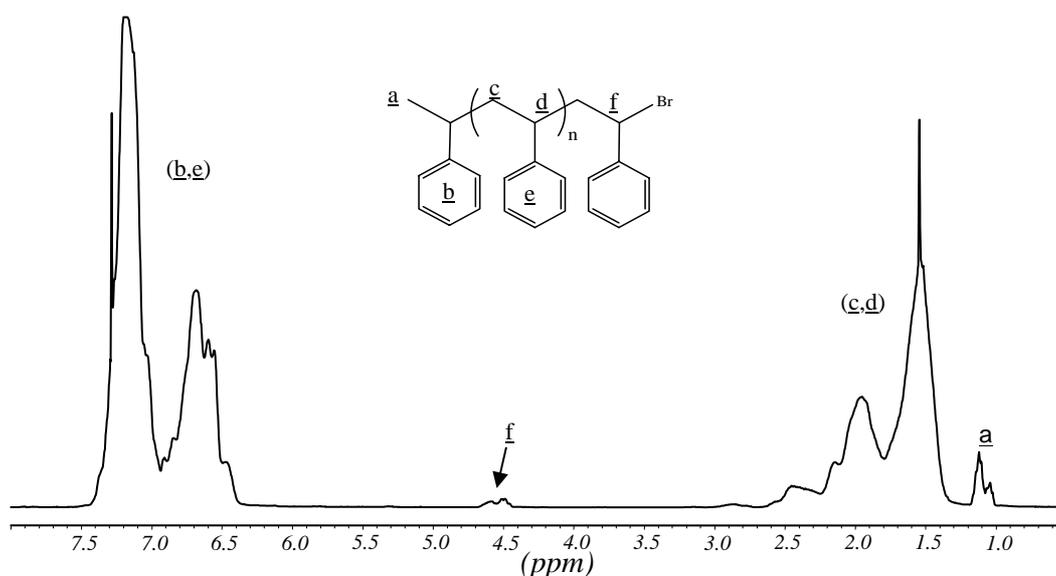


Figure II-1 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un polystyrène synthétisé par ATRP.

L'indice de polymolécularité (I_p) est déterminé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) dans le THF (Figure II-2). L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau II-1.

Le premier essai, réalisé avec le système catalytique CuBr/PMDETA (N,N,N',N'',N'' -pentaméthyl-diéthylène-triamine) conduit à un polymère relativement bien défini, mais possédant un taux de brome terminal relativement faible. En utilisant ensuite la 2,2'-bipyridyle (bipy) comme ligand à la place de la PMDETA on obtient un bloc polystyrène bien fonctionnalisé mais possédant une valeur de I_p plus élevée. Le moins bon contrôle observé avec la bipy s'explique par la faible solubilité du complexe dans le styrène.

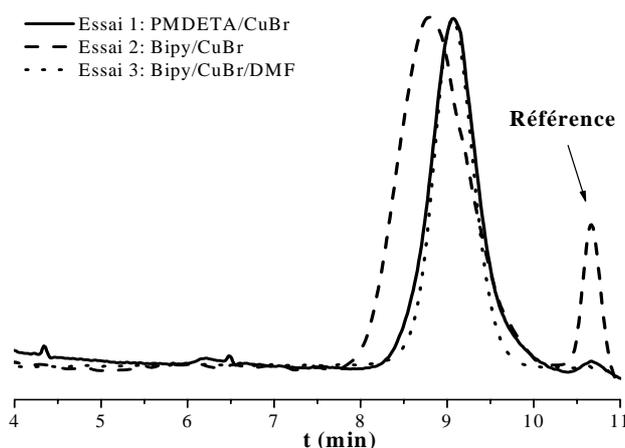


Figure II-2 : Chromatogrammes CES (détecteur RI) de polystyrènes synthétisés par ATRP.

En ajoutant du diméthyle formamide (DMF) au système CuBr/bipy , on peut nettement améliorer sa solubilité et ainsi favoriser les échanges dynamiques entre formes dormantes et

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

espèces actives. Dans ces conditions, on observe un bien meilleur contrôle de la polymérisation, avec une fonctionnalité proche de 90% ; Les conditions optimales de synthèse correspondent à celles du dernier essai.

Plusieurs précurseurs de polystyrène très bien définis ont par la suite été synthétisés en grande quantité, en utilisant ces conditions optimisées. Les caractéristiques des échantillons sont regroupées dans le Tableau II-2. On peut noter une très bonne concordance entre les masses molaires théoriques et les valeurs expérimentales, et une distribution des masses molaires étroites ($I_p < 1,15$) dénotant un bon contrôle de la polymérisation. De plus, l'analyse RMN ^1H a montré des taux de fonctionnalisation élevés ($F > 85\%$). Ce sont ces échantillons, qui ont été utilisés comme précurseurs pour la préparation des copolymères à blocs linéaires et en étoile à base de poly(acide acrylique), de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(acide glutamique).

Code	$[M_0]/[A_0]$	T (°C)	Solvant	Conv (%)	Temps (min)	$M_{n, \text{théo}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)(a)	$M_{n, \text{CES}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)(b)	$M_{n, \text{RMN}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)(c)	I_p (b)	F (c)
PS ₂₀	40	100	DMF	49	120	2200	2180	2270	1,15	0.84
PS ₂₁	40	100	DMF	52	120	2350	2300	2370	1,13	0.89
PS ₂₄	40	100	DMF	61	135	2730	2450	2680	1,08	0.86

(a) $M_{n, \text{théo}} = (\text{conversion} * [M]_0 / [A]_0 * M_{\text{styrène}}) + M_{\text{amorceur}}$ (b) Déterminées par CES (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standards). (c) Déterminées par RMN ^1H dans le CDCl_3 .

Tableau II-2 : Caractéristiques des précurseurs de polystyrène synthétisés par ATRP.

B-1-2 Fonctionnalisation.

Il s'agit ici d'obtenir des macroamorceurs à base de polystyrène capables d'amorcer la polymérisation par ATRP de deux ou trois branches de poly(acrylate de *tert*-butyle). L'objectif est donc d'introduire de façon spécifique à l'extrémité de la chaîne de PS, deux (ou trois) fonctions bromées. La fonctionnalisation des bouts de chaînes polymères obtenus par ATRP a largement été décrite dans la littérature³¹. Par exemple, Matyjaszewski et coll.³²⁻³⁴ sont parvenus à remplacer l'halogène terminale de polystyrène et de poly(acrylate de méthyle) par substitutions nucléophile et électrophile de manière à introduire, respectivement, des fonctions hydroxyle et azoture. Dans notre cas, deux étapes successives sont réalisées : une substitution nucléophile suivie d'une réaction d'estérification.

B-1-2-1 Substitution nucléophile.

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

Pour déplacer le brome terminal des précurseurs PS et le remplacer par deux ou trois fonctions hydroxyle, nous avons utilisé des agents de fonctionnalisations de type aminodiol (diéthanol amine) et aminotriol (tris(hydroxyméthyle) aminométhane) respectivement.

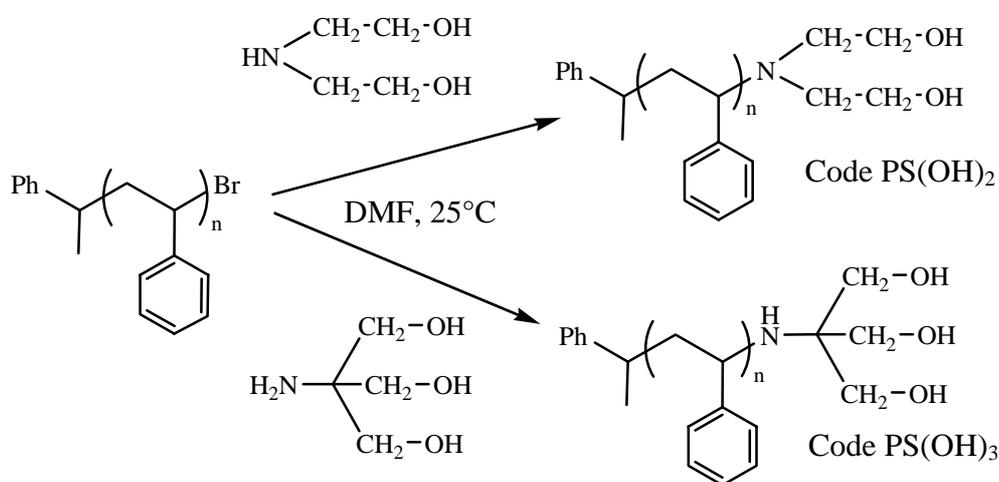


Schéma II-10 : Synthèse des précurseurs PS(OH)₂ et PS(OH)₃ par substitution nucléophile.

La procédure de fonctionnalisation (Schéma II-10) consiste à faire réagir en solution dans le DMF un excès (30 équivalents) de l'agent fonctionnalisant aux précurseurs de PS, à température ambiante, pendant 5 jours.

Des analyses par chromatographie sur couche mince (CCM) de silice ont révélé qu'en plus des PS(OH)₂ et PS(OH)₃ désirés, les produits bruts issus de cette étape contenaient également de faibles quantités de chaînes de PS non-fonctionnalisées. La présence de ces chaînes pourrait s'expliquer par une quantité non négligeable (environ 15%) de chaînes non-fonctionnelles. L'obtention des PS fonctionnalisés OH a nécessité une étape de purification par chromatographie sur colonne de silice. Les chaînes PS(OH)₂ et PS(OH)₃ plus polaires, ont pu être séparées des résidus apolaires PS(Br) avec des rendements proches de 75%. La pureté des produits a été confirmée par spectroscopies de RMN ¹H et MALDI-TOF. A titre d'illustration, le spectre de RMN ¹H d'un précurseur ω,ω'-bis(hydroxy)-PS (PS(OH)₂) (Figure II-3) montre la disparition complète du signal à 4,5 ppm correspondant au $\text{CH}(\text{ph})-\text{Br}$ du précurseur PS(Br) et l'apparition d'un nouveau signal à 3,4 ppm imputable aux protons CH_2-OH et $\text{CH}(\text{ph})-\text{N}$.

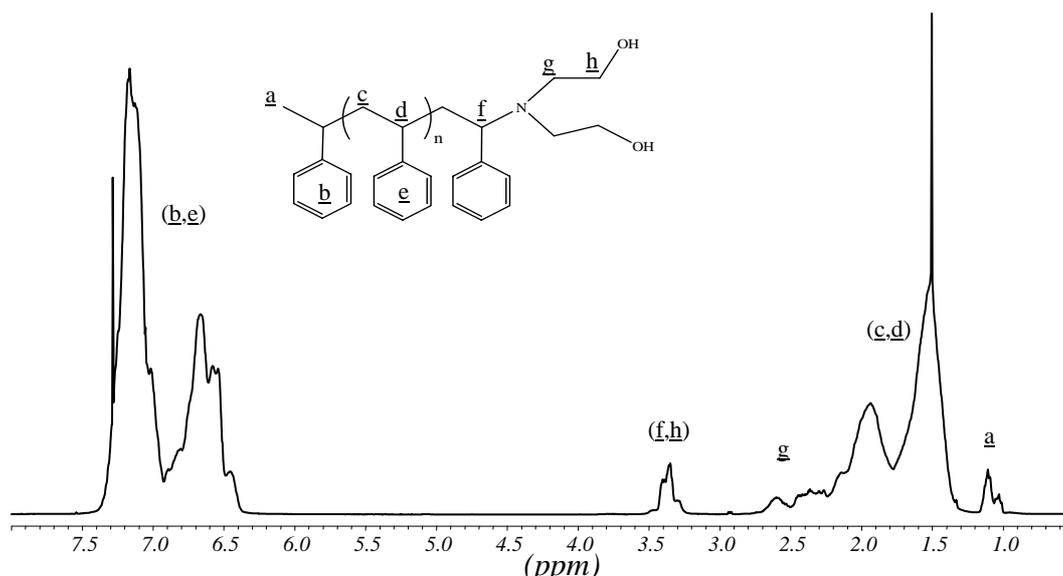


Figure II-3 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un précurseur ω,ω' -bis (hydroxy)-PS ($\text{PS}(\text{OH})_2$).

Le spectre de masse MALDI-TOF de ce composé ω,ω' -bis(hydroxy)-PS ($\text{PS}(\text{OH})_2$) (Figure II-4) révèle la présence d'une seule distribution avec un écart de masse entre deux pics consécutifs de $104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, correspondant bien à la masse molaire d'une unité monomère de styrène. De plus, les valeurs théoriques des masses molaires, en tenant compte des bouts de chaînes (groupement phényle éthyle de l'amorceur : $m/z=105,1591$, groupement diéthanol amine : $m/z=104$) coïncident parfaitement avec les valeurs expérimentales : $M_{\text{théo}}=105,1591+104,15*21+104+107,87(\text{Ag}^+)=2504,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{exp}}=2504,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

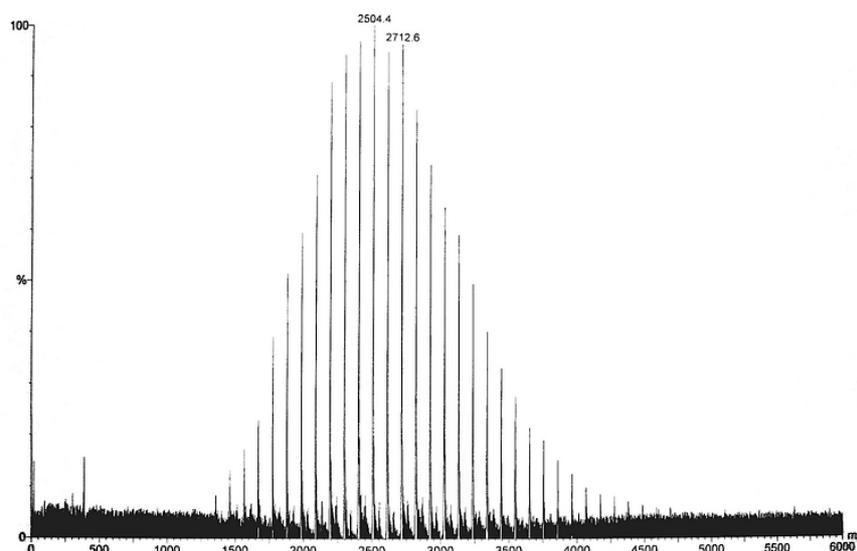


Figure II-4 : Spectre de masse MALDI-TOF (dithranol, Ag^+) d'un précurseur ω,ω' -bis (hydroxy)-PS ($\text{PS}(\text{OH})_2$) : $M_n=2400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p=1,13$.

B-1-2-2 Estérification.

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

La présence des fonctions hydroxyle à l'extrémité des composés $\text{PS}(\text{OH})_2$ et $\text{PS}(\text{OH})_3$ nous offre la possibilité d'introduire de manière spécifique des groupements bromo-esters capables de donner naissance aux blocs *PtBA* par la méthode ATRP. La modification chimique consiste à estérifier les fonctions hydroxyle (1 équivalent) avec le bromure de 2-bromoisobutyrate (5 équivalents) en solution dans le THF en présence de triéthyleamine (TEA) (5 équivalents) afin de piéger HBr formé au cours de la réaction (Schéma II-11).

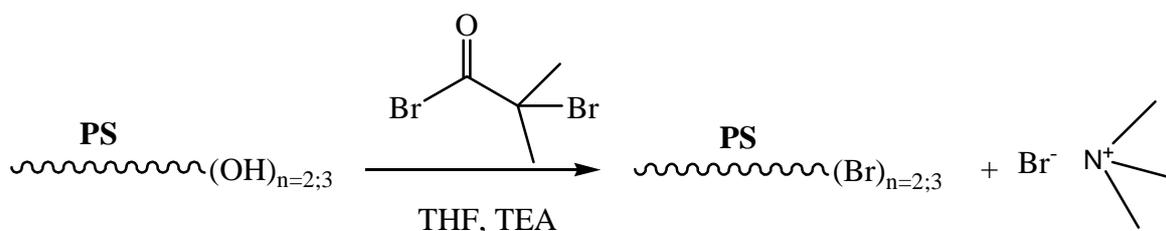


Schéma II-11 : Fonctionnalisation des chaînes de polystyrène par estérification.

Les polymères ainsi générés, notés $\text{PS}(\text{Br})_2$ et $\text{PS}(\text{Br})_3$ sont ensuite purifiés sur colonne de silice et précipités trois fois dans le méthanol de manière à éliminer tout résidu de bromure de 2-bromoisobutyrate. La disparition quantitative des fonctions hydroxyle est mise en évidence par spectroscopie de RMN ^1H . Le spectre de RMN ^1H d'un précurseur ω,ω' -bis(bromo)-PS ($\text{PS}(\text{Br})_2$) (Figure II-5) révèle, en effet, la disparition complète du signal à 3,4 ppm dû aux protons $\text{CH}_2\text{-OH}$ et l'apparition de deux nouveaux signaux relatifs à la résonance des protons $\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ à 3,8 ppm et des protons $\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ à 1,8 ppm.

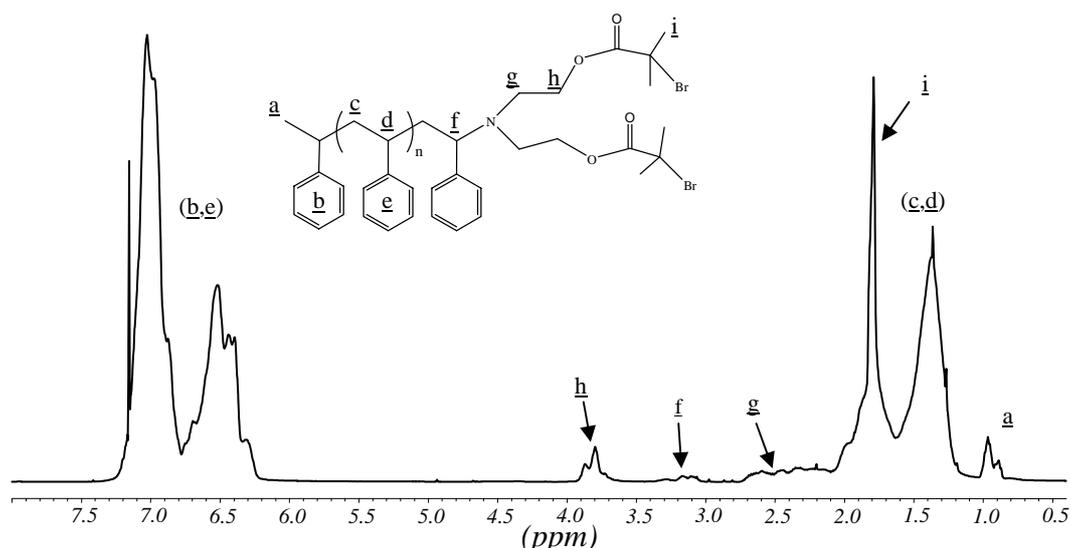


Figure II-5 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un précurseur ω,ω' -bis(bromo)-PS ($\text{PS}(\text{Br})_2$).

L'analyse des bouts de chaînes par spectroscopie de masse MALDI-TOF ne permet pas de rendre compte de l'efficacité de cette étape de fonctionnalisation. En effet, le processus

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

d'ionisation au cours de l'analyse MALDI-TOF induit l'élimination partielle de HBr conduisant à un mélange de composés de différente fonctionnalité. Par CES, nous avons vérifié que la chaîne de polystyrène n'est pas affectée par les deux étapes de fonctionnalisation. En effet, les chromatogrammes des produits PS(Br)₂ et PS(Br)₃ sont superposables à celui du précurseur PS(Br) (donnés non montrées).

Cette deuxième étape dans le processus global de synthèse des copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1,2,3}, nous a ainsi permis d'obtenir des chaînes de polystyrène porteuses d'une, deux, ou trois fonctions terminales bromées, nécessaires à l'amorçage de la polymérisation de l'acrylate de *tert*-butyle.

B-1-3 Formation du bloc *PtBA*.

La polymérisation directe de l'acide acrylique par ATRP n'est pas contrôlée en raison de la désactivation du complexe métallique par les fonctions carboxyliques³⁵. Pour obtenir des chaînes de poly(acide acrylique) (PAA) bien définies par ATRP, il faut d'abord polymériser l'acrylate de *tert*-butyle (*tBA*) et ensuite déprotéger les fonctions acides carboxyliques par traitement en milieu acide des chaînes de *PtBA*. Les précurseurs PS(Br), PS(Br)₂ et PS(Br)₃ précédemment synthétisés ont donc été utilisés comme macroamorceurs de la polymérisation de l'acrylate de *tert*-butyle, en présence du complexe CuBr/PMDETA. Les réactions ont été effectuées en présence de DMF (10% en volume par rapport au monomère) à 60°C ou à 100°C (Schéma II-12).

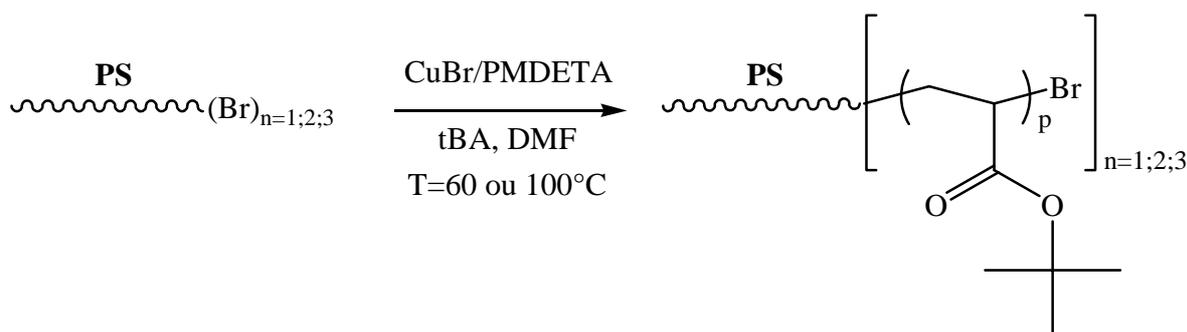


Schéma II-12 : Formation des blocs poly(acrylate de *tert*-butyle) par ATRP.

B-1-3-1 Copolymères linéaires PS-*b*-*PtBA*.

Cinq copolymères à blocs linéaires PS-*b*-*PtBA* ont été préparés à partir des précurseurs monofonctionnels PS(Br). Les conditions de polymérisation, ainsi que les caractéristiques structurales des copolymères sont résumées dans le Tableau II-3. Dans ces

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

conditions, des blocs *PtBA* de faible degré de polymérisation (DP) ont pu être synthétisés de façon contrôlée. Pour les DP plus élevés, la polymérisation a été réalisée en masse à 100°C.

Composition	$M_{n, PS}$ (g.mol ⁻¹)	$[M]_0/[A]_0$	T (°C)	Solvant	Conv (%)	Temps (min)	$M_{n, (a)}$	$M_{n, (b)}$	$I_p^{(c)}$	ϕ_{PtBA} % mol
							PtBA, théo	PtBA, exp		
PS ₂₁ - <i>b</i> -PtBA ₂₆	2370	180	60	DMF	11	25	2550	3330	1,12	58
PS ₂₁ - <i>b</i> -PtBA ₇₇	2370	180	60	DMF	37	85	8520	9850	1,25	80
PS ₂₀ - <i>b</i> -PtBA ₁₀₄	2260	180	60	DMF	50	110	11520	13300	1,18	85
PS ₂₁ - <i>b</i> -PtBA ₁₂₈	2370	180	60	DMF	65	150	15000	16300	1,25	87
PS ₂₀ - <i>b</i> -PtBA ₂₀₆	2260	365	100	-	54	75	25230	26370	1,18	92

(a) $M_{n, théo} = (\text{conversion} * [M]_0 / [A]_0 * M_{\text{styrène}}) + M_{\text{amorçeur}}$ (b) Déterminées après purification, par RMN ¹H dans le CDCl₃. (c) Déterminées par CES (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standards).

Tableau II-3 : Caractéristiques des copolymères linéaires PS-*b*-PtBA synthétisés par ATRP.

Les chromatogrammes obtenus par CES détection RI (Figure II-6.a) indiquent un déplacement du pic du précurseur PS(Br) vers le domaine des masses molaires élevées, témoignant de la participation du macroamorceur PS(Br) à la croissance des blocs *PtBA*. Nous pouvons également noter que les chromatogrammes ne présentent pas d'épaulement aux plus faibles volumes d'éluion, traduisant l'absence apparemment de réaction de couplage intermoléculaire irréversible. Cependant, la détection UV (Figure II-6.b) dont le signal provient essentiellement du PS, révèle la présence non négligeable de macroamorceur résiduel (10%), attribuable aux chaînes de PS non fonctionnalisées. Les échantillons PS-*b*-PtBA ont néanmoins pu être purifiés par chromatographie sur colonne de silice, comme le montre le chromatogramme (Figure II-6.b).

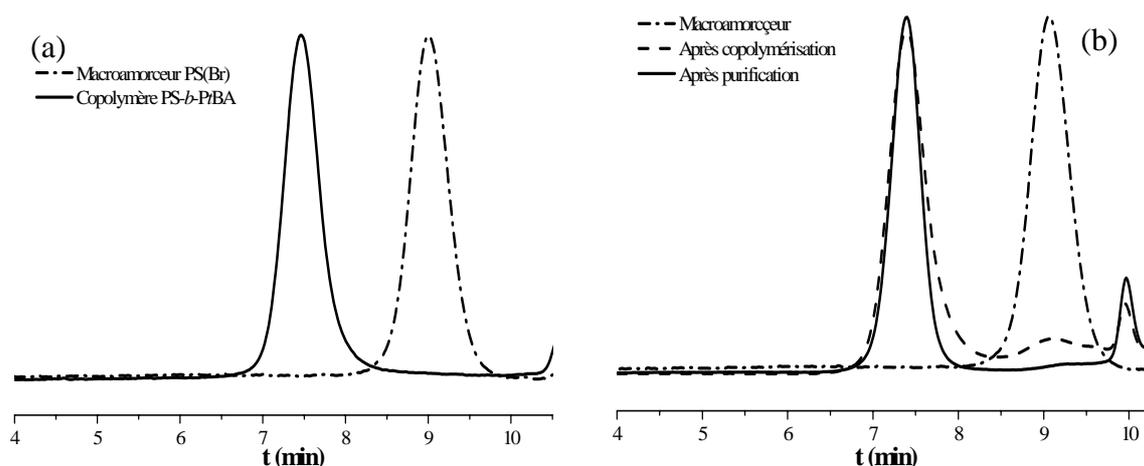


Figure II-6 : Chromatogrammes CES (détecteur RI(a) et UV(b)) d'un copolymère PS-*b*-PtBA avant et après purification : $M_n=26370$ g.mol⁻¹, $I_p=1,18$.

Après purification, la présence du second bloc *PtBA* est également confirmée par RMN ¹H (Figure II-7), à travers l'apparition des signaux à 2,2 et 1,4 ppm représentant,

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

respectivement, les protons $CHCOOtBu$ et les protons $COOC(CH_3)_3$. Les masses molaires des blocs $PtBA$ ont aussi été déterminées par RMN 1H , à partir de la composition du copolymère à blocs, connaissant la masse molaire du bloc précurseur de PS. En effet, le rapport d'intégration des pics à 7 ppm (correspondant aux protons phényle du PS et de l'amorceur) et des pics entre 1 et 3 ppm (correspondant aux protons vinyliques du PS et du $PtBA$ et à ceux de l'amorceur) permet de calculer le degré de polymérisation de chaque bloc par la relation suivante : $I_{7ppm}/I_{1-3ppm}=(5n - 5)/(3n + 12p - 3)$ où n et p représentent respectivement le DP du PS et du $PtBA$.

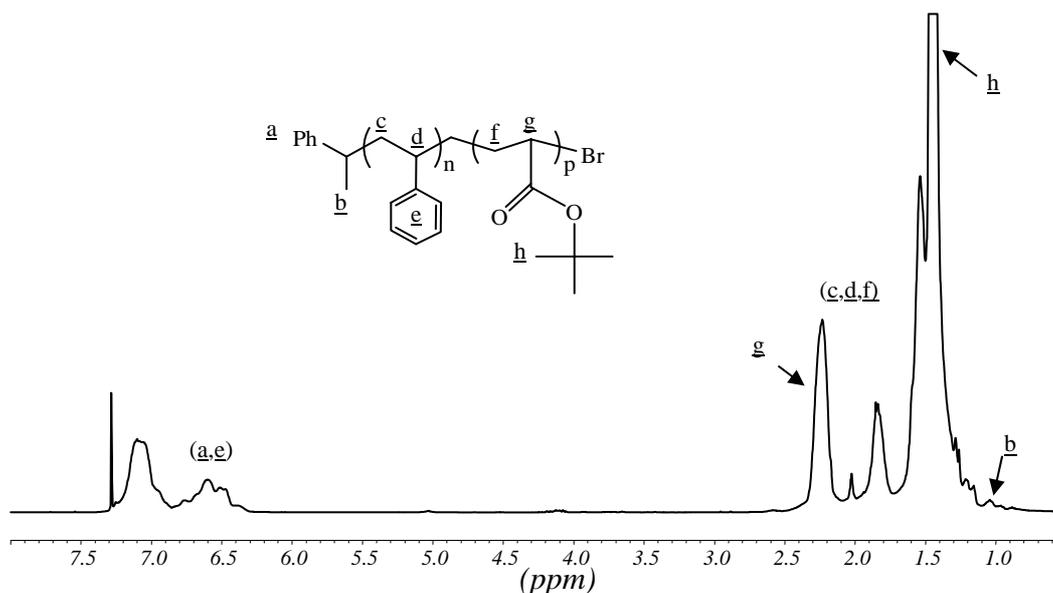


Figure II-7 : Spectre RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) d'un copolymère à blocs PS-*b*- $PtBA$.

La Figure II-8.a montre une évolution linéaire des masses molaires moyennes en fonction de la conversion du monomère, permettant de conclure que les réactions de terminaison sont négligeables dans les conditions utilisées. Les masses molaires expérimentales sont toutefois supérieures aux valeurs théoriques, semblant étayer l'hypothèse d'un amorçage partiel des précurseurs PS(Br). La Figure II-8.b représentant la variation de $\ln [M]_0/[M]_t$, exprimée sous la forme $\ln (1/(1-Conv))$ (puisque $[M]_t=[M]_0-[M]_0*Conv$), en fonction du temps montre une linéarité indiquant une concentration constante en centres actifs tout au long de la polymérisation (en faisant l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en monomère). Les échantillons polymères obtenus présentent également des distributions de masses molaires relativement étroites ($I_p < 1,25$). L'ensemble de ces résultats permet de conclure à un assez bon contrôle de la polymérisation de l'acrylate de *tert*-butyle par les précurseurs PS(Br).

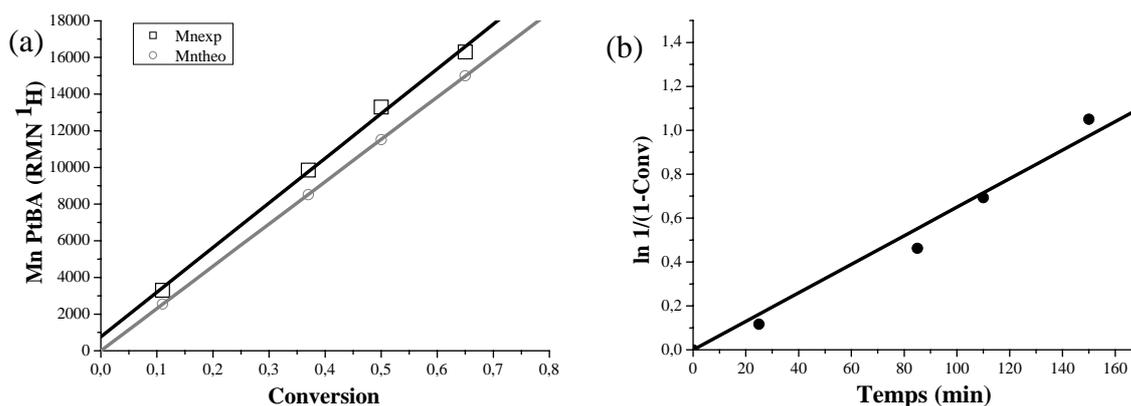


Figure II-8 : (a) Suivi des masses molaires des blocs PtBA en fonction de la conversion, (b) Consommation du monomère en fonction du temps ($[M]_0/[A]_0=180$, $T=60^\circ\text{C}$, $[\text{DMF}]=10\%$ (v/v))

B-1-3-2 Copolymères miktoarms PS-*b*-(PtBA)₂.

Les conditions expérimentales établies dans le paragraphe précédent pour la synthèse des copolymères linéaires PS-*b*-PtBA ont été appliquées aux macroamorceurs PS(Br)₂, de manière à élaborer une série de copolymères miktoarms PS-*b*-(PtBA)₂. Les conditions de polymérisation ainsi que les caractéristiques structurales des copolymères obtenus sont présentées dans le Tableau II-4. Pour obtenir des compositions analogues entre les copolymères linéaires et les étoiles miktoarms, les temps de réactions ont été en moyenne divisés par deux. Les branches PtBA des copolymères miktoarms sont ainsi deux fois plus courtes que celles des homologues linéaires.

Composition	$M_{n, \text{PS}}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$[M]_0/[A]_0$	T ($^\circ\text{C}$)	Solvant	Conv (%)	Temps (min)	$M_{n, \text{PtBA, théo}}^{(a)}$	$M_{n, \text{PtBA, exp}}^{(b)}$	$I_p^{(c)}$	ϕ_{PtBA} % mol
PS ₂₁ - <i>b</i> -(PtBA ₁₃) ₂	2690	180	60	DMF	10	12	2300	3460	1,13	56
PS ₂₀ - <i>b</i> -(PtBA ₄₀) ₂	2590	180	60	DMF	37	45	8520	10400	1,17	80
PS ₂₀ - <i>b</i> -(PtBA ₅₃) ₂	2590	180	60	DMF	56	55	12900	13700	1,17	84
PS ₂₁ - <i>b</i> -(PtBA ₆₂) ₂	2690	180	60	DMF	61	80	14050	16000	1,16	86
PS ₂₀ - <i>b</i> -(PtBA ₉₉) ₂	2590	365	60	-	54	115	25200	25470	1,18	91

(a) $M_{n, \text{théo}} = (\text{conversion} * [M]_0 / [A]_0 * M_{\text{styrène}}) + M_{\text{amorceur}}$ (b) Déterminées après purification, par RMN ¹H dans le CDCl₃. (c) Déterminées par CES après purification (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standards).

Tableau II-4 : Caractéristiques des copolymères miktoarms PS-*b*-(PtBA)₂ synthétisés par ATRP.

La détection RI en CES, montre la disparition complète du pic du macroamorceur PS(Br)₂ et l'apparition aux faibles temps d'élution d'un nouveau pic correspondant aux étoiles miktoarms (Figure II-9.a). Néanmoins, la détection UV, révèle là encore, la présence de précurseurs PS(Br)₂ résiduels en quantité non négligeable (Figure II-9.b).

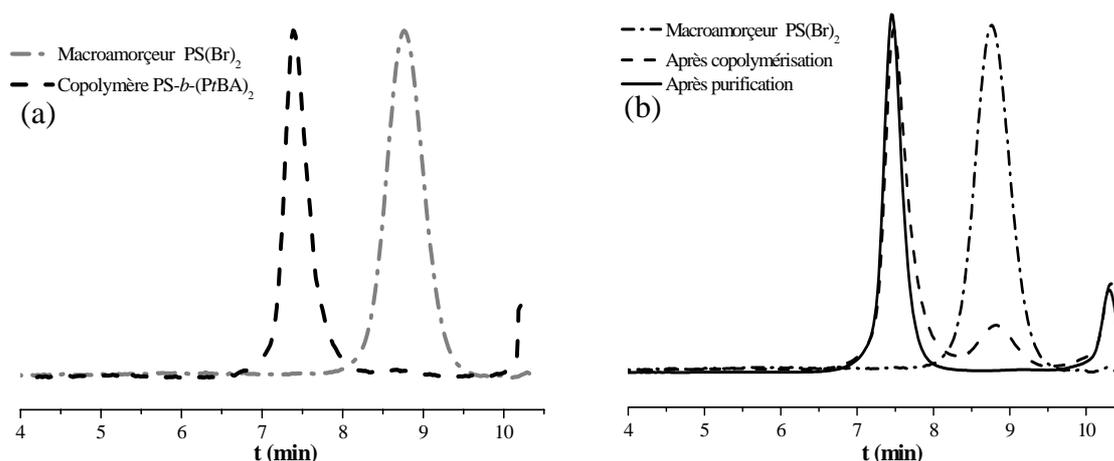


Figure II-9 : Chromatogrammes CES (détecteur RI (a) et UV(b)) d'un copolymère PS-*b*-(PtBA)₂ avant et après purification : $M_n=25470 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p=1,18$.

En utilisant la polarité intrinsèque des blocs PtBA, les étoiles miktoarm ont été séparées des résidus de macroamorceurs apolaires (voir Figure II-9.b) par chromatographie sur colonne de silice, avec pour éluant un mélange toluène/heptane (70/30). Les indices de polymolécularité obtenus après purification sont relativement faibles ($I_p < 1,18$) et attestent de la bonne définition des copolymères.

Les résultats expérimentaux du Tableau II-4 nous permettent de tracer l'évolution des masses molaires des blocs PtBA en fonction de la conversion du monomère, ainsi que l'évolution de la consommation du monomère en fonction du temps (Figure II-10). La linéarité des deux courbes témoigne du caractère contrôlé de la polymérisation dans les conditions utilisées. Nous pouvons à nouveau noter que les masses molaires expérimentales sont légèrement supérieures aux masses visées, probablement en raison d'un amorçage non quantitatif des macroamorceurs PS(Br)₂.

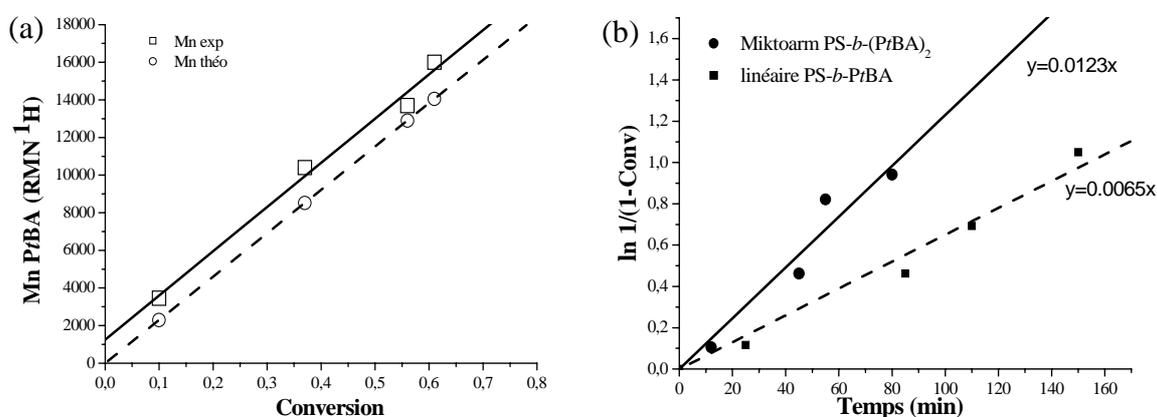


Figure II-10 : (a) Suivi des masses molaires des blocs PtBA en fonction de la conversion, (b) Consommation du monomère en fonction du temps ($[M]_0/[A]_0=180$, $T=60^\circ\text{C}$, $[\text{DMF}]=10\% \text{ (v/v)}$).

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

Si on compare les courbes de la consommation du monomère en fonction du temps dans les cas des macroamorceurs PS(Br) et PS(Br)₂ (Figure II-10.b), on constate des comportements différents. Le rapport des pentes étant égal à 1,9, cela signifie que durant la formation des étoiles miktoarm, la consommation du monomère est quasiment deux fois plus rapide que dans le cas de la formation des copolymères linéaires, pour des concentrations en précurseur identique. Ceci démontre l'efficacité des deux sites d'amorçage des précurseurs PS(Br)₂. Un autre moyen de vérifier la fonctionnalité des étoiles miktoarm consiste à cliver les liens esters reliant les branches de PtBA au bloc PS. Il est important de noter que les groupements *tert*-butyle latéraux des blocs PtBA peuvent eux-mêmes être sujets à hydrolyse. La méthode du clivage a donc été appliquée en supposant la réaction sélective (Schéma II-13), dans un mélange THF/KOH, à reflux, sur une durée suffisamment courte pour préserver les fonctions tertio-butyle.

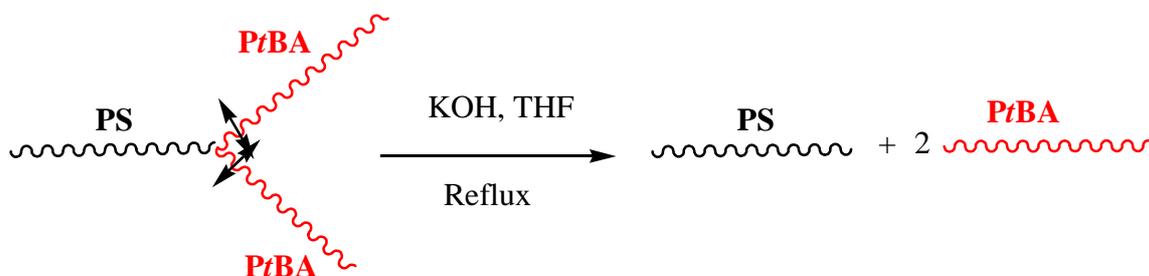


Schéma II-13 : Séparation des branches d'une étoile miktoarm PS-*b*-(PtBA)₂ par hydrolyse basique.

Le milieu réactionnel brut est directement injecté en CES de manière à conserver et à analyser toutes les espèces présentes après la réaction. Les chromatogrammes obtenus avant et après hydrolyse (Figure II-11) montrent la disparition du pic de l'étoile miktoarm PS-*b*-(PtBA)₂ et l'apparition de deux nouveaux massifs : le premier aux faibles masses molaires correspondant au macroamorceur PS(Br)₂, le deuxième, intercalé entre les pics de l'étoile miktoarm et du précurseur correspondant aux branches clivées de PtBA. La fonctionnalité de l'étoile est alors obtenue en appliquant la formule suivante :

$$F = [\text{Mn}(\text{miktoarm}) - \text{Mn}(\text{précurseur})] / \text{Mn}(\text{PtBA})$$

$$F = [19300 - 2100] / 8400 = 2,05$$

La valeur de F proche de 2 est une nouvelle preuve que les deux fonctions bromo esters du macroamorceur sont bien impliquées de manière identique dans le processus d'amorçage.

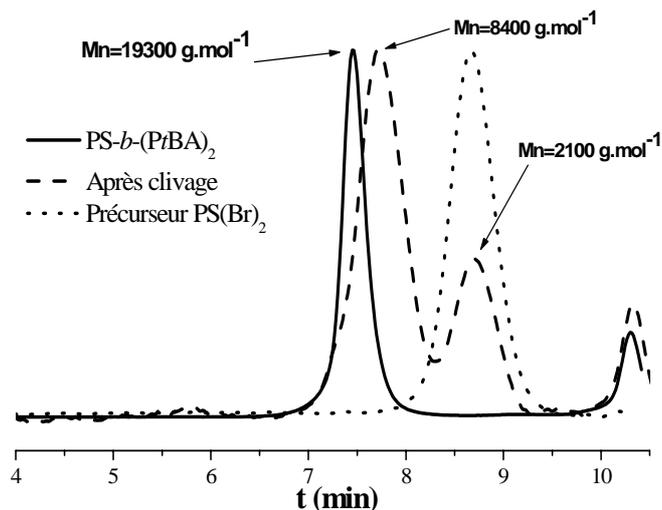


Figure II-11 : Chromatogrammes CES (détecteur RI) d'un copolymère $PS-b-(PtBA)_2$ après hydrolyse basique des branches : $M_n = 19300 \text{ g.mol}^{-1}$, $I_p = 1,18$.

Ainsi, avons-nous été capables de préparer toute une série d'étoiles miktoarm $PS-b-(PtBA)_2$ très bien définies, constituées d'un bloc de polystyrène et de deux blocs de poly(acrylate de *tert*-butyle) de fractions massiques variables (entre 56% et 91% massique de *PtBA*)

B-1-3-3 Copolymères miktoarms $PS-b-(PtBA)_3$.

La stratégie précédente a été utilisée pour faire croître trois branches de poly(acrylate de *tert*-butyle) à partir des précurseurs $PS(Br)_3$. Cependant, la caractérisation par CES des échantillons après polymérisation a révélé un amorçage partiel, puisqu'on observe 90% de macroamorceur résiduel (Figure II-12). Malgré plusieurs essais, en modifiant les conditions de polymérisation (température, solvant, etc...), aucune amélioration notable n'a été observée.

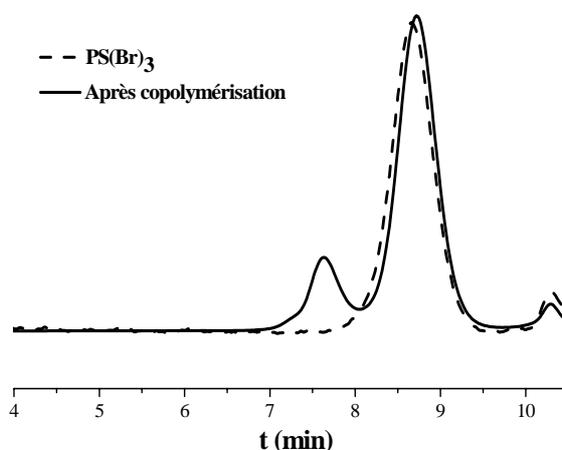


Figure II-12 : Chromatogrammes CES (détecteur RI) obtenus après copolymérisation d'une étoile miktoarm $PS-b-(PtBA)_3$ amorcée par un précurseur $PS(Br)_3$.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cet amorçage partiel :

- Une congestion stérique accrue autour des sites d'amorçage, due à une distance trop faible entre les fonctions bromo esters.
- Un phénomène d'agrégation intermoléculaire (liaisons hydrogènes) des extrémités fonctionnelles, rendant les sites d'amorçages indisponibles.

La résolution de ce problème nécessite en soi une étude chimique complète que nous n'avons pas souhaitée entreprendre dans le cadre de ce travail. Nous avons donc poursuivi cette étude par la transformation chimique des copolymères à blocs PS-*b*-(PtBA)_{n=1,2} pour obtenir les copolymères amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1,2} désirés.

B-1-4 Déprotection.

Cette étape de déprotection consiste à libérer les fonctions acides carboxyliques, par hydrolyse acide des fonctions esters des groupements tertio-butyle. Les copolymères sont solubilisés dans le dichlorométhane, puis cinq équivalents d'acide trifluoroacétique (TFA) par unité acrylate de *tert*-butyle sont ajoutés (Schéma II-14). Le poly(acide acrylique) étant insoluble dans le dichlorométhane, les copolymères précipitent progressivement dans le milieu réactionnel.

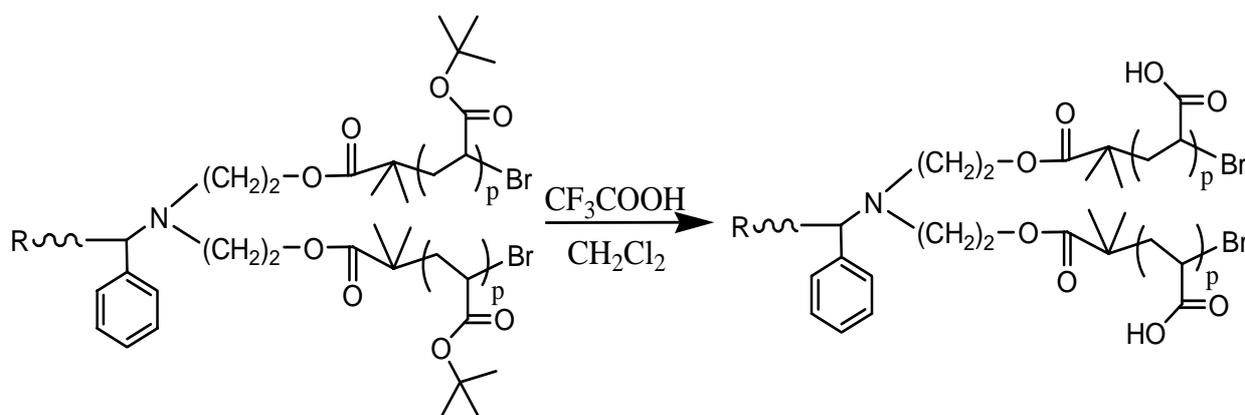


Schéma II-14 : Déprotection acide des blocs PtBA : Synthèse des copolymères PS-*b*-(PAA)₂.

La réaction d'hydrolyse est suivie par RMN ¹H et infrarouge. Un exemple de superposition de spectres RMN ¹H des produits avant et après acidolyse est montré Figure II-13.a. La disparition du signal à 1,4 ppm correspondant à la résonance des protons des groupes *tert*-butyles indique que la transformation des fonctions esters en fonctions acides carboxyliques est quantitative.

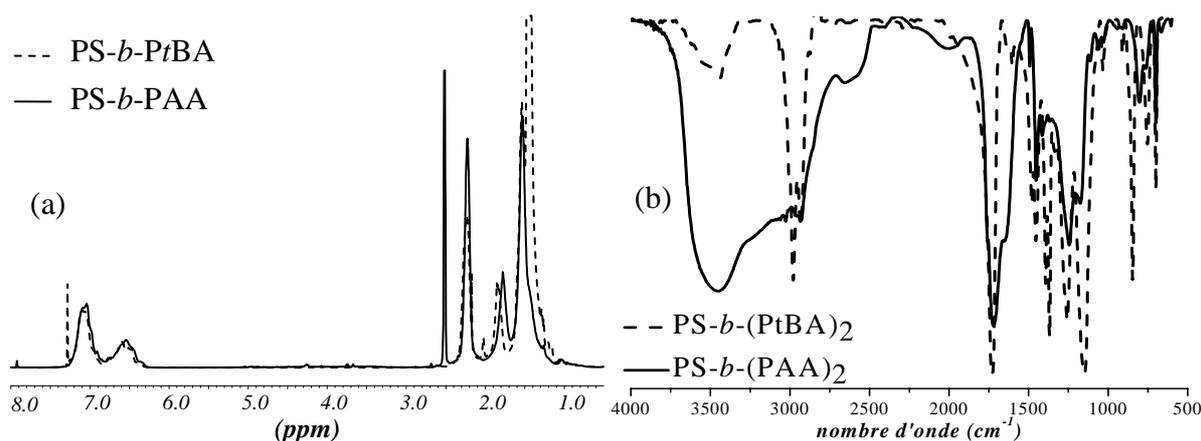


Figure II-13 : Spectres RMN ^1H (a) et infrarouge (b) avant et après déprotection.

Ces fonctions acides sont de plus très nettement détectées sur le spectre infrarouge après hydrolyse (Figure II-13.b), avec l'apparition d'une bande large d'absorption entre 2500 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , un dédoublement de la bande à 1730 cm^{-1} du groupement C=O en deux bandes à 1738 et 1710 cm^{-1} et la disparition de la bande à 1150 cm^{-1} due aux liaisons C-O de l'ester.

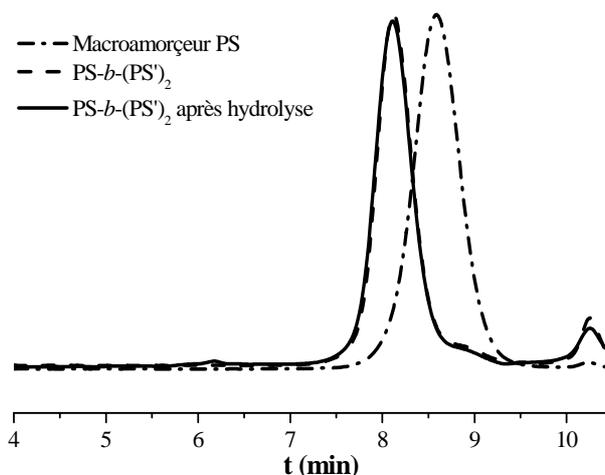


Figure II-14 : Chromatogrammes CES (détecteur RI) avant et après hydrolyse acide d'une étoile miktoarm PS-*b*-(PS')₂.

Après cette modification chimique, il s'agissait de s'assurer de la pérennité des liaisons esters reliant les branches de poly(acide acrylique) au bloc de polystyrène. Le caractère amphiphile des composés PS-*b*-(PAA)_{n=1;2} rendait difficile leur caractérisation par les techniques chromatographiques. Afin de vérifier la résistance de ces fonctions esters, une étoile miktoarm asymétrique PS-*b*-(PS')₂ a été synthétisée par ATRP à partir du macroamorceur PS(Br)₂. Une telle étoile a ensuite été soumise aux mêmes conditions d'hydrolyse acide décrites précédemment. Les chromatogrammes CES (Figure II-14) avant et

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

après hydrolyse sont parfaitement superposables, ce qui témoigne de la sélectivité de la méthode de déprotection.

Finalement, en suivant le protocole d'hydrolyse présenté ci-dessus et à partir des copolymères PS-*b*-(PtBA)_{n=1,2} synthétisés précédemment, nous avons su préparer, en accord avec nos objectifs, différentes étoiles miktoarm amphiphiles PS-*b*-(PAA)₂ ainsi que les copolymères linéaires correspondants. Toutes les caractéristiques de ces composés sont regroupées dans le Tableau II-5

	Composition	M _{n, PS} (g.mol ⁻¹)	DP _{PS}	M _{n, PAA} ^(a)	DP _{PAA}	Ip ^(b)	φ _{PAA} % vol ^(c)
Linéaires	PS ₂₁ - <i>b</i> -PAA ₂₆	2370	21	1870	26	1,12	36
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PAA ₇₇	2370	21	5540	77	1,25	63
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₁₀₄	2260	20	7490	104	1,18	70
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PAA ₁₂₈	2370	21	9220	128	1,25	74
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₂₀₆	2260	20	14800	206	1,18	82
Miktoarms	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PAA ₁₃) ₂	2370	21	1940	27	1,13	37
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₄₀) ₂	2260	20	5830	81	1,17	65
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₅₃) ₂	2260	20	7700	107	1,17	71
	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PAA ₆₂) ₂	2370	21	9000	125	1,16	73
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₉₉) ₂	2260	20	14300	199	1,18	82

(a) Déterminées avant déprotection, par RMN ¹H dans le CDCl₃. (b) Déterminés avant déprotection par CES (THF, 1 mL/min, étalonnage PS standards). (c) Calculées en utilisant les densités du polystyrène : d=1,05 g.cm⁻³ et du poly(acide acrylique) : d=1,47 g.cm⁻³.

Tableau II-5 : Caractéristiques des copolymères linéaires PS-*b*-PAA et miktoarms PS-*b*-(PAA)₂.

B-2 Copolymères PS-*b*-(PGA)_n n=1, 2.

Dans cette partie, nous décrivons la synthèse des copolymères hybrides (synthétique-peptidique) PS-*b*-(PGA)_{n=1,2}. La stratégie que nous avons utilisée est similaire à la précédente, à savoir qu'il s'agit, dans un premier temps de fonctionnaliser un précurseur polystyrène synthétisé par ATRP pour préparer un macroamorceur de la polymérisation du glutamate de benzyle. La modification chimique des blocs PBLG par acidolyse donne ensuite accès aux copolymères amphiphiles PS-*b*-(PGA)_{n=1,2}. Très récemment ces deux méthodes ATRP et polymérisation par ouverture de cycle de NCA ont été combinées par Deming et coll.³⁶ ainsi que Chaikof et coll.³⁷, pour synthétiser des copolymères linéaires de type « rod-coil ».

B-2-1 Fonctionnalisation.

L'étape de fonctionnalisation consiste à modifier chimiquement l'extrémité bromée des chaînes de PS, par substitution nucléophile, de manière à générer une ou deux fonctions amine primaires, en vue de la synthèse des blocs polypeptidiques. Les agents de fonctionnalisation, là encore commercialement disponibles, sont des molécules multiamines symétriques (Schéma II-15):

- l'éthylène diamine pour obtenir les macroamorceurs ω -amino- polystyrène PS(NH₂).
- La tris(2-aminoéthyl)amine pour obtenir les macroamorceurs terminés par des fonctions amines primaires géminées PS(NH₂)₂.

Dans les deux cas, ces amines sont introduites en excès afin d'éviter les réactions de couplage entre les précurseurs PS(Br). L'utilisation d'un solvant aprotique comme le DMF améliore le rendement de la réaction.

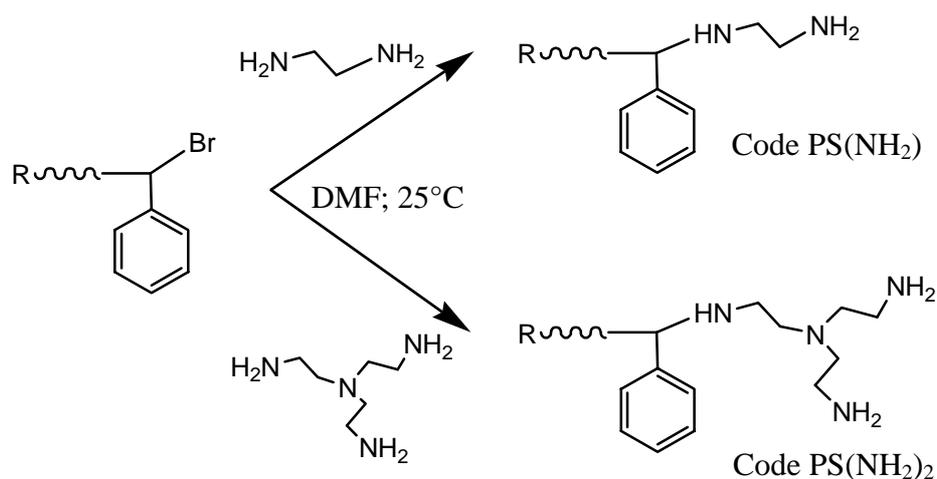


Schéma II-15 : Synthèse des précurseurs PS(NH₂) et PS(NH₂)₂ par substitution nucléophile.

La faible quantité de chaînes non fonctionnelles présentes initialement dans le précurseur PS(Br) se retrouve après la substitution dans les produits bruts, comme l'indiquent les analyses CCM sur silice. La méthode de purification consiste alors à dissoudre le produit brut dans un mélange hexane/cyclohexane (70/30), puis d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La quaternisation des fonctions amines terminales induit la précipitation progressive des chaînes fonctionnalisées, les polymères non fonctionnels restant solubles. La fonctionnalisation des échantillons a été vérifiée par spectroscopie RMN ¹H et MALDI-TOF. Nous pouvons en effet constater sur le spectre RMN ¹H d'un précurseur ω,ω' -

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

bis (amino)-PS ($\text{PS}(\text{NH}_2)_2$) (Figure I-15), le déplacement du signal correspondant au $\text{CH}(\text{ph})\text{-Br}$ du précurseur $\text{PS}(\text{Br})$ de 4,5 ppm à 3,2 ppm après la substitution du brome par l'amine et l'apparition de nouveaux signaux à 2,65 ppm et 2,4 ppm imputables respectivement, aux protons $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ et $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$.

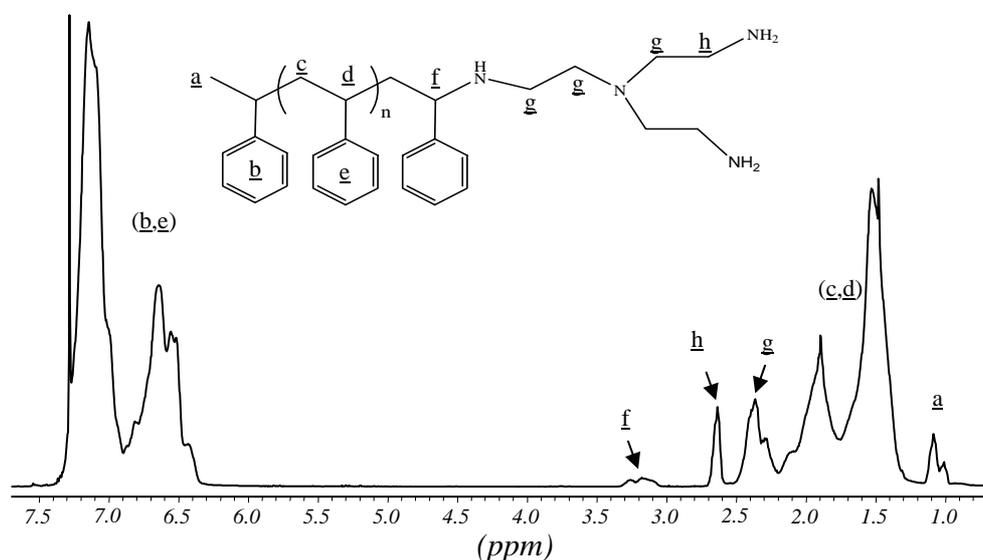


Figure II-15 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un précurseur ω, ω' -bis (amino)-PS ($\text{PS}(\text{NH}_2)_2$).

L'analyse du spectre de masse MALDI-TOF de ce macroamorceur ω, ω' -bis (amino)-PS ($\text{PS}(\text{NH}_2)_2$) (Figure II-16) indique la présence d'une population principale avec un écart de masse entre deux pics consécutifs de $104 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

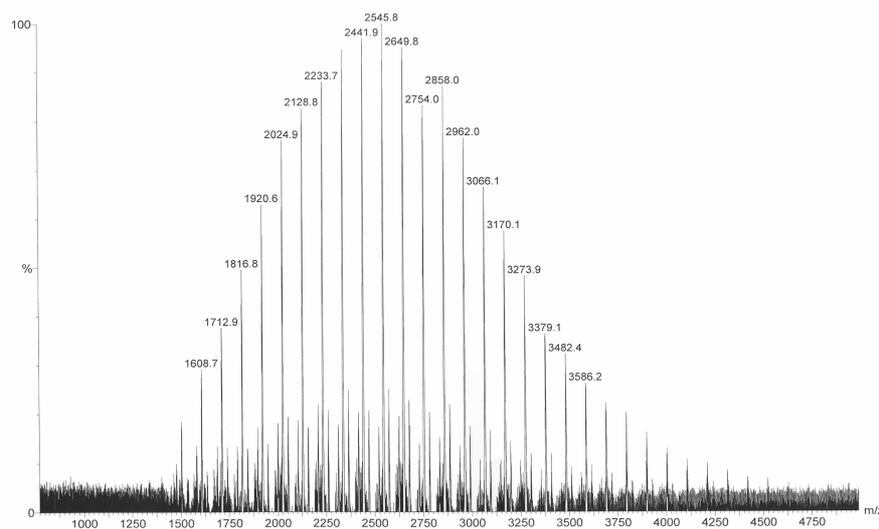


Figure II-16 : Spectre de masse MALDI-TOF (dithranol, Ag^+) d'un précurseur ω, ω' -bis (amino)-PS ($\text{PS}(\text{NH}_2)_2$) : $M_n=2750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $I_p=1,08$.

De plus, le calcul théorique des masses attendues, en tenant compte des bouts de chaînes (groupement phényle éthyle de l'amorceurs : $m/z=105,1591$, groupement tris(2-

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

aminoethyl)amine : $m/z=145,23$) corrobore parfaitement les valeurs expérimentales : $M_{théo}=105,1591+104,15*21+145,23+107,87(Ag^+)=2545,4 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{exp}=2545,8 \text{ g.mol}^{-1}$. L'intensité de la deuxième population est dépendante de la matrice polymère utilisée pour l'expérience MALDI-TOF.

Finalement, la CES démontre avec évidence qu'aucun phénomène de couplage n'a eu lieu durant la réaction de fonctionnalisation. En effet, les chromatogrammes des macroamorceurs $PS(NH_2)$ et $PS(NH_2)_2$ ne présentent ni épaulement ni pic secondaire dans le domaine des fortes masses molaires (Figure II-17).

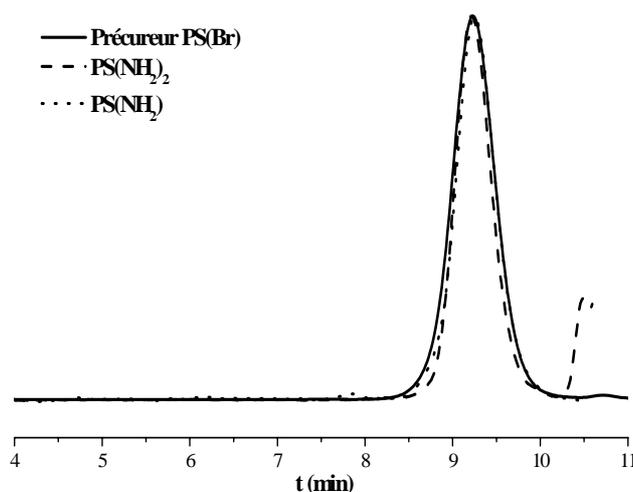


Figure II-17 : Chromatogrammes CES (détecteur RI) des macroamorceurs $PS(NH_2)$ et $PS(NH_2)_2$.

La réussite de cette étape ayant été largement confirmée par les techniques d'analyses évoquées, il est alors possible de passer à l'étape de synthèse du bloc PBLG.

B-2-2 Formation du bloc PBLG.

La synthèse des blocs de poly(L-glutamate de γ -benzyle) est obtenue par polymérisation par ouverture de cycle des monomères NCAs, suivant le mécanisme « amine » décrit précédemment (paragraphe A-2-1).

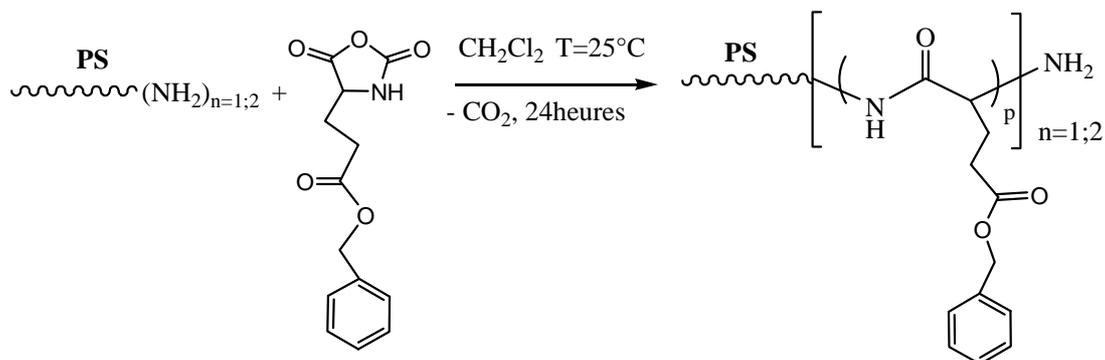


Schéma II-16 : Formation des blocs de poly(L-glutamate de γ -benzyle).

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

Les précurseurs PS(NH₂) et PS(NH₂)₂ ont donc été utilisés comme macroamorceurs de la polymérisation du N-CarboxyAnhydride de glutamate de benzyle (Glu Bz NCA). Ces réactions ont été conduites en solution dans le dichlorométhane, à température ambiante pour éviter les réactions secondaires (Schéma II-16). L'efficacité et la rapidité de la phase d'amorçage se traduisent par l'apparition spontanée d'un dégagement gazeux de CO₂ après l'addition du macroamorceur à la solution du monomère NCA. La longueur du bloc polypeptidique est prédéterminée par le rapport molaire monomère NCA/macroamorceur (on obtient dans chaque cas des conversions totales du monomère).

B-2-2-1 Copolymères miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂.

Une série de quatre étoiles miktoarm PS-*b*-(PBLG)₂ de fraction en bloc peptidique variable a été préparée en utilisant le macroamorceur PS(NH₂)₂. Le Tableau II-6 résume l'ensemble des conditions expérimentales et des caractéristiques des échantillons obtenus.

Composition	Mn(PS) (g.mol ⁻¹)	[M] ₀ /[A] ₀	Solvant	T (°C)	DP _{PBLG} ^(a) .exp	Ip ^(b)	Mn totale (g.mol ⁻¹)	φ _{PBLG} % mol
PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₁₈) ₂	2750	35	CH ₂ CL ₂	25	37	1,22	10850	75
PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₃₆) ₂	2750	70	CH ₂ CL ₂	25	72	1,10	18500	85
PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₅₁) ₂	2750	100	CH ₂ CL ₂	25	102	1,09	25100	89
PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₇₁) ₂	2750	140	CH ₂ CL ₂	25	142	1,13	33850	92

(a) Déterminés par RMN ¹H dans le CDCl₃. (b) Déterminés par CES (DMF, 1 mL/min, étalonnage PS standards).

Tableau II-6 : Caractéristiques des copolymères miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂ synthétisés.

La caractérisation par CES dans le DMF des échantillons PS-*b*-(PBLG)₂ (Figure II-18.a) montre la croissance du bloc PBLG en fonction du rapport [M]₀/[A]₀. En effet, nous observons un déplacement des pics vers le domaine des masses molaires élevées. De plus, la disparition totale du signal correspondant au précurseur PS(NH₂)₂ témoigne de la participation du macroamorceur à la croissance des chaînes peptidiques.

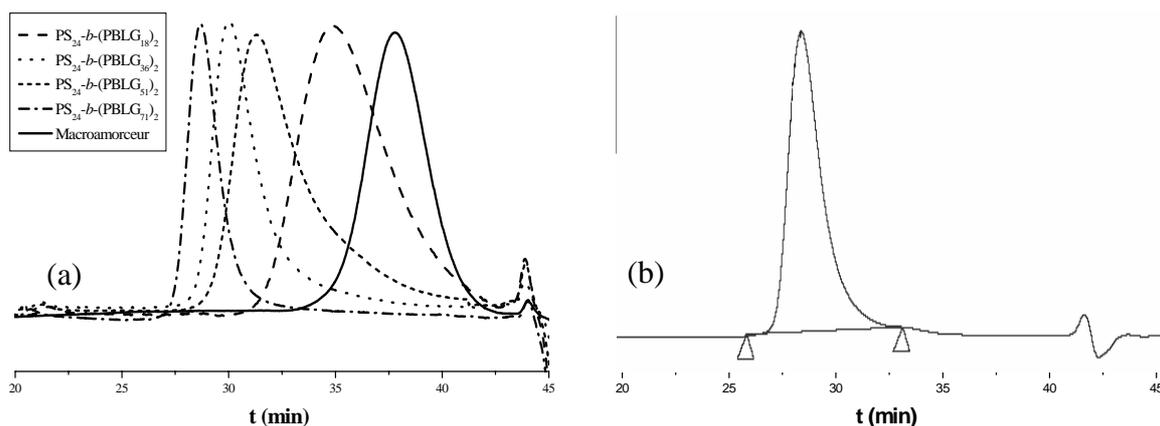


Figure II-18 : (a) Superposition des chromatogrammes CES (DMF 25°C) des différentes étoiles miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂ synthétisées. (b) chromatogramme CES (DMF 60°C, LiBr 1 M) de l'étoile miktoarms PS₂₄-*b*-(PBLG)₃₆2.

Nous pouvons toutefois noter la présence de traînes aux faibles masses molaires sur les chromatogrammes, que nous avons attribuées aux interactions entre le support chromatographique et les copolymères. En effet, ces problèmes d'éluion sont nettement améliorés en effectuant les analyses à plus haute température (60°C) en présence de sel (LiBr 1M) (Figure II-18.b).

La Figure II-19 représente un spectre de RMN ¹H typique d'une étoile miktoarm PS-*b*-(PBLG)₂. Nous pouvons observer, en plus des signaux du bloc PS, les pics de résonance des protons correspondant au bloc PBLG. En outre, les signaux caractéristiques des protons près de l'amine primaire (N-CH₂-CH₂-NH₂) initialement à 2,65 ppm et 2,3 ppm sont déblindés, après polymérisation, à 3,5 ppm et 3,25 ppm. Cela indique la formation d'une liaison amide entre les blocs PS et PBLG et confirme l'amorçage de la polymérisation des NCAs par les amines primaires géminées. Le degré de polymérisation moyen de la chaîne peptique a pu être évalué en comparant les intégrations relatives de la partie PS (CH₃ à 1 ppm) et de celle due aux protons du bloc PBLG (O-CH₂-ph à 5 ppm). La très bonne corrélation entre les degrés de polymérisation théoriques et expérimentaux, ainsi que les indices de polymolécularité relativement faible (I_p<1,22) indiquent un amorçage quantitatif des fonctions amine primaire. On peut donc conclure au très bon contrôle de la polymérisation et à l'absence de réaction secondaire.

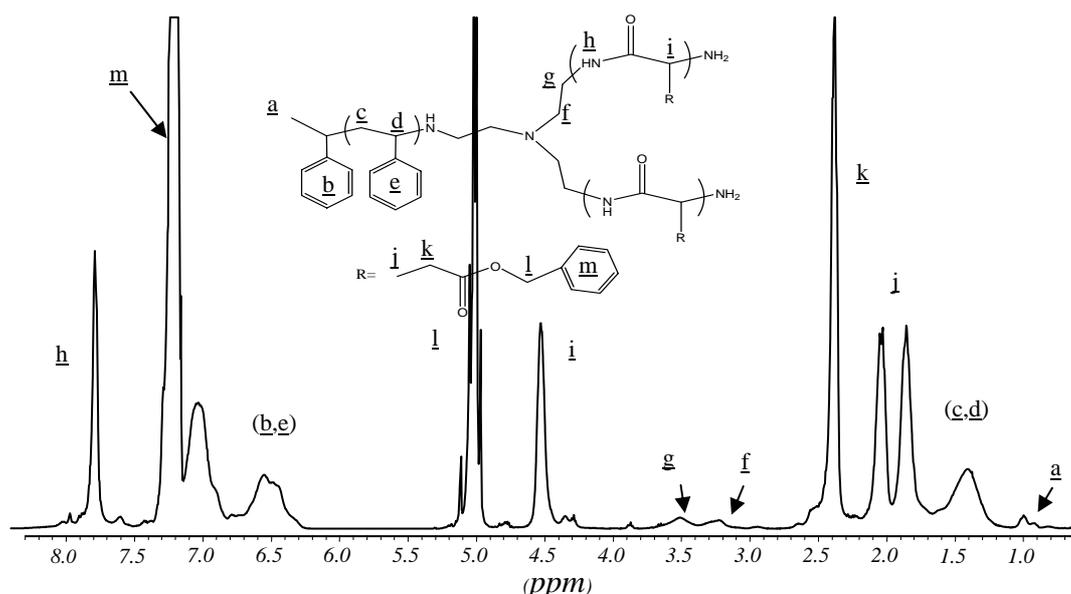


Figure II-19 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un copolymère miktoarm PS-*b*-(PBLG)₂.

B-2-2-2 Copolymères linéaires PS-*b*-PBLG.

Dans les mêmes conditions que précédemment, la polymérisation par ouverture de cycle du NCA a été amorcée par les précurseurs monofonctionnels PS(NH₂) pour accéder aux copolymères linéaires de type « rod-coil » PS-*b*-PBLG (Tableau II-7).

Composition	Mn(PS) (g.mol ⁻¹)	[M] ₀ /[A] ₀	Solvant	T (°C)	DP _{PBLG, exp}	Ip	Mn totale (g.mol ⁻¹)	φ _{PBLG} % mol
PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₃₆	2650	30	CH ₂ Cl ₂	25	36	1,26	10550	75
PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₇₆	2650	70	CH ₂ Cl ₂	25	76	1,14	19300	86
PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₁₀₄	2650	90	CH ₂ Cl ₂	25	104	1,15	25400	89
PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₁₃₈	2650	140	CH ₂ Cl ₂	25	138	1,16	32900	92

(a) Déterminés par RMN ^1H dans le CDCl_3 . (b) Déterminés par CES (DMF, 1 mL/min, étalonnage PS standards).

Tableau II-7 : Caractéristiques des copolymères linéaires PS-*b*-PBLG synthétisés.

Les chromatogrammes CES (Figure II-20) attestent là aussi d'un amorçage quantitatif et les distributions étroites de masses molaires témoignent du caractère contrôlé de la polymérisation. Les degrés de polymérisation visés sont en accord avec les valeurs expérimentales. Le pourcentage molaire de PBLG dans les échantillons a pu être modulé à souhait par le rapport initial $[M]_0/[A]_0$.

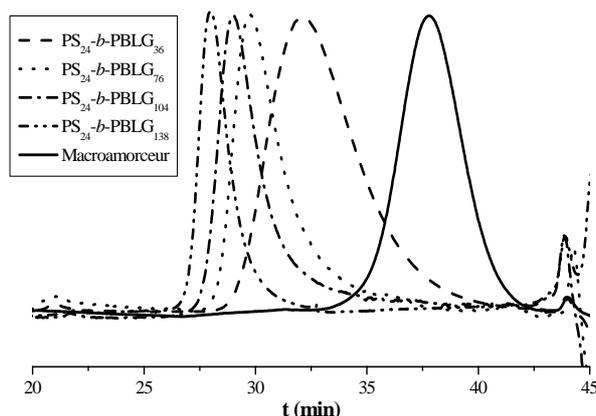


Figure II-20 : Superposition des chromatogrammes CES (DMF 25°C) des différents copolymères linéaires PS-*b*-PBLG obtenus.

Ainsi, en combinant la polymérisation radicalaire par transfert d'atome du styrène, la modification sélective de bout de chaîne et la polymérisation par ouverture de cycle de NCA, des copolymères de type « rod-coil » à structure miktoarm PS-*b*-(PBLG)₂ et linéaire PS-*b*-PBLG ont été élaborés.

B-2-4 Réactions modèles.

Nous avons vu, dans la partie consacrée aux techniques de synthèses, que la polymérisation des monomères NCAs peut être amorcée par les amines primaires suivant le mécanisme « amine » mais également, dans certains cas, par des amines secondaires et tertiaires suivant le mécanisme au « monomère activé ». Dans ce cas, la polymérisation n'est pas contrôlée et des polypeptides mal définis et de masses molaires élevées sont obtenus. Or, en plus des fonctions terminales amines primaires, nos macroamorceurs PS(NH₂) et PS(NH₂)₂ possèdent des amines secondaires et tertiaires susceptibles de déclencher la polymérisation parasite du NCA.

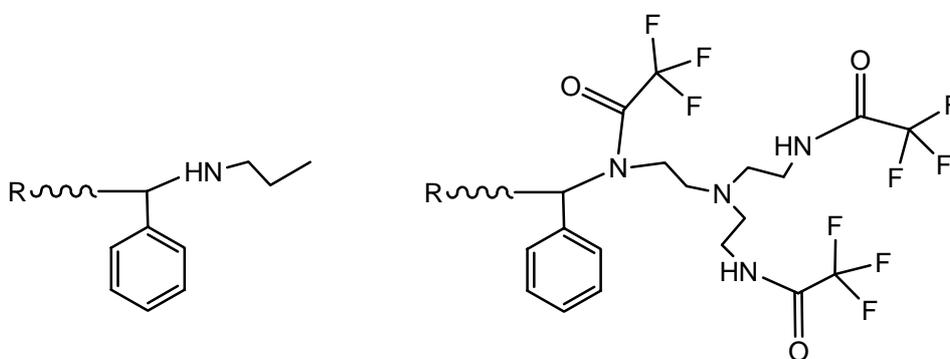


Schéma II-17 : Macroamorceurs utilisés pour les réactions modèles.

Bien que le très bon contrôle des polymérisations décrites précédemment laisse à penser que seul le mécanisme « amine » intervient lors de la croissance des blocs PBLG, nous avons mis au point des réactions modèles pour vérifier ce point. Pour cela, deux macroamorceurs modèles (Schéma II-17) dépourvus de fonctions amines primaires mais possédant des fonctions amines secondaires et tertiaires ont été synthétisés et soumis aux conditions de polymérisation précédentes. Les chromatogrammes CES après les polymérisations (données non montrées) sont dans les deux cas identiques à ceux des précurseurs. Ces résultats prouvent de façon formelle l'amorçage sélectif de la copolymérisation par les fonctions amines primaires.

B-2-5 Déprotection.

Les copolymères amphiphiles PS-*b*-(PGA)_{n=1,2} sont obtenus lors de cette dernière étape de déprotection, par hydrolyse de la liaison ester benzylique. Pour s'assurer de la libération totale des fonctions acides carboxyliques, nous avons utilisé un protocole souvent décrit dans la littérature^{13, 14} et faisant intervenir des acides forts tels que HBr (Schéma II-18). En effet, réalisée sur des temps suffisamment courts, cette méthode de déprotection acide est reconnue pour préserver la structure chimique des chaînes peptidiques et notamment prévenir la racémisation des carbones asymétriques^{13, 14} qui peut intervenir dans les procédés de déprotection faisant intervenir des bases fortes. Les copolymères sont dans un premier temps solubilisés dans l'acide trifluoroacétique, puis trois équivalents de HBr par fonction ester sont ajoutés. Après 90 minutes de réaction, les échantillons sont récupérés par précipitation dans l'éther diéthylique.

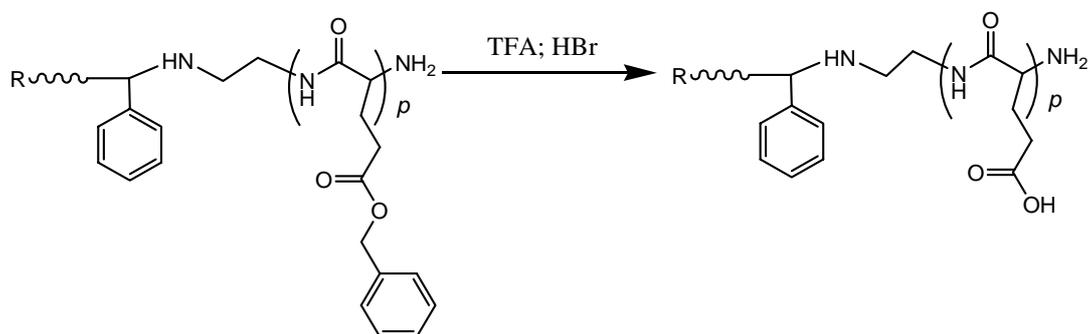


Schéma II-18 : Déprotection acide des blocs PBLG : Synthèse des copolymères PS-*b*-(PGA)_{n=1,2}.

La Figure II-21 regroupe les spectres RMN ¹H d'un copolymère miktoarm avant et après acidolyse. Nous pouvons constater la disparition totale des pics à 7,3 ppm et 5 ppm dus à la résonance respective des protons aromatiques et des protons CH₂-Ph du groupement

protecteur et l'apparition à 11 ppm d'un signal relatif à l'acide carboxylique COOH. Ces changements témoignent de la déprotection quantitative des fonctions acides.

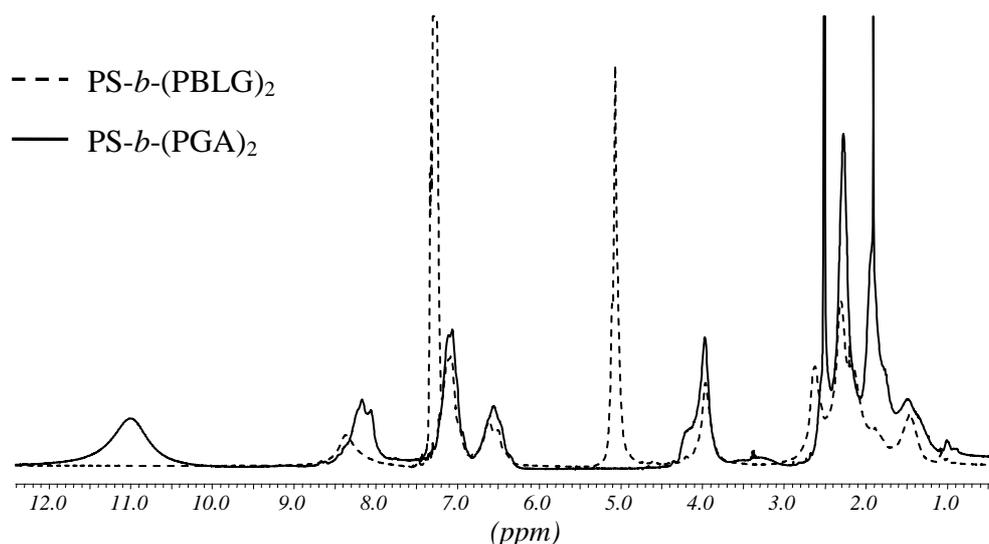


Figure II-21 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un copolymère miktoarm $\text{PS-}b\text{-(PGA)}_2$.

Ce protocole de modification chimique a par la suite été appliqué à l'ensemble des copolymères $\text{PS-}b\text{-(PBLG)}_{n=1,2}$ précédemment synthétisés. Un système complet de copolymères linéaires et d'étoiles miktoarm amphiphiles constitués d'un bloc hydrophobe de polystyrène et de segments hydrophiles de poly(acide glutamique) a ainsi été élaboré selon nos objectifs. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau II-8.

	Composition	$M_{n, \text{PS}}$ g.mol^{-1}	DP_{PS}	$M_{n, \text{PGA}}^{(a)}$	DP_{PGA}	$I_p^{(b)}$	ϕ_{PGA} % mol
Linéaires	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGA}_{36}$	2600	24	4650	36	1,22	64
	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGA}_{76}$	2600	24	9800	76	1,10	79
	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGA}_{104}$	2600	24	13410	104	1,09	84
	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGA}_{138}$	2600	24	17800	138	1,13	87
Miktoarms	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-(PGA)}_{18}2$	2600	24	4770	37	1,26	65
	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-(PGA)}_{36}2$	2600	24	9300	72	1,14	78
	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-(PGA)}_{51}2$	2600	24	13160	102	1,15	83
	$\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-(PGA)}_{71}2$	2600	24	18300	142	1,16	88

(a) Déterminée avant déprotection, par RMN ^1H dans le CDCl_3 . (b) Déterminé avant déprotection par CES (DMF, 0,7 mL/min, étalonnage PS standards).

Tableau II-8 : Caractéristiques des copolymères linéaires $\text{PS-}b\text{-PGA}$ et miktoarms $\text{PS-}b\text{-(PGA)}_2$.

B-3 Copolymère PS-*b*-(PEO)₂.

La préparation de copolymères miktoarm PS-*b*-(PEO)₂ a déjà été décrite dans la littérature³⁸. Cependant, le protocole utilisé alors était basé sur des procédés relativement contraignants de protection des groupes fonctionnels et exclusivement sur des techniques de polymérisations anioniques.

Dans cette dernière partie, nous avons voulu montrer que la stratégie de synthèse simple et efficace, précédemment utilisée pour élaborer les copolymères miktoarms PS-*b*-(PtBA)₂ et PS-*b*-(PBLG)₂, pouvait être étendue à la synthèse d'étoiles miktoarm constituées de branches de poly(oxyde d'éthylène). En effet, le précurseur PS(OH)₂ pourvu de deux fonctions hydroxyles terminales géminées (voir paragraphe B-1-2-1), a été utilisé pour amorcer la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène.

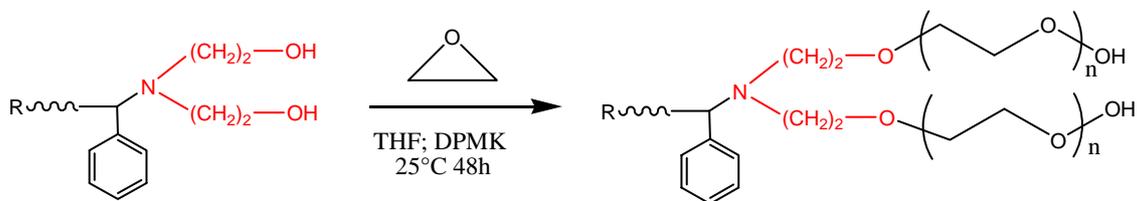


Schéma II-19 : Copolymérisation des blocs poly(oxyde d'éthylène).

Afin de montrer la faisabilité, une seule étoile miktoarm PS-*b*-(PEO)₂ a été préparée selon le schéma réactionnel II-19. Les fonctions hydroxyle du macroamorceur PS(OH)₂ ont été partiellement (70%) déprotonées par le diphenylméthylpotassium (DPMK) afin d'atténuer les phénomènes d'agrégation des fonctions alcoolates. Néanmoins, l'échange rapide des protons entre les groupes alcoolates (espèces actives) et hydroxyles (espèces dormantes) permet la croissance des chaînes de PEO sur les deux sites d'amorçage, suivant un mécanisme contrôlé et « vivant » de polymérisation anionique.

L'efficacité de l'amorçage de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène par le précurseur ω,ω' -bis (hydroxy)-PS (PS(OH)₂) a été vérifiée par CES en détection UV (Figure II-22). La superposition des chromatogrammes avant et après copolymérisation révèle, en effet, la disparition complète du pic du macroamorceur et le déplacement du pic de l'étoile vers le domaine des fortes masses molaires. De plus, la distribution des masses molaires relativement étroite ($I_p=1,11$) atteste du contrôle de la polymérisation dans les conditions utilisées.

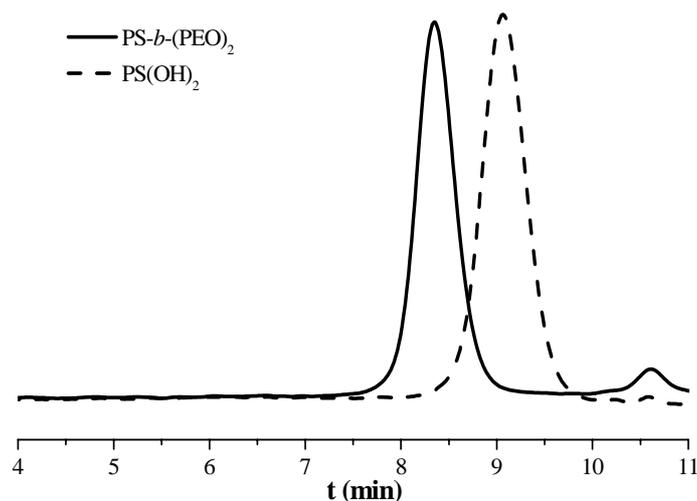


Figure II-22 : Chromatogrammes CES (détecteur UV) d'un copolymère PS-*b*-(PEO)₂ : Mn=6850 g.mol⁻¹, Ip=1,11

La Figure II-23 représente le spectre RMN ¹H du copolymère miktoarm PS-*b*-(PEO)₂. Tous les massifs attendus pour une telle structure chimique sont observés : les signaux relatifs aux protons aromatiques et aliphatiques du bloc polystyrène et les protons attribuables aux branches de PEO vers 3,6 ppm. Le degré de polymérisation moyen du bloc hydrophile a été évalué en comparant les intégrations des protons aromatiques du PS et des protons de la partie PEO à 3,6 ppm, connaissant la masse molaire moyenne du macroamorceur de polystyrène. Ainsi, le DP expérimental (DP_{exp}=74) obtenu par cette méthode de calcul est relativement proche du DP théorique (DP_{théo}=69), signe d'un amorçage quantitatif par les fonctions hydroxyle et un bon contrôle de la polymérisation.

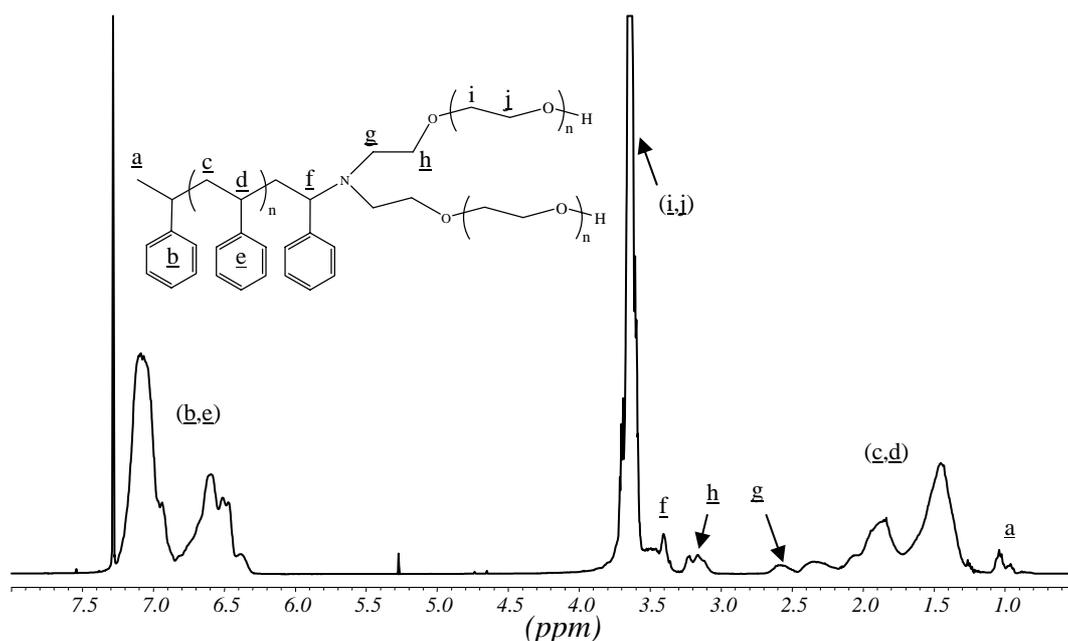


Figure II-23 : Spectre RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) d'un copolymère miktoarm PS-*b*-(PEO)₂.

Ainsi, en combinant la polymérisation radicalaire par transfert d'atome du styrène, l'introduction d'un agent ramifiant et la polymérisation anionique « vivante » de l'oxyde d'éthylène, nous pouvons préparer des copolymères amphiphiles de type miktoarm PS-*b*-(PEO)₂. La facilité de mise en œuvre du procédé ATRP rend particulièrement attractive l'élaboration de telles architectures par comparaison aux structures généralement obtenues exclusivement par polymérisation anionique³⁸.

CONCLUSION.

La série des copolymères élaborés dans ce chapitre est une illustration des possibilités offertes par la méthode de synthèse, originale et « versatile », développée au laboratoire. Cette approche résumée par le Schéma II-20 comprend trois étapes. Dans un premier temps, un bloc commun de polystyrène est synthétisé par ATRP. Lors de la seconde étape, la modification sélective d'une des extrémités du précurseur PS(Br) permet d'élaborer des macroamorceurs de polystyrène fonctionnalisés par différentes fonctions réactives géminées, à savoir des fonctions bromo esters, des fonctions amines primaires et des fonctions hydroxyle primaire. Finalement, les macroamorceurs PS(Br)₂, PS(NH₂)₂ et PS(OH)₂ sont utilisés pour l'amorçage, respectivement, de l'ATRP de l'acrylate de *tert*-butyle, la polymérisation par ouverture de cycle du L-glutamate de γ -benzyle et la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène. Dans les deux premiers cas, les copolymères amphiphiles sont obtenus après une étape de déprotection acide subsidiaire.

Cette démarche nous a donc permis de synthétiser de nouvelles étoiles miktoarms AB₂ originales et très bien définies, composées d'un même segment hydrophobe A de polystyrène et de différents blocs hydrophiles B de poly(acide acrylique) (PAA), de poly(acide glutamique) (PGA) et de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Les copolymères linéaires correspondants ont été également préparés dans les deux premiers cas. Une partie de ces travaux a fait l'objet d'une publication parue dans Chem. Commun³⁹. L'étude des propriétés associatives en solution et en masse de ces copolymères amphiphiles, en fonction de l'architecture et de leur composition, est présentée dans les deux chapitres suivants.

Chapitre II : Synthèse des copolymères à blocs linéaires et en étoile de type « mikto »

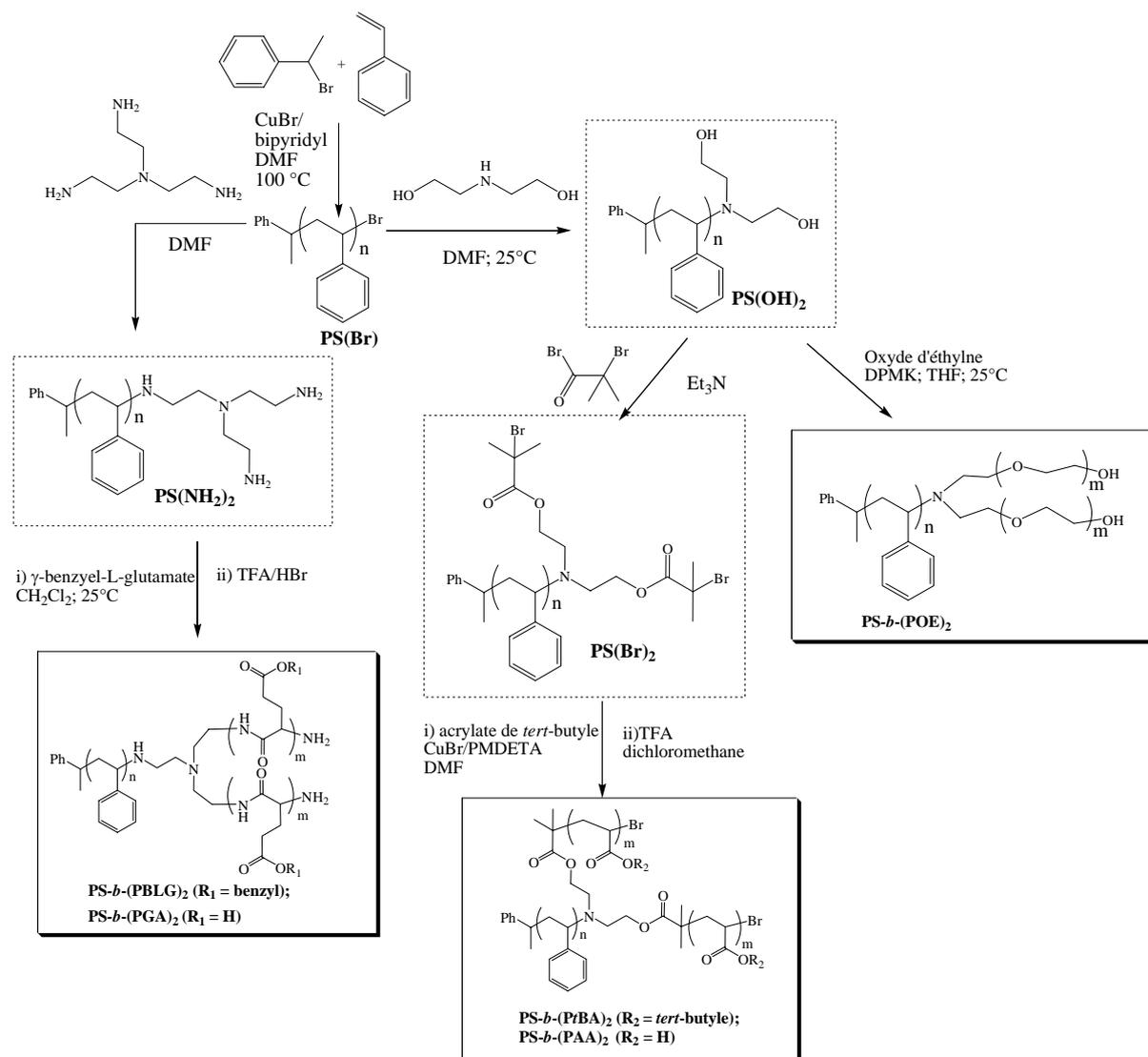


Schéma II-20 : Schéma général des séquences réactionnelles utilisées pour la synthèse des copolymères en étoile de type miktoarm.

Références Bibliographiques.

1. Francis, R.; Lepoittevin, B.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, 35, 9001.
2. Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
3. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
4. Otsu, T.; Yashida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 127.
5. Matyjaszewski, K., *Controlled/Living Radical Polymerization*. American Chemical Society: Washington, 2000; Vol. 2.
6. Moad, G.; Rizzardo, E.; Salomon, D. H. *Macromolecules* **1982**, 15, 909.
7. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5929.
8. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
9. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
10. Kharash, M. S.; Jensen, E. V.; Hurry, W. H. *Science* **1945**, 102, 128.
11. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
12. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689.
13. Kricheldorf, H. R., *Models of Biopolymers by Ring-Opening Polymérisation*. CRC Press Inc: Boca Raton, 1990.
14. Bamford, C. H., *Poly(Amino Acid)s Polypeptides and Proteins*. University of Wisconsin Press: Madison, 1962.
15. Carothers, W. H. *Chem. Rev.* **1931**, 8, 353.
16. Merrifield, R. B. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 801.
17. Leuchs, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 857.
18. Deming, T. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3011.
19. Deming, T. J. *Nature* **1997**, 390, 386.
20. Wessely, F. Z. *Physiol. Chem.* **1925**, 146, 72.
21. Waley, S. G.; Watson, J. *Proc. R. Soc. A* **1949**, 199, 499.
22. Dimitrov, I.; Schlaad, H. *Chem. Commun.* **2003**, 13, 2944.
23. Lutz, J.-F.; Schütt, D.; Kubowicz, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 23.
24. Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1653.
25. Idelson, M.; Blout, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2387.
26. Blout, E. R.; Karlson, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 941.
27. Bamford, C. H. *J. Chem. Soc.* **1961**, 4989.
28. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T. E. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15321.
29. Bednarek, M.; Biedron, T.; Kubisa, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 58.
30. Lutz, J.-F.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1385.
31. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 337.
32. Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *Polym. Bull.* **1998**, 40, 135.
33. Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *J. Macromol. Sci.* **1999**, A36, 667.
34. Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, (127).
35. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, 33, 4039.
36. Brzezinska, K. R.; Deming, T. J. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 566.
37. Dong, C.-M.; Sun, X.-S.; Faucher, K. M.; Apkarian, R. P.; Chaikof, E. L. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 224.
38. Gibanel, S.; Forcada, J.; Heroguez, V.; Schappacher, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2001**, 34, 4451.
39. Babin, J.; Leroy, C.; Lecommandoux, S.; Borsali, R.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Chem. Commun.* **2005**, 15, 1993.

Chapitre III

Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

A\ TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	- 114 -
A-1 Introduction aux phénomènes de diffusion.	- 114 -
A-2 La diffusion de la lumière.	- 118 -
A-2-1 La diffusion statique de la lumière (SLS).	- 118 -
A-2-2 La diffusion dynamique de la lumière (DLS).	- 121 -
A-3 La diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).	- 123 -
B\ RESULTATS ET DISCUSSION	- 125 -
B-1 Formation, stabilité et morphologie des micelles	- 125 -
B-1-1 Mise en solution.	- 125 -
B-1-2 Détermination de la CAC.	- 129 -
B-1-3 Etude par diffusion de la lumière.	- 132 -
B-1-3-1 Diffusion dynamique de la lumière.	- 132 -
i) Système PS-b-(PANA) _{n=1 ;2}	- 132 -
ii) Système PS-b-(PGNa) _{n=1 ;2}	- 137 -
B-1-3-2 Diffusion statique de la lumière.	- 139 -
i) Système PS-b-(PANA) _{n=1 ;2}	- 140 -
ii) Système PS-b-(PGNa) _{n=1 ;2}	- 142 -
B-1-4 Etude par microscopie électronique à transmission.	- 143 -
B-2 Structure interne des micelles.	- 145 -
B-2-1 Système PS-b-(PANA) _{n=1 ;2}	- 145 -
B-2-1-1 Détermination des paramètres structuraux par diffusion de la lumière. .-	146
B-2-1-2 Détermination des paramètres structuraux par diffusion des neutrons aux petits angles.	- 147 -
B-2-1-3 Discussion : comportements généraux.	- 152 -
B-2-2 Système PS-b-(PGNa) _{n=1 ;2}	- 156 -
B-2-2-1 Détermination des paramètres structuraux par diffusion de la lumière. .-	156
B-2-2-2 Détermination des paramètres structuraux par diffusion des neutrons aux petits angles.	- 157 -
B-2-2-3 Discussion : comportements généraux.	- 158 -
B-3 Réponse au pH et à la force ionique	- 160 -
B-3-1 Effet de la force ionique.	- 161 -
B-3-2 Effet du pH.	- 162 -
CONCLUSIONS.	- 166 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	- 169 -

L'objectif de ce troisième chapitre est de comparer le comportement auto-associatif en solution diluée des étoiles miktoarm amphiphiles PS-*b*-(PAA)₂ et PS-*b*-(PGA)₂ décrites précédemment avec celui des copolymères à blocs linéaires de même composition. Dans un premier temps, nous avons vérifié la formation d'agrégats en milieu aqueux et avons aussi déterminé le type de morphologie obtenu à l'aide de techniques complémentaires telles que la microscopie électronique en transmission (TEM), la spectroscopie de fluorescence et la diffusion dynamique (DLS) ou statique (SLS) de la lumière. La structure interne des micelles a ensuite été examinée, en combinant les résultats des expériences de diffusion de la lumière et de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). Nous avons ainsi pu extraire de nombreux paramètres structuraux comme : le rayon du cœur (R_c), l'épaisseur de la couronne (L), le nombre d'agrégation (Z) etc... Ces paramètres structuraux ont été notamment déterminés en fonction de l'architecture et de la fraction du bloc hydrosoluble dans les copolymères. Enfin, nous avons étudié l'effet de deux stimuli externes sur le comportement des objets auto-assemblés par diffusion dynamique de la lumière : la force ionique et le pH.

Au préalable, nous avons souhaité décrire succinctement le phénomène de diffusion du rayonnement ainsi que les différentes techniques expérimentales associées, à savoir la diffusion de la lumière et la diffusion des neutrons aux petits angles.

A\ Techniques expérimentales.

A-1 Introduction aux phénomènes de diffusion.

Les techniques expérimentales basées sur les phénomènes de diffusion du rayonnement permettent d'obtenir des informations sur la structure de la matière. Elles sont particulièrement utilisées en science des polymères pour la caractérisation des macromolécules de masse molaire élevée. La diffusion est l'une des conséquences des interactions entre la matière et le rayonnement. En effet, lorsqu'un milieu diffusant est traversé par un rayonnement incident, chaque élément de volume renvoie dans toutes les directions de l'espace une partie du faisceau incident. Dans un milieu homogène, ces ondes se recombinaient pour reconstruire le rayon incident. Ce n'est pas le cas dans un milieu inhomogène où l'intensité du faisceau diffusé dépend de la géométrie des éléments diffusants et des interactions entre ces éléments.

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

On distingue trois techniques principale de diffusion selon le rayonnement incident : la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons X et la diffusion des neutrons. Les rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons X) sont diffusés par les électrons présents dans le matériau alors que les neutrons sont diffusés par les noyaux des différents atomes constituant l'échantillon. Ces techniques diffèrent également par la longueur d'onde λ_i du faisceau incident :

- Diffusion de la lumière : $4000 \text{ \AA} < \lambda_i < 7000 \text{ \AA}$
- Diffusion des neutrons : $1 \text{ \AA} < \lambda_i < 20 \text{ \AA}$
- Diffusion des rayons X : $0,2 \text{ \AA} < \lambda_i < 2 \text{ \AA}$

Une expérience typique de diffusion du rayonnement, consiste à envoyer un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde λ_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé (λ_d et \vec{k}_d) en fonction de l'angle d'observation θ , comme le montre le Schéma III-1.

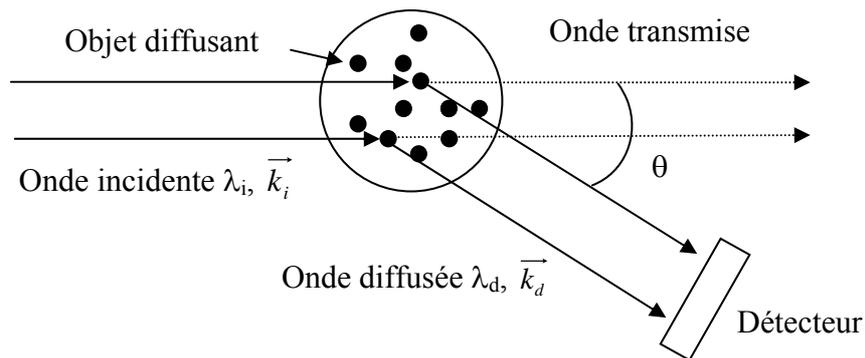


Schéma III-1 : principe d'une expérience de diffusion du rayonnement.

Les modules des vecteurs d'onde incident \vec{k}_i et diffusé \vec{k}_d sont définis par les relations suivantes :

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi n}{\lambda_i} \qquad |\vec{k}_d| = \frac{2\pi n}{\lambda_d} \qquad \text{Eq. III - 1}$$

avec λ_i et λ_d , respectivement, les longueurs d'onde incidente et diffusée dans le vide et n l'indice de réfraction du milieu. L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur d'onde de transfert \vec{q} appelé également vecteur de diffusion :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \qquad \text{Eq. III - 2}$$

Dans le cas d'une diffusion élastique (c'est-à-dire sans transfert d'énergie), les longueurs d'onde incidente et diffusée sont égales, et les modules des vecteurs d'onde sont égaux :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| \quad \text{Eq. III - 3}$$

Ainsi, nous pouvons écrire la norme de \vec{q} en fonction de l'angle de diffusion θ qui détermine la direction d'observation :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_1} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. III - 4}$$

Cette relation montre que le vecteur d'onde de transfert \vec{q} est inversement proportionnel à λ_1 . Or, nous venons de voir, que les longueurs d'onde incidentes diffèrent selon les techniques utilisées. Les domaines de q accessibles dépendent donc du type de rayonnement :

- Diffusion de la lumière : $5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1} < q < 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
- Diffusion des neutrons et rayon X : $2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1} < q < 5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$

Les trois techniques de diffusion sont donc complémentaires et leur combinaison donne accès à un domaine de vecteur d'onde de transfert q assez large pour permettre de caractériser des échantillons polymères à différentes échelles spatiales. Le contraste est un paramètre essentiel à prendre en compte lors d'expériences de diffusion du rayonnement. En effet, tout comme en photographie où cette notion est essentielle pour obtenir une image nette, le contraste en diffusion va permettre de différencier l'intensité diffusée par l'échantillon de celle diffusée par l'environnement (par exemple le solvant). Le contraste trouve des origines différentes selon les techniques de diffusion (Tableau III-1).

Technique de diffusion	Origine du Contraste
Lumière	Différence d'indice de réfraction
Rayon X	Différence de densité électronique
Neutrons	Différence de longueur de diffusion cohérente entre les atomes

Tableau III-1 : Origine du contraste en fonction des techniques de diffusion.

L'intensité diffusée mesurée lors d'expérience de diffusion peut être simplifiée à l'expression suivante :

$$I_{théo}(q) = \text{Contraste} \times P(q) \times S(q) \quad \text{Eq. III - 5}$$

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

avec $P(q)$ le facteur de forme des particules et $S(q)$ le facteur de structure. Dans le cas de systèmes dilués, ce qui correspond à notre cas dans ce chapitre, le facteur de structure est égal à 1 et l'intensité diffusée est fonction uniquement du facteur de forme. Prenons le cas d'une solution diluée de micelles de copolymère étudiée à différents domaines de q . Son facteur de forme (\approx intensité diffusée) en fonction de q est présenté schématiquement sur le Schéma III-2 ainsi que les domaines d'exploitations des trois techniques de diffusion : lumière, rayons-X, neutrons.

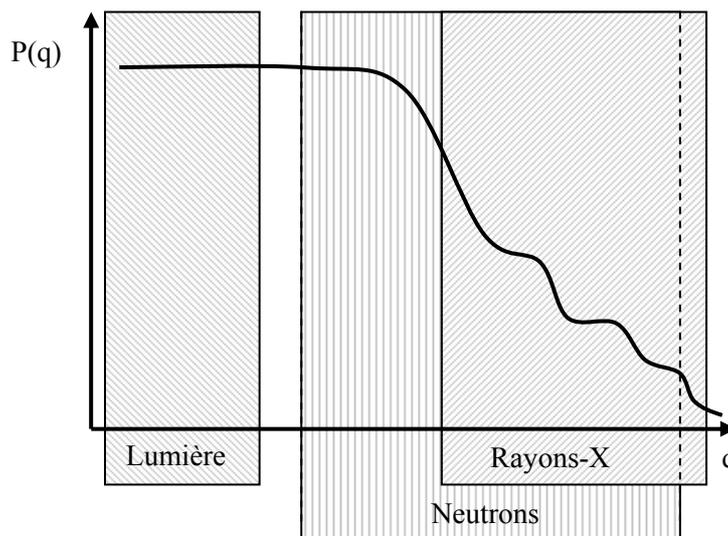


Schéma III-2 : Représentation schématique du facteur de forme de micelles en solution diluée et domaines d'exploitations des techniques de diffusion : lumière, neutrons, rayons-X.

L'inverse du module du vecteur d'onde, q^{-1} , peut être assimilé à l'échelle d'observation du système.

Aux faibles valeurs de q , l'échelle d'observation est large, le pouvoir séparateur est faible et les micelles sont pratiquement des points (Schéma III-3). Le nombre et la masse molaire des agrégats sont les grandeurs caractéristiques pouvant être extraites dans de telles conditions essentiellement par diffusion de la lumière.

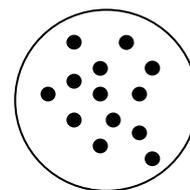
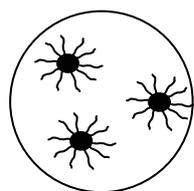


Schéma III-3



Aux valeurs de q plus importantes, les micelles ne sont plus ponctuelles et leurs dimensions globales deviennent mesurables (Schéma III-4). Les grandeurs alors mesurées sont les rayons de giration (R_g) et hydrodynamique (R_H) par diffusion de la lumière, des rayons X, et des neutrons.

Schéma III-4

Aux grandes valeurs de q , la structure interne des micelles est maintenant observable (Schéma III-5) et les grandeurs accessibles expérimentalement sont le rayon du cœur (R_c) et l'épaisseur de la couronne L (diffusion des neutrons et rayons X).

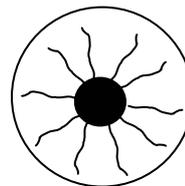


Schéma III-5

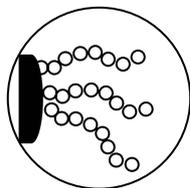


Schéma III-6

Finalement, aux très grandes valeurs de q , la conformation interne des chaînes polymères constituant les micelles peut être observée (Schéma III-6). Les distances caractéristiques mesurables sont de l'ordre de quelques unités monomères (diffusion des neutrons et rayons X).

A-2 La diffusion de la lumière.

Le phénomène de diffusion de la lumière provient de l'interaction du champ électrique de l'onde lumineuse incidente avec les éléments constituant le matériau illuminé. Cette interaction induit localement une polarisation oscillante. Il se crée alors une multitude de sources lumineuses au sein du matériau qui vont réémettre avec une longueur d'onde proche de celle de l'éclairement incident. La diffusion de la lumière est une technique très utilisée pour étudier la dynamique et la structure des solutions macromoléculaires et colloïdales^{1,2}.

Selon le traitement de l'intensité diffusée, on distingue deux types d'expériences : la diffusion élastique ou statique de la lumière (SLS) et la diffusion quasi-élastique ou dynamique (DLS).

A-2-1 La diffusion statique de la lumière (SLS).

La diffusion statique de la lumière est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée, elle néglige les fluctuations temporelles et repose uniquement sur l'analyse de fluctuations spatiales. Elle permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme des objets en solution et donc à leur masse, leur forme et leur taille ainsi qu'au second coefficient du Viriel qui renseigne sur les interactions inter-moléculaires. Dans le cas des macromolécules, des colloïdes ou des agrégats, la lumière diffusée par les différents dipôles d'une même particule donne lieu à des interférences constructives ou destructives non négligeables. Ainsi, l'intensité diffusée est fortement dépendante de la forme des particules et de l'angle de diffusion θ . Pour une solution non idéale de concentration C où les objets ne sont pas en interactions, Debye a démontré la relation suivante :

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2A_2 C \quad \text{Eq. III - 6}$$

où M_w est la masse molaire moyenne en masse, A_2 le second coefficient du Viriel, $P(q)$ le facteur de forme de l'objet et K la constante de diffusion définie par :

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_i^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad \text{Eq. III - 7}$$

avec n l'indice de réfraction du milieu, N_A le nombre d'Avogadro, et (dn/dc) l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration. Expérimentalement, on obtient le facteur de Rayleigh ΔR_θ de façon indirecte par la relation suivante :

$$\Delta R_\theta = \frac{I - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{standard}}} \left(\frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{standard}}} \right)^2 R_{\text{standard}} \quad \text{Eq. III - 8}$$

où I , I_{solvant} et I_{standard} sont, respectivement, l'intensité mesurée pour l'échantillon, le solvant et le standard, n_{solvant} et n_{standard} , respectivement, les indices de réfraction du solvant et du standard, et R_{standard} le facteur de Rayleigh du standard. Dans notre cas, le composé standard utilisé est le toluène, dont le facteur de Rayleigh est connu ($R_{\text{standard}} = 1.3522 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_i = 632,8 \text{ nm}$). Dans le régime de Guinier défini pour $qR_g \ll 1$, le facteur de forme $P(q)$ est relié au rayon de giration des particules R_g par la relation suivante :

$$P(q)_{q \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3} \langle R_G^2 \rangle \quad \text{Eq. III - 9}$$

Lors d'une expérience classique de diffusion statique de la lumière, on mesure l'intensité diffusée à différents angles θ et à différentes concentrations. Pour l'exploitation des résultats on utilise habituellement le diagramme de Zimm³ (Schéma III-7) qui permet de représenter sur le même graphique le produit $KC/\Delta R_\theta$ en fonction des deux variables C et q . Cette méthode, valable en régime dilué et dans le cas où les particules sont caractérisées par une taille inférieure à 200 nm, permet à travers une double extrapolation (à $C=0$ et $q=0$), d'obtenir simultanément la masse molaire moyenne en masse M_w , le rayon de giration R_g et le second coefficient du Viriel A_2 . Ce coefficient qui traduit les propriétés thermodynamiques de la solution est positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant, et nul en solvant thêta. Les pentes des courbes obtenues par extrapolation à angle nul et à concentration nulle sont respectivement égales à $2 A_2$ et $\langle R_g^2 \rangle / 3M_w$. Dans les deux cas l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir M_w^{-1} .

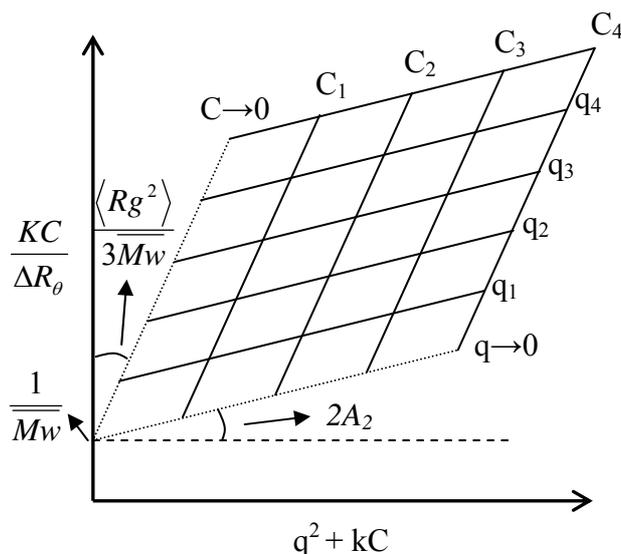


Schéma III-7 : Représentation schématique d'un diagramme de Zimm.

La connaissance de l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration (dn/dc) du système polymère/solvant est indispensable car il intervient dans l'expression (III-7) de la constante de diffusion K . Ce paramètre peut être déterminé à l'aide d'un réfractomètre différentiel muni d'une source laser opérant à 633 nm et préalablement étalonné avec des solutions de polystyrène dans le THF et des solutions aqueuses de NaCl. Nous avons ainsi mesuré les valeurs du (dn/dc) des copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1 ; 2} dans l'eau à 25°C en présence de sel ([NaCl]=0.5 M). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-2. Notons que la précision sur la mesure du (dn/dc) ne nous a pas permis de différencier les systèmes en fonction de la longueur du bloc hydrosoluble. De plus on s'aperçoit que l'architecture n'influence pas la valeur de l'incrément d'indice. Aussi avons-nous choisi d'utiliser les valeurs moyennes indiquées dans ce tableau.

Copolymères	dn/dc (ml/g)
PS- <i>b</i> -PAA	$0,17 \pm 0,02$
PS- <i>b</i> -(PAA) ₂	$0,17 \pm 0,02$
PS- <i>b</i> -PGA	$0,18 \pm 0,02$
PS- <i>b</i> -(PGA) ₂	$0,18 \pm 0,02$

Tableau III-2 : Valeurs de l'incrément d'indice de réfraction pour les différents systèmes.

A-2-2 La diffusion dynamique de la lumière (DLS).

La diffusion de la lumière ne se limite pas à des mesures statiques de l'intensité diffusée comme celles décrites dans le paragraphe précédent. On peut également s'intéresser à la fluctuation dans le temps de la lumière diffusée par la matière. En effet, ces fluctuations diffusantes, engendrées par le mouvement brownien des particules, sont susceptibles de provoquer un élargissement de la raie spectrale incidente. Cet élargissement est certes petit, mais détectable si la source lumineuse incidente est suffisamment monochromatique. L'étude de cet élargissement par analyse temporelle du signal diffusé permet d'avoir accès à la dynamique des systèmes étudiés et notamment aux temps de relaxation des particules et à leurs coefficients de diffusion⁴. Cependant, en diffusion dynamique de la lumière, les informations dynamiques ne sont pas mesurées directement. C'est la fonction d'auto-corrélation temporelle normée de l'intensité diffusée $g^2(q,t)$, pour un angle d'observation donné, qui est accessible.

$$g^2(q,t) = \frac{\langle I(q,0)I(q,t) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad \text{Eq. III - 10}$$

Cette fonction d'auto-corrélation indique la manière dont sont dépendantes les valeurs de l'intensité diffusée à deux instants différents. Généralement, $g^2(q,t)$ décroît lorsque t augmente. En effet, après un temps suffisamment long, la marche au hasard des particules induit une perte de mémoire du système et la corrélation avec l'instant zéro devient inexistante. Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, on peut relier par la relation de Siegert les fonctions d'auto-corrélations temporelles normées du champ électrique diffusé, $g^1(q,t)$, et de l'intensité diffusée, $g^2(q,t)$:

$$g^2(q,t) = 1 + |g^1(q,t)|^2 \quad \text{Eq. III - 11}$$

Cette fonction $g^1(q,t)$ est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation. En conséquence, connaissant $g^2(q,t)$, le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde de transfert q . Il existe plusieurs méthodes pour analyser les fonctions d'auto-corrélations. La plus simple pour le cas de particules monodisperses consiste à décrire la fonction d'auto-corrélation par une simple exponentielle :

$$g^1(q,t) = Ae^{-\Gamma t} \quad \text{Eq. III - 12}$$

avec Γ la fréquence de relaxation de la fonction d'auto-corrélation temporelle normée des fluctuations de concentrations. Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants⁵. On développe la fonction d'auto-corrélation en puissance de t en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln(g^1(q,t))_{t \rightarrow 0} \approx \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \Gamma_2 \frac{t^2}{2!} + \dots \quad \text{Eq. III - 13}$$

Les coefficients Γ_n sont appelés cumulants. Pour une solutions idéale monodisperse, le développement s'arrête au terme linéaire du premier cumulant Γ_1 . Pour une solution « polydisperse », le premier cumulant Γ_1 donne la valeur moyenne de la fréquence de relaxation tandis que le deuxième cumulant Γ_2 donne l'écart type de la distribution des fréquences de relaxation. Le degré de dispersité est obtenu par le rapport Γ_2/Γ_1^2 . Finalement, une approche plus complète pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode CONTIN développée par Provencher⁶. Elle présente l'avantage de ne pas imposer initialement de contrainte sur la forme analytique de la solution éventuelle et permet d'évaluer la distribution des tailles hydrodynamiques. Ainsi, si le profil du spectre de diffusion de la lumière est décrit par une multi-lorentzienne, alors $g^1(q,t)$ peut se mettre sous la forme :

$$g^1(q,t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad \text{Eq. III - 14}$$

$G(\Gamma)$ représente la distribution des constantes de décroissance normalisées et Γ l'amplitude de la décroissance. Cette méthode est très bien appropriée dans le cas où l'on a un seul ou plusieurs types de particules de tailles très différentes. Dans le cas contraire, elle peut donner lieu à des difficultés (recouvrements de pics, épaulements). L'utilisation pour cette étude des deux dernières méthodes a permis d'obtenir des résultats très comparables.

La mesure de la fréquence de relaxation Γ n'est cependant pas une information dynamique en soi. Il faut la relier à un coefficient de diffusion d'objets. Ainsi pour un phénomène purement diffusif et à une concentration donnée en particules, chaque temps de relaxation τ ($1/\Gamma$) est associé à un coefficient de diffusion apparent D par la relation de Fick :

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2} \quad \text{Eq. III - 15}$$

La valeur du coefficient d'autodiffusion D_0 est obtenue en prenant en compte la dépendance de D vis-à-vis de la concentration (c) et du vecteur d'onde (q) selon l'expression :

$$D = D_0(1 + Ac + \dots)(1 + Bq^2 + \dots) \quad \text{Eq. III - 16}$$

où A et B sont des paramètres caractéristiques propres au système étudié. Le coefficient D_0 est donc mesuré par extrapolation à angle nul puis à concentration nulle. C'est à partir de ce dernier que l'on peut calculer le rayon hydrodynamique réel des objets diffusants (assimilés à des sphères) en régime dilué en utilisant la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} \quad \text{Eq. III - 17}$$

avec $k_B T$ le facteur d'énergie de Boltzman et η_0 la viscosité du solvant.

A-3 La diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).

La diffusion des neutrons aux petits angles constitue une sonde très fine d'analyse de la matière solide ou liquide. Elle permet notamment d'observer la forme, la taille, la structure interne et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène, comme par exemple les polymères, les colloïdes, et les micelles en solution. Les objets doivent avoir des tailles caractéristiques comprises entre 5 et 500 Å pour pouvoir être étudiés grâce à cette technique.

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de neutrons, de longueur d'onde λ , de faible divergence angulaire, puis à mesurer la variation de l'intensité diffusée en fonction de vecteur d'onde \vec{q} . Cette intensité brute enregistrée par le détecteur, ne correspond pas uniquement à l'intensité diffusée par les objets, mais également à la contribution d'un certain nombre de termes de diffusion parasites (solvant, cellule, bruit de fond ...). L'intensité détectée s'écrit de la manière générale :

$$I_D(q) = C(\lambda)Te\sigma(q) + B_D + TB(\theta)C(\lambda) \quad \text{Eq. III - 18}$$

où T et e sont la transmission et l'épaisseur de l'échantillon, $\sigma(q)$ est la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume (c'est le paramètre contenant les caractéristiques de l'échantillon), B_D est le bruit de fond du détecteur, $B(\theta)$ la diffusion parasite par les cellules de mesure et $C(\lambda)$ un paramètre du spectromètre s'exprimant par :

$$C(\lambda) = I_0 A \Delta\Omega \varepsilon \quad \text{Eq. III - 19}$$

avec I_0 le flux de neutron incident, A la surface de l'échantillon analysée, $\Delta\Omega$ l'angle solide du détecteur et ε l'efficacité du détecteur. Afin d'extraire l'intensité diffusée par les particules en unité absolue ($I(q)$), il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de références et d'appliquer la relation suivante :

$$I(q) = \frac{\frac{I_D(q)}{Te} - \frac{I_{tem}(q)}{T_{tem}e_{tem}}}{\frac{I_{eau}(q)}{T_{eau}e_{eau}} - \frac{I_{cv}(q)}{T_{cv}e_{cv}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{eau} \quad \text{Eq. III - 20}$$

$(d\sigma/d\Omega)_{eau}$ est la section efficace à la longueur d'onde considérée d'un échantillon référence d'eau légère. I_D , I_{tem} , I_{eau} et I_{cv} sont les intensités diffusées, respectivement, par l'échantillon, le témoin (solvant), l'eau légère et la cellule vide. T , T_{tem} , T_{eau} , T_{cv} et e , e_{tem} , e_{eau} , e_{cv} sont, respectivement, les transmissions et les épaisseurs correspondantes. L'équation III-20 est résolue à l'aide du logiciel de traitement de donnée développé au LLB (PASidur).

Théoriquement, l'intensité diffusée par une solution de particules diffusantes identiques de volume V_p et de fraction volumique Φ peut être écrite en fonction du vecteur de diffusion q :

$$I_{théo}(q) = \Phi(\Delta\rho)^2 V_p P(q) S(q) \quad \text{Eq. III - 21}$$

où $P(q)$ est le facteur de forme de la particule, $S(q)$ correspond aux interférences causées par les interactions entre objets diffusants et est dénommé facteur de structure et $\Delta\rho$ est le facteur de contraste qui correspond à la différence entre la densité de longueur de diffusion de l'objet étudié et celle du reste de l'échantillon (en général le solvant). Dans le cas de particules sans interaction, le facteur de structure est égal à 1 sur tout le domaine de q et l'expression de l'intensité diffusée se simplifie :

$$I_{théo}(q) = \Phi(\Delta\rho)^2 V_p P(q) \quad \text{Eq. III - 22}$$

Le facteur de forme $P(q)$ joue donc un rôle très important puisqu'il contient l'essentiel des informations sur la géométrie des particules diffusantes. Sachant que $P(q)$ n'est rien d'autre que la transformée de Fourier au carré de la forme de la particule, il est possible de calculer les facteurs de forme pour des géométries simples comme des sphères denses, des coquilles sphériques, des bâtonnets etc...⁷ Nous avons utilisé le modèle de sphère homogène monodisperse de rayon R_s pour décrire nos systèmes. Dans ce cas, Rayleigh⁸ a montré que le facteur de forme peut s'écrire :

$$P(q) = \left| \int_0^{R_s} r \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \right|^2 = \left[\frac{3 [\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)]}{(qR_s)^3} \right]^2 \quad \text{Eq. III - 23}$$

L'intensité théorique diffusée est donc liée aux rayons des sphères par la relation :

$$I_{théo}(q) = 9\Phi(\Delta\rho)^2 V_s \left[\frac{[\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)]}{(qR_s)^3} \right]^2 \quad \text{Eq. III - 24}$$

L'ajustement complet de l'intensité diffusée mesurée, par la relation III-24, sur l'ensemble du domaine de q , permet de déterminer le rayon des particules. De plus dans le domaine de Guinier, valable pour $qR_g < 1$ nous pouvons simplifier l'expression III-23 du facteur de forme et l'intensité diffusée devient :

$$I(q) = \Phi(\Delta\rho)^2 V \exp\left(\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad \text{Eq. III - 25}$$

La pente de $\ln I(q)$ en fonction de q^2 permet ainsi dans la limite de Guinier d'accéder au rayon de giration des sphères. Nous observons également que le facteur de forme (equation III-23) tend vers 1 quand q tend vers 0. La mesure de l'intensité diffusée pour $q \rightarrow 0$ est alors directement proportionnelle à la masse des particules ($I(q) \approx \Phi(\Delta\rho)^2 V_s$).

B\ Résultats et discussion

B-1 Formation, stabilité et morphologie des micelles

Dans cette partie, nous présenterons les propriétés d'associations des systèmes PS-*b*-(PAA)_{n=1;2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1;2} en commençant d'abord par la mise en solution de ces copolymères amphiphiles dans l'eau, solvant sélectif des blocs PAA et PGA. Les valeurs des concentrations d'agrégations critiques (CAC) des systèmes à base de poly(acide acrylique) seront ensuite présentées. Puis nous réaliserons, pour tous les systèmes amphiphiles, l'étude et la caractérisation systématique des organisations auto-assemblées, de manière à déterminer leurs morphologies et leurs caractéristiques globales.

B-1-1 Mise en solution.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les copolymères à blocs amphiphiles s'auto-assemblent spontanément lorsqu'ils sont introduits dans un solvant sélectif de l'un des blocs. Les agrégats (ou micelles) possèdent un cœur dense constitué par les blocs insolubles ou (solvophobes) et une couronne gonflée par le solvant est formée par les segments solubles ou (solvophiles). Pour notre étude, nous avons choisi d'utiliser l'eau comme solvant sélectif. Deux procédures sont alors utilisées pour permettre la micellisation des copolymères amphiphiles dans l'eau⁹. La première méthode, « la dissolution directe », consiste simplement à additionner le copolymère à une phase aqueuse. Elle n'est réalisable

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

que lorsque le copolymère possède une balance hydrophilie/hydrophobie suffisamment importante. A l'opposé, lorsque le bloc hydrophobe est majoritaire, le copolymère est difficilement directement solubilisable dans l'eau et les micelles doivent être élaborées de manière détournée par « la méthode des co-solvants » (également appelée « méthode par dialyse »). Cette approche est plus complexe que la précédente du fait de l'utilisation de plusieurs solvants. De plus, les caractéristiques des agrégats dépendent fortement des conditions utilisées et la structure résultante est généralement hors équilibre thermodynamique. Par exemple, la taille et, plus encore, la morphologie des objets auto-assemblés peuvent être influencées par le co-solvant utilisé, la vitesse d'addition de l'eau et la concentration initiale en polymère. Pour des raisons de reproductibilité, mais aussi parce que les copolymères ont une balance hydrophilie/hydrophobie forte, nous avons choisi d'employer la première méthode. L'auto-assemblage est donc réalisé en solubilisant directement les copolymères $PS-b-(PAA)_{n=1;2}$ et $PS-b-(PGA)_{n=1;2}$ dans de l'eau pure (MilliQ Millipore système, $18\text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$). Cependant, les copolymères sous leur forme acide (COOH) ne sont pas directement solubles dans l'eau. Un équivalent d'hydroxyde de sodium (NaOH) par fonction acide carboxylique est donc ajouté de façon à déprotoner les blocs polyacides et ainsi favoriser le passage en solution. Dans de telles conditions, le pH des solutions est proche de 10, ce qui assure une dissociation totale des fonctions acides carboxyliques. Les segments poly(acide acrylique) et poly(acide glutamique) sont donc transformés, respectivement, en blocs polyélectrolytes de poly(acrylate de sodium) (PANa) et de poly(glutamate de sodium) (PGNa). Les températures de transitions vitreuses des blocs hydrophobes de polystyrène PS_{20} et PS_{24} ont été mesurées par DSC et estimées à 55°C et 60°C respectivement. A température ambiante, le PS est donc à l'état vitreux. De manière à donner de la mobilité aux chaînes de polystyrène et ainsi favoriser l'échange unimères/micelles, il est donc impératif de chauffer les solutions au-delà de la température de transition vitreuse des blocs PS. Tous les échantillons ont donc subi un recuit à 90°C .

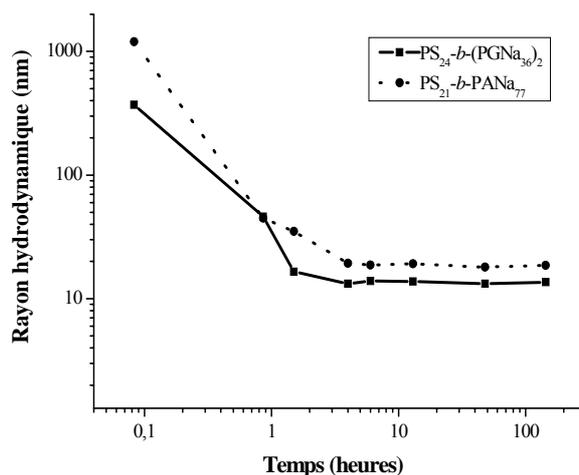


Figure III-1 : Stabilisation de la taille des agrégats pendant un recuit à 90 °C.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure III-1, le suivi de la taille des agrégats évaluée par le rayon hydrodynamique mesuré par diffusion dynamique de la lumière à 90° au cours du recuit à 90°C, se stabilise rapidement après 4 heures de traitement. Cet état d'équilibre n'évolue pas pour des temps de préparation plus longs. Une stabilisation aussi rapide a été plusieurs fois décrite dans la littérature pour des copolymères PS-*b*-PAA¹⁰⁻¹². Par exemple, Eisenberg et coll¹⁰ ont observé que pour un copolymère linéaire composé d'un bloc de PS de 23 unités et d'un bloc de PANa de 81 unités, l'équilibre est atteint après 30 min lorsque le recuit est effectué à une température de 100°C. Par la suite, avant chaque analyse, nous avons fait subir à toutes nos solutions un traitement thermique à 90°C sur une période d'au moins 12 heures. Il est important de préciser que les agrégats étudiés à température ambiante sont figés et que leur état d'équilibre correspond à celui obtenu à haute température.

Cette procédure de mise en solution (neutralisation + chauffage) s'avère parfaitement reproductible et efficace pour la totalité des copolymères synthétisés : différents essais de mise en solution réalisés dans des conditions identiques sur les copolymères PS₂₄-*b*-(PGNa₃₆)₂ et PS₂₁-*b*-PANa₇₇, conduisent *in fine*, à la formation d'objets bien définis possédant des tailles caractéristiques analogues (Figure III-2). Nous pouvons donc considérer que toutes les mesures effectuées correspondent à un état d'équilibre intrinsèque de nos copolymères, même si au final les micelles sont gelées à température ambiante.

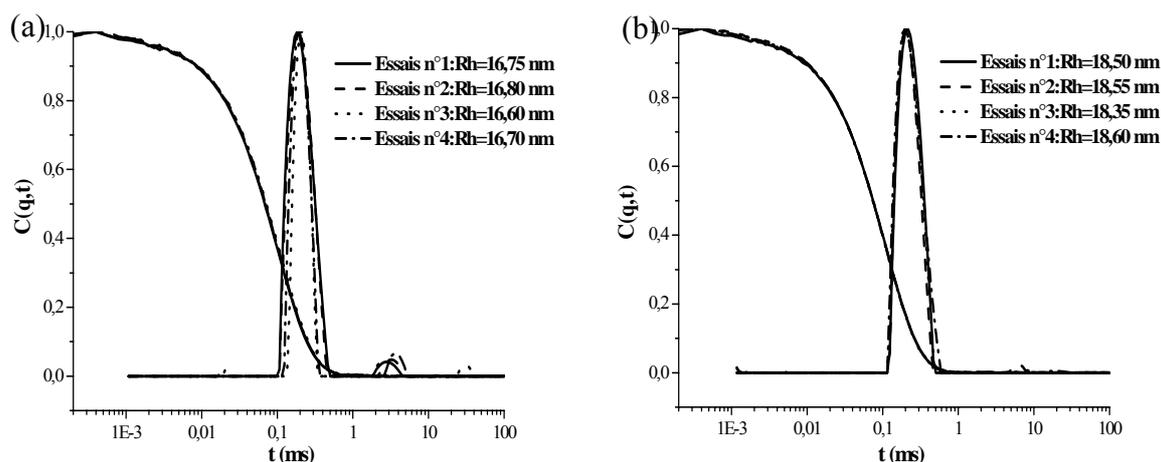


Figure III-2 : Tests de reproductibilité de la procédure de mise en solution. Fonctions d'autocorrélation et distributions des temps de relaxation (CONTIN) obtenues à 90° sur des solutions à $0,2wt\%$ de copolymères : (a) $PS_{24}-b-(PGNa_{36})_2$ sans sel ajouté et (b) $PS_{21}-b-PANa_{77}$ avec 0,5M NaCl.

De plus, aucun effet de la concentration initiale en polymère (C_p) sur la formation des agrégats n'a été constaté (Figure III-3) : sur une gamme de concentration de $0,1$ mg/ml à 10 mg/ml, les rayons hydrodynamiques sont similaires. On remarque néanmoins l'apparition, pour les concentrations élevées, d'une seconde population de particules, avec des temps de relaxation plus important et que nous attribuons, comme nous le développerons plus loin, à la dynamique de « paquets de micelles » (clusters).

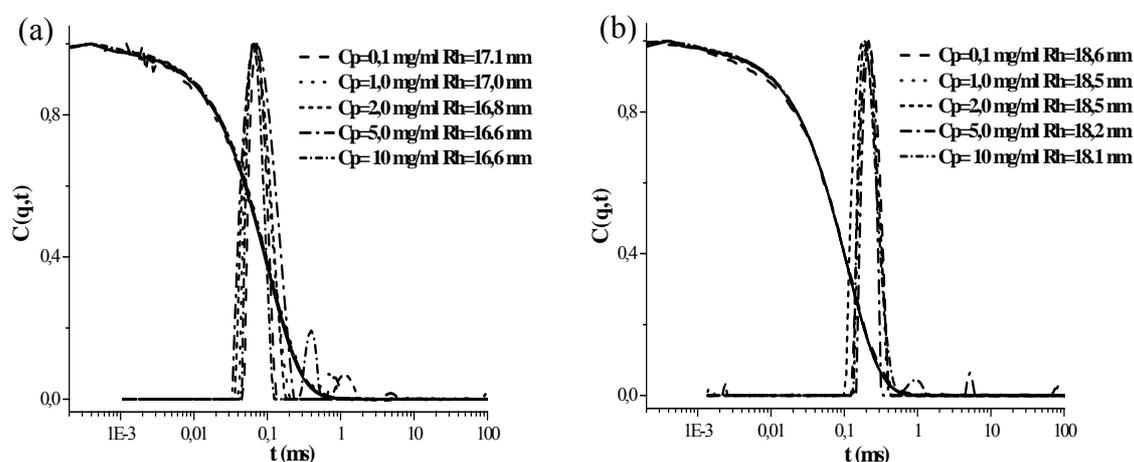


Figure III-3 : Effet de la concentration en polymère (C_p). Fonctions d'autocorrélation et distributions des temps de relaxation (CONTIN) obtenues à 90° sur des solutions de copolymères à différentes concentrations : (a) $PS_{24}-b-(PGNa_{36})_2$ sans sel ajouté et (b) $PS_{21}-b-PANa_{77}$ avec 0,5M NaCl.

Il est connu que certaines protéines peuvent se dégrader ou se dénaturer lorsqu'elles subissent un traitement thermique. Un point à contrôler concernant les copolymères à base de blocs polypeptidiques est donc l'effet de la procédure de solubilisation (neutralisation+chauffage) sur la structure chimique et spatiale de ces copolymères. Des

mesures du pouvoir rotatoire spécifique et de dichroïsme circulaire ultraviolet (CD-UV) effectuées sur un poly(glutamate de sodium) commercial ont confirmé que le recuit n'induit d'une part, aucune racémisation des carbones asymétriques et d'autre part, aucune dénaturation de la structure secondaire en hélice α . Nous avons cependant observé, pour des solutions concentrées (100 mg/mL) et à pH très élevé (>12), une précipitation progressive après 1 mois de stockage. Dans le cas des étoiles miktoarms PS-*b*-(PAA)₂, on suppose que le clivage par hydrolyse basique des liaisons esters entre les branches de PANa et le segment de PS provoque la coagulation du système. Pour les copolymères à base de poly(glutamate de sodium), la précipitation résulte certainement du clivage des liaisons amides peptidiques. Pour éviter tout désagrément, nos solutions ont donc été préparées avant chaque expérience et la valeur du pH n'a jamais excédé 10.

B-1-2 Détermination de la CAC.

L'idée était ici d'étudier l'influence de l'architecture sur la concentration d'agrégation critique (CAC). La CAC décrit les propriétés physiques et la stabilité d'un agrégat¹³. Dans le cas des molécules de tensioactifs de faible masse molaire, cette concentration micellaire critique, dénotée CMC, est suffisamment élevée ($\approx 10^{-3}$ M) pour être déterminée par diffusion de la lumière. S'agissant de copolymères amphiphiles, cette technique est souvent inadaptée du fait de la très faible concentration ($\approx 10^{-6}$ M) à laquelle la micellisation a lieu. Pour déterminer la valeur de la CAC, nous avons utilisé la spectroscopie de fluorescence. Cette technique d'analyse est très sensible et permet de travailler à des concentrations très faibles ; elle a souvent été utilisée pour mesurer la CAC des systèmes de copolymères amphiphiles^{9, 10, 14-17}. La sonde fluorescente choisie pour cette étude est le pyrène. Cette molécule hydrophobe possède une limite de solubilité dans l'eau très faible : $7 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹. Ainsi, en phase aqueuse, le pyrène va préférentiellement migrer dans le cœur hydrophobe des micelles. Les changements de polarité de l'environnement du pyrène lors du transfert se traduisent directement par la modification de ses spectres d'absorption et d'émission. En analysant ces modifications, pour une série de solutions de concentrations différentes en polymère et une concentration constante en pyrène, il est possible de déterminer la CAC. Les expériences de fluorescence ont été réalisées sur des solutions de concentrations en copolymères PS-*b*-(PANa)_{n=1,2} comprises entre 10^{-7} et 10^{-4} M, avec une concentration en pyrène constante et égale à $6 \cdot 10^{-7}$ M (i.e., juste en dessous de sa limite de solubilité dans l'eau) ; ces solutions ont préalablement subi un recuit à 90°C pendant 24 heures.

La CAC peut être mesurée aussi bien en analysant les spectres d'émission que les spectres d'excitation du pyrène. La figure III-4 représente les deux types de spectres, obtenus pour différentes concentrations en polymère dans le cas du copolymère PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄.

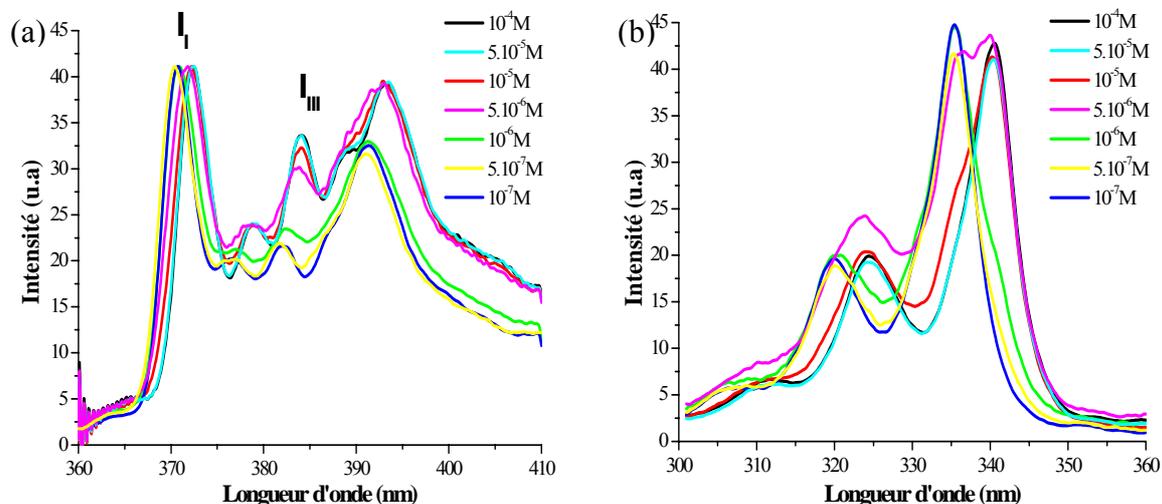


Figure III-4 : (a) Spectres de fluorescence (a) et d'excitation (b) du pyrène dans des solutions aqueuses de PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄ de différentes concentrations.

Dans les deux cas, les spectres mesurés sont très bien résolus et sont caractéristiques de la fluorescence du pyrène sous sa forme monomère. Sur les spectres d'émission (Figure III-4.a), on observe la modification de la structure vibrationnelle des intensités en fonction de la concentration du copolymère. En normalisant les spectres sur l'intensité du pic I_I (373 nm), on note une augmentation de l'intensité de la bande I_{III} (384 nm) avec la concentration en copolymère. Il a été montré¹⁸ qu'une telle perturbation du spectre de fluorescence est induite par le transfert du pyrène d'un milieu polaire à un milieu apolaire. Cette modification reflète donc la migration de la sonde fluorescente depuis l'eau vers les cœurs hydrophobes (PS) des agrégats de copolymères. Le rapport des intensités des bandes I_I/I_{III} est donc un indicateur de la présence de microdomaines hydrophobes et signale la présence d'agrégats en solution. En traçant ce rapport en fonction de la concentration en polymère, il est alors possible d'évaluer la valeur de la CAC comme le montre la figure III-5.a. Pour le copolymère PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄, l'ajustement des points expérimentaux par une sigmoïde nous permet d'estimer la valeur de la CAC à $2,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

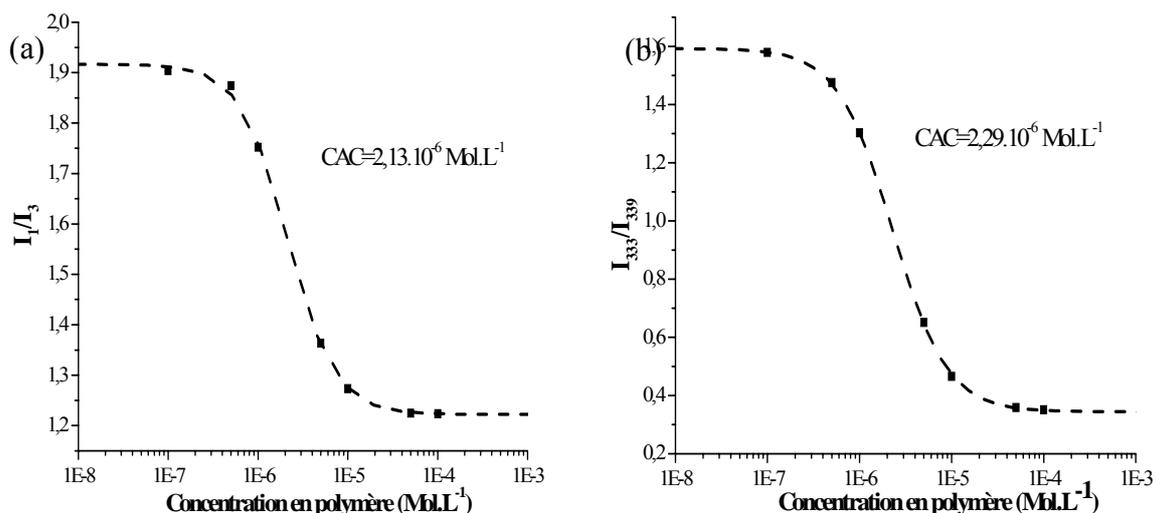


Figure III-5 : Evolution en fonction de la concentration en polymère, des rapports des intensité des bandes : (a) I_I/I_{III} (spectre d'émission), (b) I_{333}/I_{339} (spectre d'excitation), pour le copolymère PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄.

La micellisation peut être également détectée en analysant les spectres d'excitations (Figure III-4.b). Les maxima des spectres se déplacent vers les fortes longueurs d'onde lorsque la concentration en polymère augmente. Ce déplacement de type bathochrome reflète également un changement local de la polarité autour du pyrène. En représentant le rapport des intensités des signaux à 333 nm et 339 nm en fonction de la concentration (Figure III-5.b), nous déterminons une **CAC de $2,29 \cdot 10^6 \text{ mol.L}^{-1}$** pour le copolymère PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄ ce qui est en accord avec la valeur déterminée par émission. Les mesures de CAC ont donc été généralisées à l'ensemble des copolymères PS-*b*-(PANa)_{n=1;2}. Les valeurs obtenues en fonction de la longueur du bloc hydrophile et l'architecture des copolymères sont regroupées sur la Figure III-6.

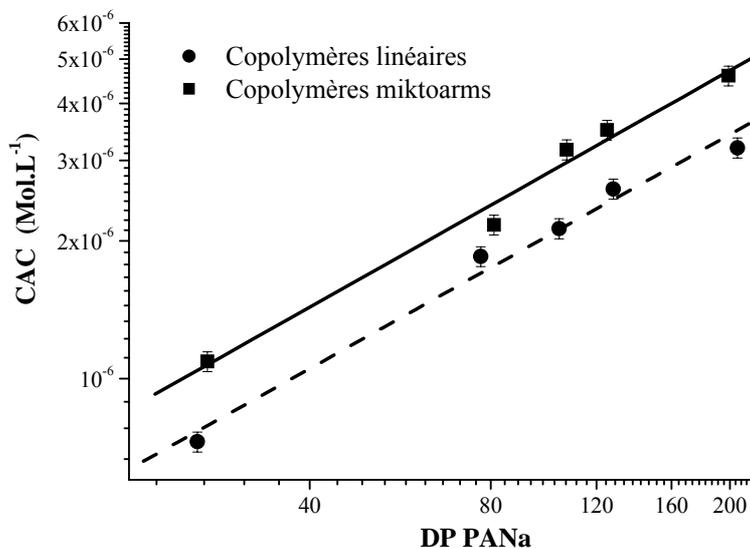


Figure III-6 : Dépendance de la CAC avec le degré de polymérisation du bloc PANa et l'architecture.

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

Les valeurs des CAC sont en bonne adéquation avec celles d'autres systèmes de copolymères amphiphiles déjà étudiés^{10, 14-17}. Les valeurs très faibles mesurées indiquent la formation d'agrégats très stables dans l'eau. Quelle que soit l'architecture, on note que les CAC augmentent avec le degré de polymérisation du bloc poly(acrylate de sodium). Ce comportement s'explique par l'accroissement de la solubilité des copolymères dans l'eau avec le taux de PANa. Enfin, les étoiles « miktoarm » présentent une valeur de CAC supérieure à celle des copolymères linéaires de même composition. Cette différence s'explique d'une part par la plus grande solubilité à composition équivalente des étoiles miktoarms. En effet, le point de ramification engendre un accroissement de la compacité des copolymères, ce qui a pour conséquence de diminuer les contacts défavorables entre le bloc polystyrène et l'eau. D'autre part, les copolymères miktoarms ont une plus grande difficulté à incorporer les agrégats ce que l'on peut expliquer par une diminution des degrés de liberté des blocs en raison du point de ramification. La combinaison de ces deux effets a pour conséquence de diminuer la stabilité des agrégats de copolymères miktoarms, par rapport à ceux formés par les copolymères linéaires.

Remarque : L'obtention tardive des copolymères $PS-b-(PGNa)_{n=1;2}$ ne nous a pas permis de déterminer leurs concentrations d'agrégations critiques. Cependant, il est raisonnable de penser que compte tenu de leurs caractéristiques assez proches avec les copolymères à base de poly(acrylate de sodium) (même bloc hydrophobe de PS et bloc polyélectrolyte), nous devrions mesurer des valeurs de CAC du même ordre de grandeur et observer les mêmes différences liées à l'architecture macromoléculaire.

B-1-3 Etude par diffusion de la lumière.

B-1-3-1 Diffusion dynamique de la lumière.

Afin de déterminer les rayons hydrodynamiques des agrégats, il est nécessaire de travailler en régime dilué ($C_p < C_p^*$), pour pouvoir considérer les particules comme isolées les unes des autres (aucune corrélation entre les objets). Les solutions ont donc été préparées suivant le protocole de mise en solution décrit précédemment (paragraphe B-1-1), avec des concentrations en polymère comprises entre 0.1 et 2 g.L⁻¹ pour être à la fois au dessus de la CAC et en régime dilué.

i) Système $PS-b-(PANA)_{n=1;2}$.

Les copolymères à blocs linéaires et miktoarm PS- b -(PANA) $_{n=1;2}$ ont été analysés de façon à étudier l'impact de la longueur du bloc hydrosoluble et celui de l'architecture sur le rayon hydrodynamique (R_H) des structures supramoléculaires formées. Pour chaque copolymère, les mesures ont été réalisées avec des solutions à différentes concentrations, à plusieurs angles de diffusion (entre 50° et 130°), avec ou sans sel (NaCl) ajouté. Nous décrirons tout d'abord l'approche utilisée pour déterminer le rayon hydrodynamique des agrégats en solution. Nous nous appuierons pour cela sur le cas de l'étoile miktoarm PS $_{20}$ - b -(PANA $_{40}$) $_2$. Puis, nous généraliserons cette démarche à l'ensemble des copolymères.

Le rayon hydrodynamique (R_H) des agrégats auto-assemblés dans l'eau a d'abord été déterminé sans sel ajouté. La figure III-7 représente les fonctions d'auto-corrélation $C(q,t)$ et les distributions des temps de relaxations $G(t)$ correspondantes (obtenues par la méthode CONTIN), mesurées pour le copolymère PS $_{20}$ - b -(PANA $_{40}$) $_2$, à une concentration $C_p=1 \text{ g.L}^{-1}$ et pour différents angles de diffusion (50° , 90° et 130°).

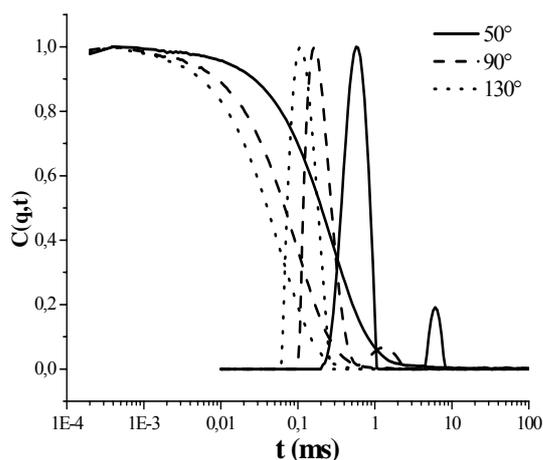


Figure III-7 : Fonctions d'auto-corrélation $C(q,t)$ et distributions des temps de relaxation $G(t)$ (Contin) pour une solution du copolymère PS $_{20}$ - b -(PANA $_{40}$) $_2$ ($C_p=1 \text{ g.L}^{-1}$), sans sel ajouté, et pour différents angles de diffusion.

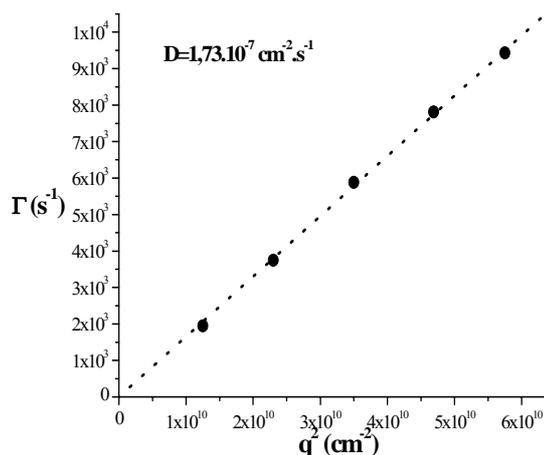


Figure III-8 : Fréquences de relaxation associées au mode rapide en fonctions de q^2 , correspondant aux conditions de la Figure III-7.

On distingue la présence de deux distributions des temps de relaxation, phénomène généralement observé pour tous les copolymères, quelle que soit leur concentration. Un comportement similaire a été également décrit dans le cas des polyélectrolytes linéaires¹⁹ et a été également observé dans des systèmes de micelles ou de colloïdes chargés²⁰⁻²³. Le mode de relaxation rapide est relié à la dynamique des micelles alors que le mode de relaxation lent est associé à la dynamique de « paquets d'agrégats ». Des interactions électrostatiques entre les objets chargés sont à l'origine de ces organisations secondaires, et la présence de ce mode lent

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

est d'autant plus marquée que les angles de diffusion sont petits, les concentrations élevées et les tailles des blocs polyélectrolytes importantes. L'étude de ce mode lent ne faisant pas partie des objectifs de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur le mode rapide. Pour chaque concentration en polymère, les fréquences de relaxation Γ associées au mode rapide ont été déterminées par la méthode CONTIN à plusieurs angles de diffusion. Un exemple typique de l'évolution de Γ en fonction de q^2 pour la même solution de copolymère PS₂₀-*b*-(PANA₄₀)₂ à 1 g.L⁻¹ est représenté sur la Figure III-8. La qualité de l'ajustement linéaire passant par l'origine nous garantit que le mode dynamique rapide, correspond uniquement à un mode de diffusion par translation des micelles et que la taille de ces dernières est homogène. A partir de la pente de cette droite, un coefficient de diffusion apparent (D) est obtenu et converti en rayon hydrodynamique apparent par l'intermédiaire de la relation de Stokes-Einstein (eq III-17). En traçant ces valeurs de R_H en fonction de la concentration en polymère puis, en extrapolant à concentration nulle, nous déterminons finalement la valeur du rayon hydrodynamique réel (R_H^0) des micelles de copolymère PS₂₀-*b*-(PANA₄₀)₂ en solution aqueuse sans sel ajouté (figure III-9). Dans ce cas précis, nous obtenons une valeur de $R_H^0=14,2$ nm.

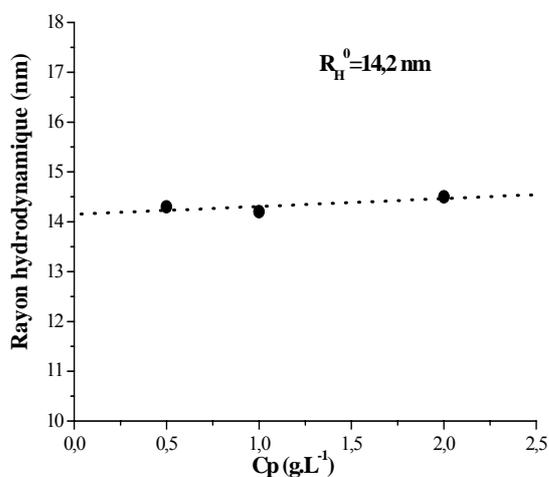


Figure III-9 : Evolution du rayon hydrodynamique apparent des micelles de PS₂₀-*b*-(PANA₄₀)₂ en fonction de Cp et extrapolation à concentration nulle

Nous avons ensuite déterminé la taille hydrodynamique des micelles en solution en présence de sel (NaCl). Les mesures de diffusion dynamique ont été réalisées sur des solutions de concentration en NaCl égale à 0,5 M afin d'écranter totalement les interactions électrostatiques présentes dans les parties polyélectrolytes des agrégats. Notons que le sel est ajouté après la procédure de mise en solution, c'est-à-dire lorsque les objets sont figés.

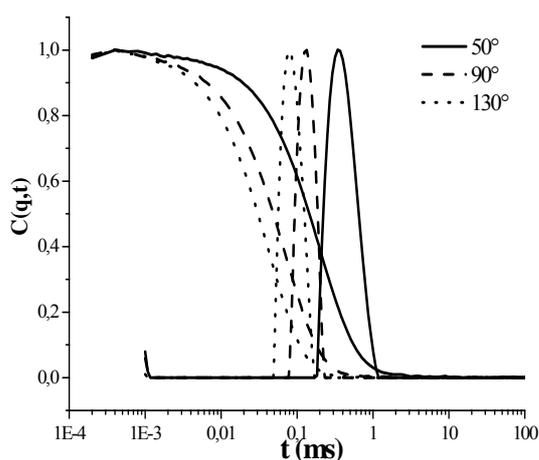


Figure III-10 : Fonctions d’auto-corrélation $C(q,t)$ et distributions des temps de relaxation $G(t)$ (Contin) pour une solution de copolymère $PS_{20}\text{-}b\text{-}(PANA_{40})_2$ ($C_p=0,92 \text{ g.L}^{-1}$), avec $0,5 \text{ M NaCl}$, et pour différents angles de diffusion.

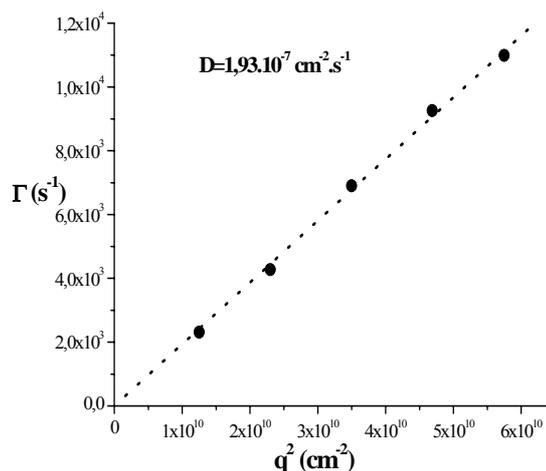


Figure III-11 : Fréquences de relaxation en fonctions de q^2 , correspondant aux conditions de la Figure III-10.

Un exemple représentatif des fonctions d’auto-corrélation $C(q,t)$ et des distributions des temps de relaxations $G(t)$ correspondantes obtenues par la méthode CONTIN, mesurées pour le copolymère $PS_{20}\text{-}b\text{-}(PANA_{40})_2$, à une concentration $C_p=0,92 \text{ g.L}^{-1}$ et pour différents angles de diffusion (50° , 90° et 130°) est présenté sur la Figure III-10. Contrairement aux solutions précédentes de force ionique nulle, on note une distribution unique des temps de relaxation, quelles que soient la concentration et l’angle de diffusion. L’ajout de sel a donc eu pour effet de faire disparaître le mode de relaxation lent précédemment observé, ce qui confirme l’origine électrostatique liée à la formation des « clusters ». De nouveau, les fréquences de relaxation sont mesurées pour différents angles et comme le montre la Figure III-11, leur évolution linéaire avec q^2 indique que seule la diffusion par translation a lieu dans le système et que les agrégats concernés sont homogènes en taille. En extrapolant à angle nul puis à concentration nulle, on obtient une valeur : $R_H^0=12 \text{ nm}$ (Figure III-12).

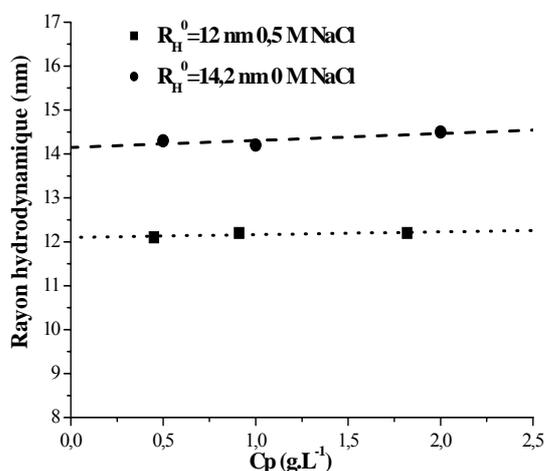


Figure III-12 : Evolution du rayon hydrodynamique apparent des micelles de $PS_{20}\text{-}b\text{-}(PANA_{40})_2$ en fonction de C_p , avec et sans sel ajouté et extrapolation à concentration nulle

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

L'étude par DLS des micelles obtenues dans l'eau à partir d'autres copolymères PS- b -(PANA) $_{n=1,2}$ a été réalisée selon la même procédure. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-3. Comparons tout d'abord les rayons hydrodynamiques des micelles à force ionique nulle aux valeurs théoriques de l'extension maximale l (avec $l = 0,25(DP_{PS}+DP_{PANA})$) des chaînes de copolymères correspondantes. On constate que la taille des micelles est toujours légèrement plus faible que les valeurs prenant en compte un étirement maximal des chaînes. On peut donc envisager pour tous les copolymères étudiés, la formation par auto-assemblage de morphologies de type micelles sphériques. Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec les valeurs des fractions molaires des blocs poly(acrylate de sodium) dans les copolymères ($\phi_{PANA} > 53\%$ mol).

		Sans sel			Avec sel (0,5 M NaCl)			
		Composition	ϕ_{PANA} % mol	$D_0 \cdot 10^7$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	R_H^0 (nm)	$D_0 \cdot 10^7$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	R_H^0 (nm)	l (nm)
Linéaires		PS ₂₁ - b -PANa ₂₆	53	2,13	11,5	2,5	9,8	11,75
		PS ₂₁ - b -PANa ₇₇	77	1,02	24	1,25	19,7	24,5
		PS ₂₁ - b -PANa ₁₂₈	85	0,818	30	1,01	24,3	37,25
		PS ₂₀ - b -PANa ₂₀₆	90	0,571	43	0,711	34,5	56,75
Miktoarms		PS ₂₁ - b -(PANa ₁₃) ₂	54	2,48	9,9	2,89	8,5	12
		PS ₂₀ - b -(PANa ₄₀) ₂	78	1,73	14,2	2,05	12	25,75
		PS ₂₁ - b -(PANa ₆₂) ₂	84	1,34	18,3	1,75	14	36,5
		PS ₂₀ - b -(PANa ₉₉) ₂	89	0,99	24,8	1,44	17,1	54,75

Tableau III-3 : Coefficient d'autodiffusion D_0 et rayon hydrodynamique R_H^0 des agrégats de copolymère PS- b -(PANA) $_{n=1,2}$ dans l'eau, avec et sans sel ajouté, déterminé par diffusion dynamique de la lumière.

Le rayon hydrodynamique dépend de la capacité de pénétration du solvant dans la couronne de la micelle. Plus la couronne est compacte (grand nombre d'agrégation), plus le rayon hydrodynamique se rapproche de la taille réelle de la micelle. Dans notre cas, les chaînes constituant la couronne sont étirées par la répulsion entre les charges. Ainsi, même pour les micelles ayant un faible nombre d'agrégation, le rayon hydrodynamique peut être considéré comme représentatif de la taille globale des micelles ($R=R_H^0$). A partir des données du tableau III-3 (solutions sans sel ajouté), nous pouvons donc représenter l'évolution du rayon des micelles en fonction du degré de polymérisation total ($N_{\text{total}} = DP_{PS}+DP_{PANA}$) et de l'architecture (Figure III-13)

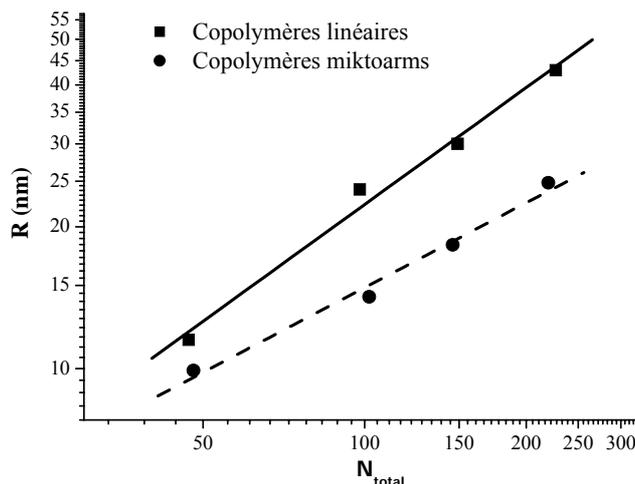


Figure III-13 : Evolution du rayon des micelles de PS-b-(PANA)_{n=1;2} en fonction du degré de polymérisation total et de l'architecture pour une force ionique nulle.

On peut d'abord constater que la taille globale des agrégats augmente linéairement avec N_{total} (échelle log), quelle que soit l'architecture. Cependant, cette croissance est moins prononcée dans le cas des étoiles miktoarms ($R \approx N_{total}^{0,6}$) comparée aux copolymères linéaires ($R \approx N_{total}^{0,82}$). Un comportement analogue a été décrit par Pispas et coll.²⁴ pour des étoiles miktoarms PS(PI)₃ dans un solvant sélectif du PI (heptane) et reflète un effet de l'architecture macromoléculaire sur la taille globale des micelles. Par ailleurs, à composition équivalente, les micelles de copolymères linéaires ont une dimension supérieure à celles d'étoiles miktoarms. Un résultat similaire a également été rapporté par Pispas et al.²⁵ pour des copolymères PS(PI)₂. Cet effet provient de la contribution prépondérante des blocs solubles à la taille globale des micelles de type « star-like ». Dans le cas des étoiles miktoarm, les branches de PANa étant deux fois plus courtes, leur participation à la dimension totale des particules est donc réduite par rapport au copolymère linéaire. Finalement, dans le Tableau III-3 on remarque que l'addition de NaCl induit une diminution de la taille des objets en solution. Ce comportement est bien connu pour les systèmes polyélectrolytes et correspond à un « écrantage » des interactions électrostatiques. Cet effet de la force ionique sur la taille des micelles sera plus amplement discuté en fin de chapitre.

ii) Système PS-b-(PGNa)_{n=1;2}

Des expériences de diffusion dynamique de la lumière ont également été réalisées sur les solutions aqueuses de copolymères PS-b-(PGNa)_{n=1;2}. Là encore, les mesures ont été effectuées avec différentes concentrations en polymères, à plusieurs angles de diffusion (entre 50° et 130°), avec ou sans NaCl ajouté.

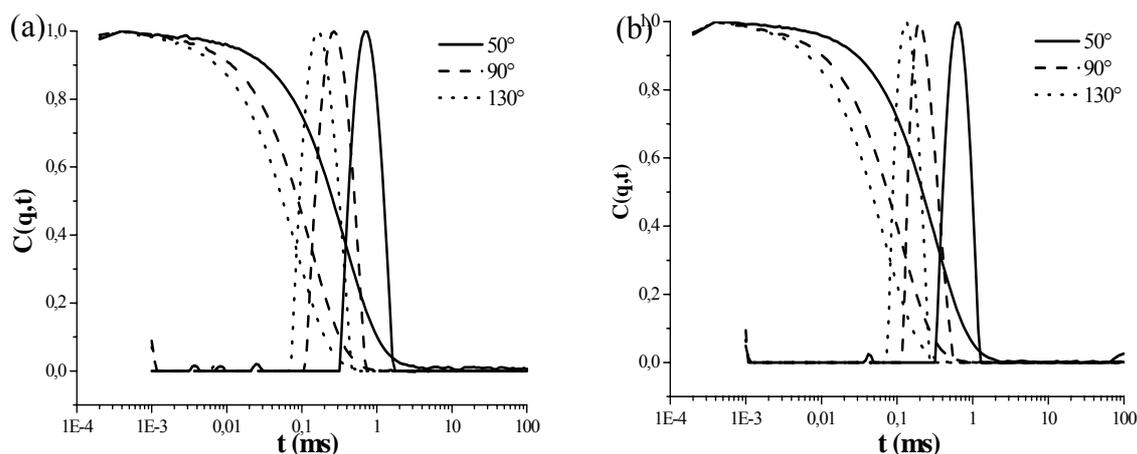


Figure III-14 : Fonctions d'auto-corrélation $C(q,t)$ et distributions des temps de relaxation $G(t)$ (Contin) à différents angles de diffusion, pour une solution de copolymère $PS_{20}-b-(PGNa_{51})_2$ ($C_p=2 \text{ g.L}^{-1}$) : (a) sans sel ajouté, (b) avec sel (0,5 M NaCl).

Les rayons hydrodynamiques réels des micelles, selon la force ionique des solutions, ont été extraits des données expérimentales en utilisant la méthode décrite auparavant (Tableau III-4). Notons tout d'abord que, contrairement au système $PS-b-(PANA)_{n=1;2}$, aucun mode lent n'est observé sur les distributions des temps de relaxation et ce, quelles que soient la concentration et la force ionique des solutions (Figure III-14). Les distributions sont monomodales et étroites, indépendamment de l'angle de diffusion. On constate ensuite que les valeurs des rayons hydrodynamiques des micelles à force ionique nulle sont inférieures à l'étirement maximal des chaînes des copolymères ($l=0,25DP_{PS}+0,375DP_{PGNa}$). Cette observation couplée au caractère asymétrique des copolymères ($\phi_{PGNa}>68\%$ mol) nous laisse supposer que le processus d'auto-assemblage conduit, là encore, à la formation de micelles sphériques.

		Sans sel		Avec sel (0,5 M)		l (nm)	
	Composition	ϕ_{PGNa} % mol	$D_0 \cdot 10^7$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	R_H^0 (nm)	D_0 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)		R_H^0 (nm)
Linéaires	$PS_{24}-b-PGNa_{36}$	68	1,44	17	1,89	13	19,5
	$PS_{24}-b-PGNa_{76}$	81	1,04	23,7	1,4	17,5	34,5
	$PS_{24}-b-PGNa_{104}$	86	0,883	27,8	1,21	20,3	45
	$PS_{24}-b-PGNa_{138}$	89	0,687	35,7	0,998	24,6	57,75
Miktoarms	$PS_{24}-b-(PGNa_{18})_2$	68	1,82	13,5	2,08	11,8	19,87
	$PS_{24}-b-(PGNa_{36})_2$	81	1,42	17,3	1,79	13,7	33
	$PS_{24}-b-(PGNa_{51})_2$	86	1,09	22,6	1,39	17,6	44,25
	$PS_{24}-b-(PGNa_{71})_2$	89	0,876	28	1,06	23,2	59,25

Tableau III-4 : Coefficient d'autodiffusion D_0 et rayon hydrodynamique R_H^0 des agrégats de copolymère PS-b-(PGNa) $_{n=1;2}$ dans l'eau, avec et sans sel ajouté, déterminé par diffusion dynamique de la lumière.

Comme précédemment, le rayon global des micelles peut être assimilé au rayon hydrodynamique. Son évolution avec le degré de polymérisation total et l'architecture des copolymères est représentée sur la figure III-15. Il apparaît clairement que la taille des micelles d'étoiles miktoarm est inférieure à celle des micelles de copolymères à blocs linéaires de même composition. Ce comportement est analogue à celui des copolymères PS-b-(PANA) $_{n=1;2}$ décrit plus haut et résulte, là encore, de la participation majoritaire des blocs hydrophiles à la taille globale des micelles. Finalement, et contrairement au système précédent, on ne remarque aucun effet de l'architecture sur l'évolution de la taille des micelles avec N_{total} ($R \approx N_{total}^{0,73}$ pour les étoiles miktoarm et les copolymères à blocs linéaires).

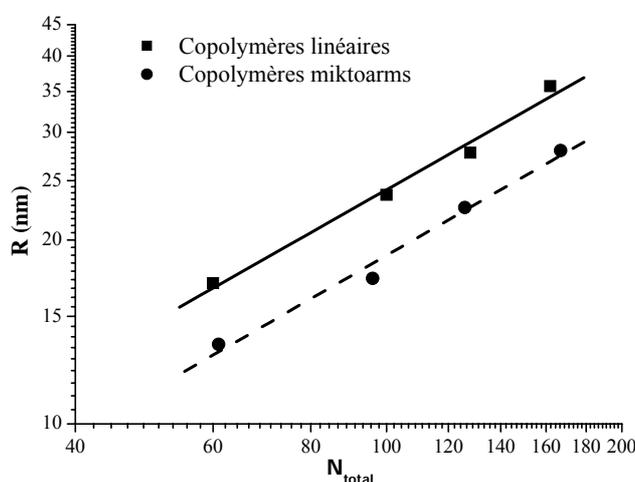


Figure III-15 : Evolution du rayon des micelles de PS-b-(PGNa) $_{n=1;2}$ en fonction du degré de polymérisation total et de l'architecture pour une force ionique nulle.

B-1-3-2 Diffusion statique de la lumière.

De manière à déterminer les caractéristiques précises des micelles, nous avons mené des expériences de diffusion statique de la lumière. Les paramètres tels que le rayon de giration (R_g), la masse molaire moyenne en masse (M_w) et le second coefficient du Viriel (A_2) ont été extraits des mesures de l'intensité diffusée par la méthode du diagramme de Zimm (voir paragraphe A-2-1). Ce formalisme s'applique en régime dilué ($C_p < C_p^*$), lorsque les particules sont suffisamment « diluées » pour être considérées comme isolées les unes des autres. Cependant, dans le cas de particules polyélectrolytes, les interactions électrostatiques peuvent induire une corrélation entre les objets, même pour une concentration inférieure à C_p^* . Nous avons d'ailleurs observé un tel phénomène en DLS pour les solutions de copolymères PS-b-(PANA) $_{n=1;2}$ sans sel ajouté. Les mesures de SLS doivent donc être

réalisées en présence de sel (0,5M NaCl) afin d'écranter totalement les interactions coulombiennes. Nous avons, en effet, constaté en DLS que dans de telles conditions de force ionique, tous les systèmes présentent une seule distribution des tailles.

Il est important de garder à l'esprit que les valeurs obtenues par SLS sur des micelles de copolymères à blocs sont des valeurs apparentes, en raison notamment des fluctuations de composition à l'intérieur des objets et de la signification controversée de l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration (dn/dc). De plus, l'interprétation des expériences de SLS est encore plus complexe dans les systèmes à base de « polyélectrolyte écranter » du fait des nombreuses espèces présentes en solution (polyions, contre-ions et co-ions).

i) Système PS- b -(PANA) $_{n=1;2}$.

La totalité des copolymères à base de poly(acrylate de sodium) a été analysée par SLS. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-5. Deux diagrammes de Zimm caractéristiques, mesurés pour le copolymère à blocs linéaire PS $_{21}$ - b -PANa $_{128}$ et l'étoile miktoarm PS $_{21}$ - b -(PANa $_{62}$) $_2$ sont présentés sur la figure III-16.

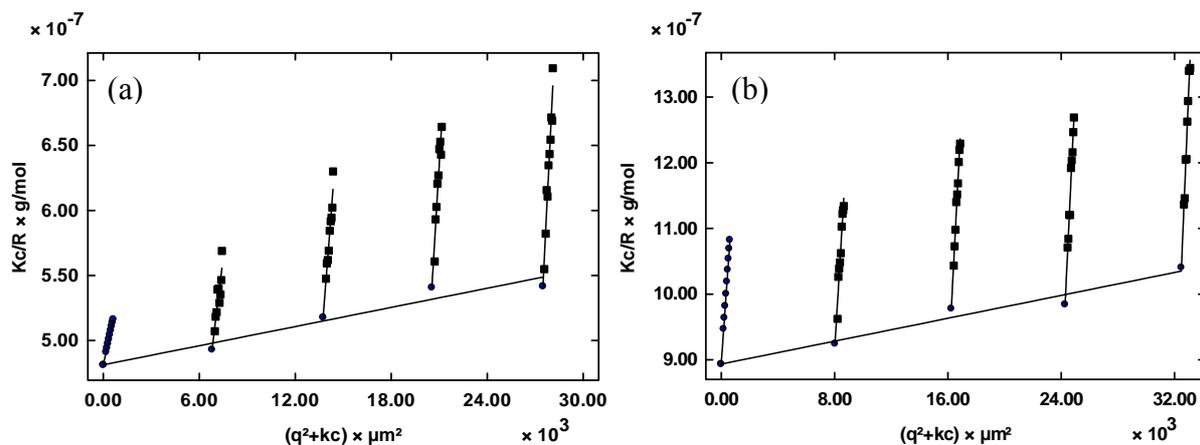


Figure III-16 : Diagrammes de Zimm des copolymères : (a) PS $_{21}$ - b -PANa $_{128}$ et (b) PS $_{21}$ - b -(PANa $_{62}$) $_2$

Toutes les solutions de copolymères conduisent à un second coefficient du Viriel A_2 positif. Cela signifie que, malgré la présence de sel (0,5 M NaCl), les interactions entre les blocs hydrosolubles et les molécules d'eau sont toujours favorables et que les interactions défavorables entre le cœur hydrophobe de PS et le solvant sont restreintes. Dans ces conditions, les micelles peuvent être considérées en bon solvant. Cependant, aucune tendance générale concernant l'effet de l'architecture sur A_2 ne peut être dégagée.

	Composition	ϕ_{PANa} % mol	R_H^0 (nm)	Rg (nm)	Rg/ R_H	$M_{w\text{micelle}}$ (g.mol ⁻¹)	A_2 (mol.dm ³ .g ⁻²)
Linéaires	PS ₂₁ - <i>b</i> -PANa ₂₆	53	9,8	-	-	1,129.10 ⁶	3,9.10 ⁻⁸
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PANa ₇₇	77	19,7	12,8	0,65	1,803.10 ⁶	6,04.10 ⁻⁸
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PANa ₁₂₈	85	24,3	18,8	0,77	2,078.10 ⁶	1,85.10 ⁻⁸
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PANa ₂₀₆	90	34,5	28,9	0,84	2,31.10 ⁶	2,014.10 ⁻⁸
Miktoarms	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PANa ₁₃) ₂	54	8,5	-	-	7,215.10 ⁵	3,1.10 ⁻⁸
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PANa ₄₀) ₂	78	12	-	-	8,381.10 ⁵	5,3.10 ⁻⁸
	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PANa ₆₂) ₂	84	14	-	-	1,119.10 ⁶	3,9.10 ⁻⁸
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PANa ₉₉) ₂	89	17,1	11,5	0,67	1.06.10 ⁶	1,105.10 ⁻⁷

Tableau III-5 : Récapitulatif des paramètres des micelles de copolymère PS-*b*-(PANa)_{n=1 ;2} dans l'eau, avec sel ajouté, déterminés par DLS et SLS.

Si l'on considère ensuite les masses molaires moyennes en masse M_w , obtenues par la méthode de la double extrapolation, il apparaît qu'elles sont très supérieures aux masses molaires des copolymères pris individuellement. Cela démontre bien la participation de plusieurs macromolécules au processus d'auto-assemblage. Nous remarquons par ailleurs que les masses molaires moyennes des micelles sont inférieures dans le cas des étoiles miktoarm que dans celui des copolymères linéaires de même composition. De plus, ces masses augmentent avec la fraction du bloc PANa dans les copolymères (excepté pour le copolymère PS₂₀-*b*-(PANa₉₉)₂).

Les valeurs des rayons de giration (R_g) des micelles, n'ont pas été déterminées pour tous les copolymères. En effet, pour les agrégats de petite taille ($R_H^0 < 14$), la détermination du rayon de giration est sujette à caution du fait de l'incertitude expérimentale. Pour les cas où une valeur de R_g a pu être extraite, nous avons comparé cette valeur à celle du rayon hydrodynamique obtenu dans les mêmes conditions (avec sel ajouté) à travers le rapport R_g/R_H^0 . Le rapport de ces deux rayons est caractéristique de la structure diffusante^{1, 2} et est égale à 0,774 pour une sphère uniforme, 1 pour une structure creuse de type vésiculaire, 1,5 pour une conformation de type pelote statistique et supérieur à 1,8 pour une structure de type bâtonnet. Pour nos copolymères, nous obtenons des valeurs très proches de la valeur théorique 0,77 ($0,65 < R_g/R_H^0 < 0,84$) correspondant à une structure dense, uniforme et sphérique. Cela signifie que les agrégats de copolymères PS-*b*-(PANa)_{n=1 ;2} adoptent une morphologie de type micelle sphérique, comme nous l'avons envisagé à la suite des mesures de DLS.

ii) Système $PS-b-(PGNa)_{n=1;2}$

Les copolymères $PS-b-(PGNa)_{n=1;2}$ ont également été étudiés par diffusion statique de la lumière. La figure III-17 illustre deux exemples de diagrammes de Zimm obtenus pour ces systèmes.

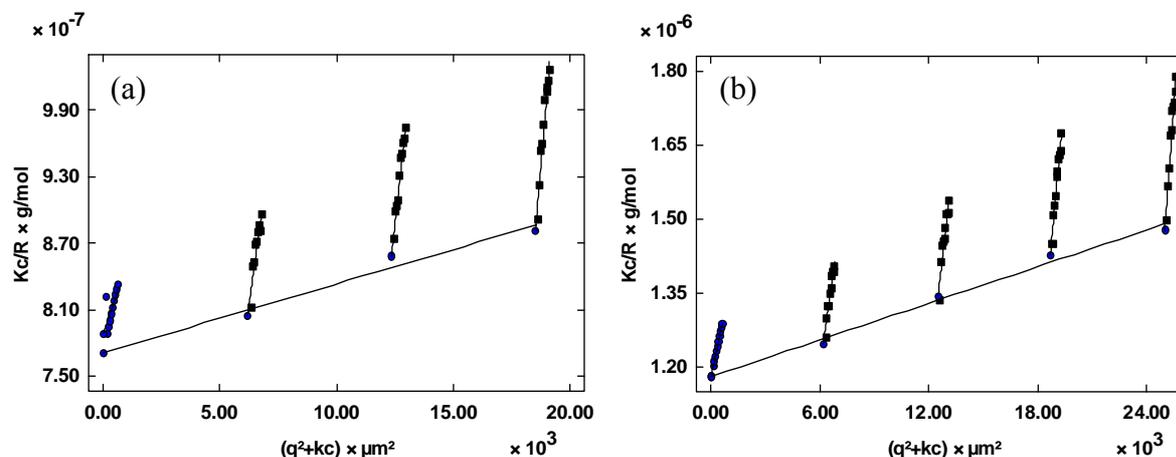


Figure III-17 : Diagrammes de Zimm des copolymères : (a) $PS_{24}-b-PGNa_{138}$ et (b) $PS_{24}-b-(PGNa_{71})_2$.

Les grandeurs R_g , M_w et A_2 extraits des diagrammes de Zimm sont regroupés au sein du tableau III-6. Les valeurs positives du second coefficient du Viriel nous indiquent, comme pour le système à base de poly(acrylate de sodium), que les objets diffusants sont dans des conditions de bon solvant. Là encore, aucun véritable comportement de A_2 ne peut être discuté en fonction de la composition des copolymères et de l'architecture macromoléculaire.

	Composition	ϕ_{PANa} % mol	R_H^0 (nm)	R_g (nm)	R_g/R_H	$M_{w,micelle}$ ($g \cdot mol^{-1}$)	A_2 ($mol \cdot dm^3 \cdot g^{-2}$)
Linéaires	$PS_{24}-b-PGNa_{36}$	68	13	-	-	$1,029 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
	$PS_{24}-b-PGNa_{76}$	81	17,5	15,2	0,87	$1,17 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	$PS_{24}-b-PGNa_{104}$	86	20,3	15,8	0,78	$1,102 \cdot 10^6$	$9,7 \cdot 10^{-8}$
	$PS_{24}-b-PGNa_{138}$	89	24,6	16,7	0,68	$1,297 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
Miktoarms	$PS_{24}-b-(PGNa_{18})_2$	68	11,8	-	-	$8,292 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^{-9}$
	$PS_{24}-b-(PGNa_{36})_2$	81	13,7	-	-	$6,178 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
	$PS_{24}-b-(PGNa_{51})_2$	86	17,6	15,7	0,89	$6,975 \cdot 10^5$	$6,15 \cdot 10^{-8}$
	$PS_{24}-b-(PGNa_{71})_2$	89	23,2	19,2	0,82	$8,471 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^{-8}$

Tableau III-6 : Récapitulatif des paramètres des micelles de copolymère $PS-b-(PGNa)_{n=1;2}$ dans l'eau, avec sel ajouté, déterminés par DLS et SLS.

Comme dans les cas précédents, les micelles de copolymères linéaires sont caractérisées par une masse molaire plus élevée que les agrégats d'étoiles miktoarm, à

composition identique. En revanche, aucune dépendance de la masse avec la fraction du bloc poly(glutamate de sodium) ne peut être dégagée. Intéressons nous maintenant au rayon de giration et au rapport R_g/R_H^0 . Comme le rayon hydrodynamique R_H^0 , R_g augmente avec la longueur du bloc PGNa et le rapport des deux rayons se rapproche de la valeur théorique 0,77 ($0,78 < R_g/R_H^0 < 0,89$), signe que les copolymères PS-b-(PGNa)_{n=1;2} eux aussi s'auto-assemblent dans l'eau sous la forme de micelles sphériques.

B-1-4 Etude par microscopie électronique à transmission.

Pour clore cette partie dédiée à l'étude de la formation, de la stabilité et de la morphologie des agrégats auto-assemblés de copolymères PS-b-(PANA)_{n=1;2} et PS-b-(PGNa)_{n=1;2}, nous avons tenté de visualiser les structures obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM). En effet, cette technique, à travers l'observation directe des échantillons, permet de déterminer sans ambiguïté les morphologies obtenues après micellisation. La méthode de préparation des échantillons consiste à déposer une solution aqueuse de copolymère sur une grille de microscopie électronique puis, à ajouter un agent de contraste (solution aqueuse d'acétate d'uranyle). Cet agent n'est pas un marqueur spécifique comme peuvent l'être le tétraoxyde de ruthénium (RuO₄) et le tétraoxyde d'osmium (OsO₄). Il se dépose autour des objets (contraste négatif) et révèle ainsi leurs dimensions globales. Les échantillons sont ensuite analysés sous la forme de dépôt sec. Les tailles observées ne peuvent donc pas être comparées de façon quantitative aux dimensions précédemment mesurées en solution par SLS et DLS.

La Figure III-18 montre plusieurs exemples de clichés obtenus par TEM pour différents copolymères. L'interprétation des clichés ne peut être que qualitative du fait de la très forte agrégation des particules entre-elles. Cette agrégation résulte de la méthode de préparation des échantillons. En effet, la solution d'acétate d'uranyle que nous avons utilisé pour effectuer le marquage est très acide et provoque la coagulation des agrégats.

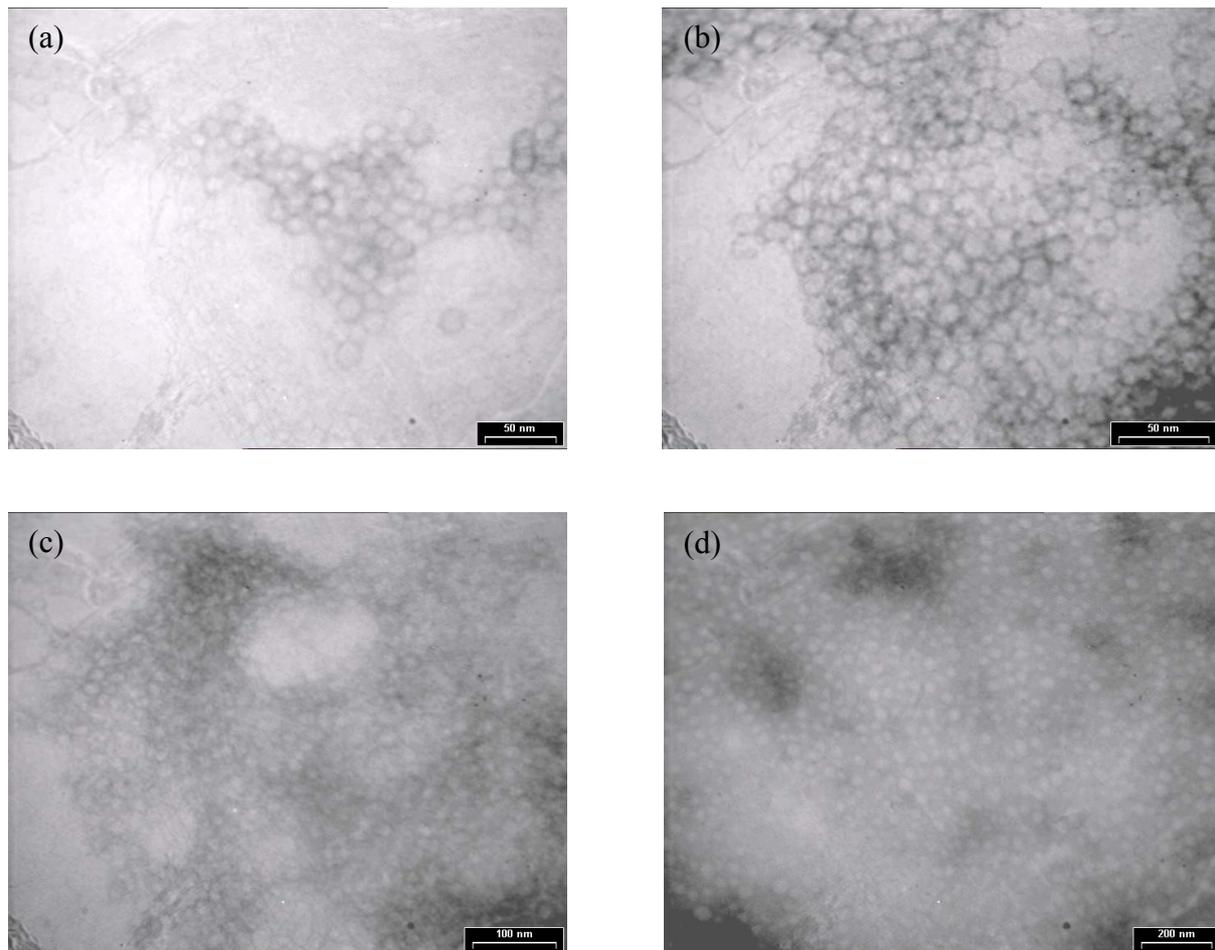


Figure III-18 : Clichés de microscopie électronique à transmission des micelles de : (a) $PS_{21}\text{-}b\text{-}(PANA_{13})_2$, (b) $PS_{21}\text{-}b\text{-}PANA_{26}$, (c) $PS_{24}\text{-}b\text{-}(PGNa_{36})_2$ et (d) $PS_{24}\text{-}b\text{-}PGNa_{76}$.

Nous pouvons toutefois observer la présence de particules sphériques faiblement dispersées en tailles pour tous les copolymères étudiés (quelles que soient la nature du bloc hydrophile et l'architecture). De plus, l'homogénéité de la densité électronique à l'intérieur des objets est caractéristique d'une morphologie de type micelle sphérique. Si on compare qualitativement les tailles des particules, on constate que, globalement, les micelles d'étoiles miktoarm sont plus petites que les micelles de copolymères à blocs linéaires de même composition et même masse molaire. Ces observations sont parfaitement cohérentes avec les résultats de diffusion dynamique et statique de la lumière.

Ainsi, grâce aux expériences combinées de fluorescence, de diffusion de la lumière et de microscopie électronique à transmission, nous avons pu caractériser la forme et la taille des micelles formées à partir des copolymères amphiphiles $PS\text{-}b\text{-}(PAA)_{n=1;2}$ et $PS\text{-}b\text{-}(PGA)_{n=1;2}$. Des micelles sphériques sont obtenues par auto-assemblage, lorsque les copolymères sont

dissous dans l'eau, solvant sélectif des blocs polyelectrolytes. Ces micelles sont constituées d'un cœur dense et hydrophobe de polystyrène, enveloppés d'une couronne hydrophile de poly(acrylate de sodium) ou de poly(glutamate de sodium) gonflée par l'eau (Figure III-19). Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons de façon quantitative à la structure interne de ces micelles sphériques.

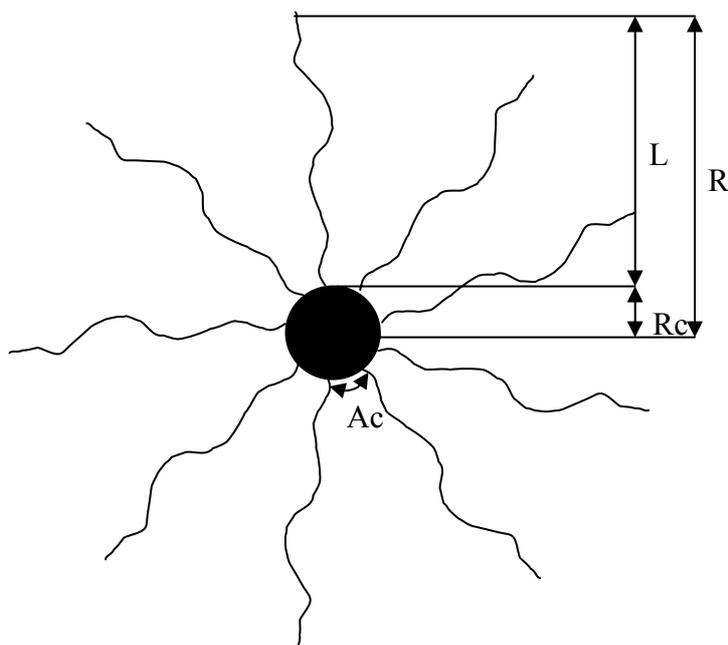


Figure III-19 : Représentation d'une micelle sphérique et de ses paramètres structuraux : Le rayon globale R, le rayon du cœur R_c , l'épaisseur de la couronne L, le nombre d'agrégation Z et la surface par chaîne à l'interface cœur/couronne A_c .

B-2 Structure interne des micelles.

Jusqu'à présent nous avons caractérisé les micelles de manière globale. Pour analyser plus finement l'impact de l'architecture macromoléculaire sur le processus d'auto-assemblage, nous nous sommes intéressés à l'organisation des agrégats à l'échelle locale en déterminant des paramètres structuraux comme le rayon du cœur R_c , l'épaisseur de la couronne L, le nombre d'agrégation Z etc (Figure III-19).

B-2-1 Système PS-b-(PANA)_{n=1 ;2}.

Deux voies différentes ont été utilisées pour obtenir les paramètres structuraux des micelles de PS-b-(PANA)_{n=1 ;2}. Dans la première approche, nous avons réexploité les résultats obtenus précédemment par diffusion dynamique et statique de la lumière. Dans la seconde, des expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) ont été effectuées.

B-2-1-1 Détermination des paramètres structuraux par diffusion de la lumière.

Le lecteur peut reprendre les données du Tableau III-5 correspondant aux copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1;2}. Nous utiliserons ici les valeurs du rayon hydrodynamique à force ionique nulle (R_H^0) et de la masse molaire moyenne en masse des micelles ($Mw_{micelle}$). Il est important de rappeler que $Mw_{micelle}$ doit être considérée comme une valeur apparente, comme par conséquent les paramètres structuraux qui en découlent. Le nombre d'agrégation Z qui correspond au nombre de chaînes composant une micelle est calculé selon l'équation suivante :

$$Z = \frac{\overline{Mw}_{micelle}}{\overline{Mw}_{copolymères}} \quad \text{Eq. III - 26}$$

avec $Mw_{copolymère}$ la masse molaire du copolymère, que l'on détermine en prenant en compte la masse des contre-ions Na^+ et en considérant une neutralisation quantitative des fonctions acides carboxyliques. Le cœur de polystyrène est considéré comme sphérique, dense et homogène. Dans de telles conditions son volume V_c s'exprime comme :

$$V_c = (4/3)\pi Rc^3 = ZN_{PS}M_{styrène} / \rho_{PS}N_A \quad \text{Eq. III - 27}$$

où Rc est le rayon du cœur, N_{PS} le degré de polymérisation du bloc PS, $M_{styrène}$ la masse molaire du styrène, N_A le nombre d'Avogadro et ρ_{PS} la densité du polystyrène dans le fondu à 25°C ($\rho_{PS}=1,05 \text{ g.cm}^{-3}$). Le rayon du cœur est alors donné par :

$$Rc = \left(\frac{3\overline{M}_{PS}}{4\pi\rho_{PS}N_A} Z \right)^{1/3} \quad \text{Eq. III - 28}$$

La surface par chaîne, Ac , est une grandeur très importante pour l'étude du processus de micellisation. Ce paramètre correspond à l'aire occupée par une chaîne de copolymère à l'interface cœur/couronne (Figure III-19). Sa valeur peut être déduite en utilisant l'expression suivante :

$$Ac = \frac{4\pi Rc^2}{Z} \quad \text{Eq. III - 29}$$

Les contacts énergétiquement défavorables entre l'eau et le PS ont tendance à limiter la valeur de Ac , alors que les contraintes stériques, électrostatiques et entropiques (étirement des blocs) dans la couronne ont pour effet d'augmenter cette surface. Sa valeur renseigne donc sur l'état d'équilibre des micelles. Finalement, en considérant que le rayon hydrodynamique

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

donne une bonne approximation du rayon global des micelles, nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couronne L comme la différence :

$$L = R_H^0 - R_c \quad \text{Eq. III - 30}$$

Les valeurs des paramètres structuraux pour les micelles à base de poly(acrylate de sodium) sont calculées en utilisant les expressions précédentes ; ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III-7. L'analyse de ces résultats sera associée à celle concernant la diffusion de neutrons aux petits angles (paragraphe B-2-1-3).

		Cœur			Couronne	
Composition		Z	Rc (nm)	Ac (nm ²)	L (nm)	L ^{*(a)} (nm)
Linéaires	PS ₂₁ -b-PANa ₂₆	235	5,8	1,8	5,7	6,5
	PS ₂₁ -b-PANa ₇₇	188	5,4	1,9	18,6	19,3
	PS ₂₁ -b-PANa ₁₂₈	144	4,9	2,1	25,1	32
	PS ₂₀ -b-PANa ₂₀₆	106	4,4	2,3	38,6	51,5
Miktoarms	PS ₂₁ -b-(PANa ₁₃) ₂	138	4,8	2,1	5,1	3,4
	PS ₂₀ -b-(PANa ₄₀) ₂	83	4,1	2,4	10,1	10
	PS ₂₁ -b-(PANa ₆₂) ₂	77	4	2,6	14,3	15,6
	PS ₂₀ -b-(PANa ₉₉) ₂	50	3,4	2,9	21,4	24,9

(a) L* Longueur théorique du bloc PANa complètement étiré : L*=0,25* DP_{PANa}/nombre de branches.

Tableau III-7 : Récapitulatif des paramètres structuraux des micelles de PS-b-(PANa)_{n=1,2} déterminés à partir des mesures de SLS.

B-2-1-2 Détermination des paramètres structuraux par diffusion des neutrons aux petits angles.

Les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, Saclay) sur le spectromètre PACE, avec la collaboration d'**Annie Brûlet**. Nous avons réalisé nos expériences à plusieurs configurations (voir partie expérimentale), de manière à obtenir des spectres de diffusion sur une gamme de vecteur de diffusion la plus large possible (0,002 Å⁻¹ < q < 0,3 Å⁻¹). Tous les échantillons ont été préparés suivant la même procédure de mise en solution que celle décrite précédemment, à des concentrations en copolymère de 1 % massique. L'eau « légère » (H₂O) a cependant été remplacée par de l'eau lourde (D₂O) afin d'améliorer le contraste et diminuer le signal incohérent. Une faible quantité de sel (0,1 M NaCl) est également ajoutée après la micellisation de manière à écranter les interactions électrostatiques entre les micelles

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

chargées. Chaque spectre a fait l'objet d'une correction supplémentaire de la diffusion incohérente du soluté inférieure à $3.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

La Figure III-20 regroupe, à titre d'exemple, quelques profils de l'intensité diffusée en SANS par les micelles de différents copolymères PS-*b*-(PANa)_{n=1;2}. Nous avons également reporté sur ces graphiques l'ajustement des spectres expérimentaux par le facteur de forme théorique d'une sphère dure (Eq III-24 paragraphe A-3) présentant une dispersion en taille de type « log-normale ». Pour réaliser ces ajustements nous avons utilisé une routine en Fortran développée par Julian Oberdisse (Montpellier) qui prend en compte, à la fois la polymétrie des particules et la résolution expérimentale (voir partie expérimentale). On peut tout d'abord noter l'absence de pics de structure dans le domaine des faibles q ($q < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$) sur les spectres de diffusion expérimentaux, montrant que les interactions entre les particules sont faibles, voire inexistantes. Nous pouvons alors considérer que le facteur de structure ($S(q)$) est égal à 1 et qu'il n'intervient pas dans l'expression de l'intensité diffusée (Eq III-22 paragraphe A-3). Nous observons par ailleurs, dans le domaine des grands q ($q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$), une décroissance de l'intensité en q^{-4} , caractéristique d'un objet dense et d'une interface nette (loi de Porod). Il apparaît clairement que le facteur de forme théorique d'une sphère dense coïncide parfaitement avec le facteur de forme expérimental. Les rayons obtenus à partir de ces ajustements ($3,3 \text{ nm} < R_c < 4,8 \text{ nm}$), sont très inférieurs aux rayons hydrodynamiques déterminés par DLS ($9,9 \text{ nm} < R_H^0 < 43 \text{ nm}$). Ces observations suggèrent que seul le cœur dense de polystyrène contribue au signal de SANS, alors que la couronne polyélectrolyte de PANa très étirée et gonflée par le solvant est pratiquement invisible. Une telle approximation (« bare core ») a déjà été invoquée pour l'étude de micelles chargées par SANS^{16, 26, 27}. Les résultats de Groenewegen et al.¹¹ corroborent cette approximation. Dans leur étude, les dimensions de micelles sphériques d'un copolymère diblocs linéaire PS₂₀-*b*-PANa₈₅ ont été extraites par SANS, en utilisant la méthode de variation de contraste. Cette technique permet de masquer spécifiquement le cœur ou la couronne en réalisant des mélanges H₂O/D₂O. La valeur du rayon du cœur déterminée par ces auteurs, $R_c=4,48 \text{ nm}$, est très proche de celle obtenue dans le cas de notre copolymère PS₂₁-*b*-PANa₇₇ de composition chimique quasi-identique : $R_c=4,4 \text{ nm}$ (Figure III-20.a). Notre hypothèse est également étayée par les valeurs des densités de longueur de diffusion de chaque bloc. En effet, dans l'eau deutériée ($\rho_{D2O} = 6,4.10^{-10} \text{ cm}^{-2}$) le contraste d'une particule dense de PS ($\Delta\rho_{PS} = \rho_{D2O}-\rho_{PS} = 6,4.10^{-10}-1,41.10^{-10} = 4,99.10^{-10} \text{ cm}^{-2}$) est plus de deux fois plus important que celui d'une particule dense de PANa ($\Delta\rho_{PANa} = \rho_{D2O}-\rho_{PANa} = 6,4.10^{-10}-4,26.10^{-10} = 2,14.10^{-10} \text{ cm}^{-2}$). De plus, comme la

couronne de PANa n'est pas dense mais très hydratée par le D₂O, son contraste est encore plus diminué. Nous pourrions donc considérer par la suite que le facteur de forme observé correspond bien au seul cœur de PS.

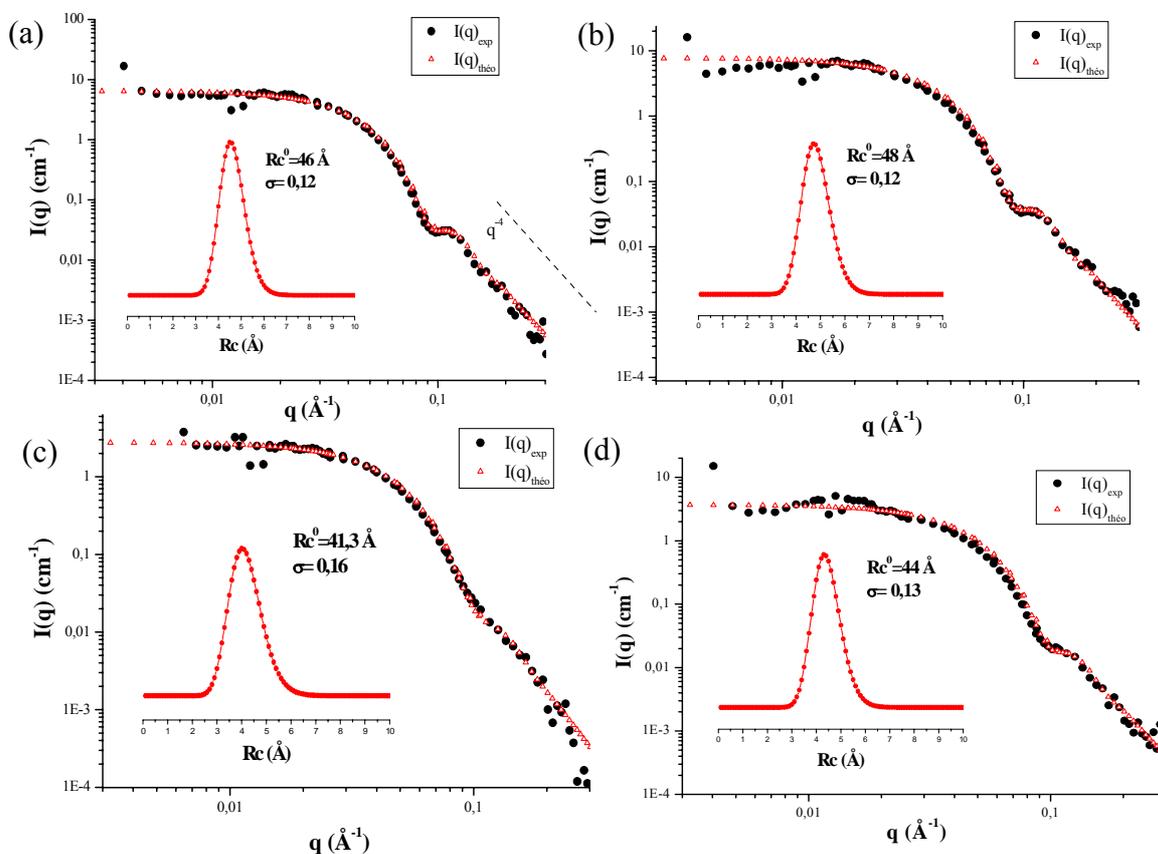


Figure III-20 : Profil de l'intensité diffusée en SANS par les micelles de différents copolymères : (a) PS₂₁-*b*-(PANA₁₃)₂, (b) PS₂₁-*b*-PANA₂₆, (c) PS₂₀-*b*-(PANA₄₀)₂ et (d) PS₂₁-*b*-PANA₇₇; ajustement par le facteur de forme théorique d'une sphère dense polydispense dont la distribution des tailles (voir insert) est de type log-normale.

La prise en compte de la résolution expérimentale dans l'ajustement nous permet de déterminer la polydispersité réelle (σ) des micelles. Nous pouvons ainsi constater la très bonne définition de nos micelles ($\sigma < 0,16$).

La diffusion des neutrons est sensible aux zones où la densité des longueurs de diffusion varie rapidement sur de courtes distances. Ainsi, l'interface abrupte cœur/couronne hydratée, provoque, comme nous avons pu l'observer, une décroissance de manière oscillante de l'intensité diffusée en q^{-4} . La taille du cœur est alors liée à la période de ces oscillations, qui sont révélées par une représentation de type Porod ($q^4 I(q)$ en fonction de q). Dans cette représentation, la taille des cœurs de polystyrène est liée à la position de la première oscillation (q^*) par la relation $Rc = 2,7/q^*$ pour le cas de sphères monodisperses. Nous avons représenté sur la Figure III-21 les courbes obtenues en représentation de Porod pour les

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

mêmes copolymères PS-*b*-(PANA)_{n=1;2} que ceux déjà décrits dans la Figure III-20. Sur cette figure, nous avons aussi reporté les facteurs de forme théoriques de sphères denses déduits par les ajustements précédents.

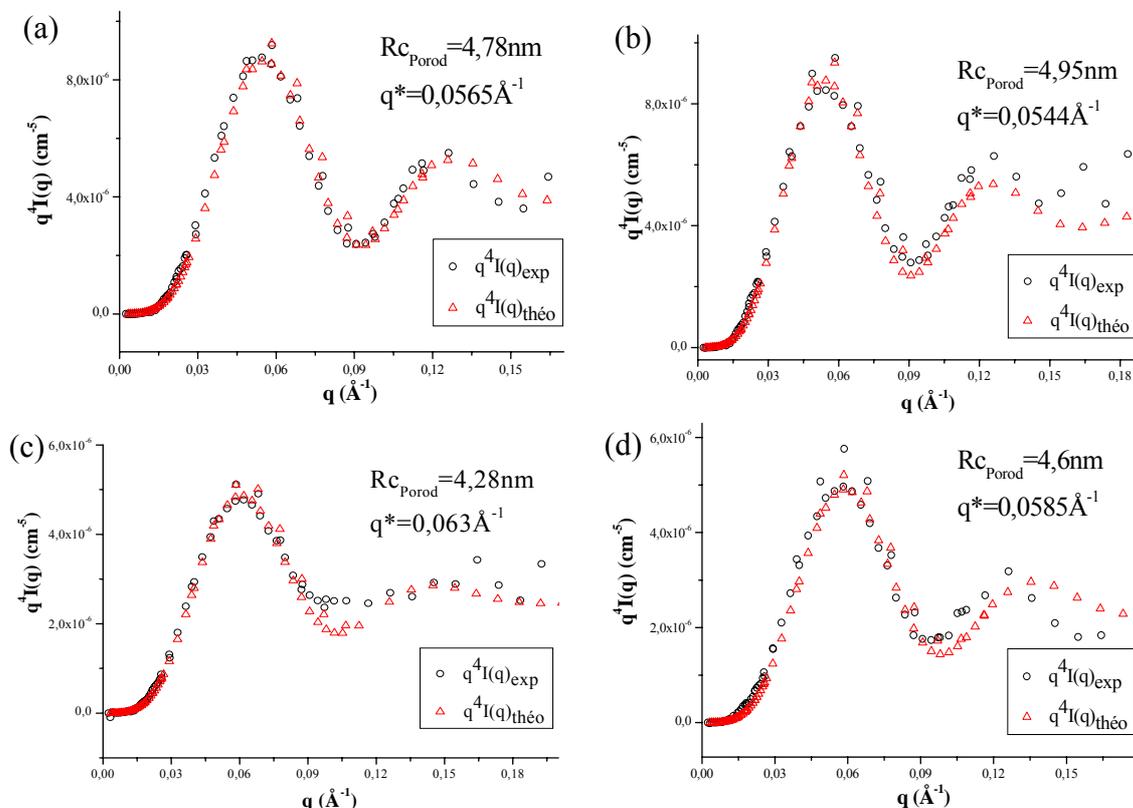


Figure III-21 : Profil de l'intensité diffusée en représentation de Porod ($q^4 I(q)$) pour différents copolymères : (a) PS₂₁-*b*-(PANA₁₃)₂, (b) PS₂₁-*b*-PANA₂₆, (c) PS₂₀-*b*-(PANA₄₀)₂ et (d) PS₂₁-*b*-PANA₇₇; ajustement par le facteur de forme théorique d'une sphère dense polydisperse dont la distribution des tailles est de type log-normale.

Il apparaît clairement que les facteurs de forme théoriques calculés précédemment ajustent convenablement les oscillations, ce qui confirme la géométrie sphérique des micelles. De plus, les dimensions du cœur de polystyrène déterminées par cette méthode de Porod sont similaires à celles obtenues par ajustement de la courbe de l'intensité diffusée expérimentale.

Finalement, une dernière approche est souvent utilisée pour déterminer le rayon des particules diffusantes : la représentation de Guinier. Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe A-3, la pente p de $\ln I(q)$ en fonction de q^2 permet donc dans la limite de Guinier ($qR_g < 1$) d'accéder au rayon de giration des sphères par l'expression : $R_g = (3 \cdot p)^{1/2}$.

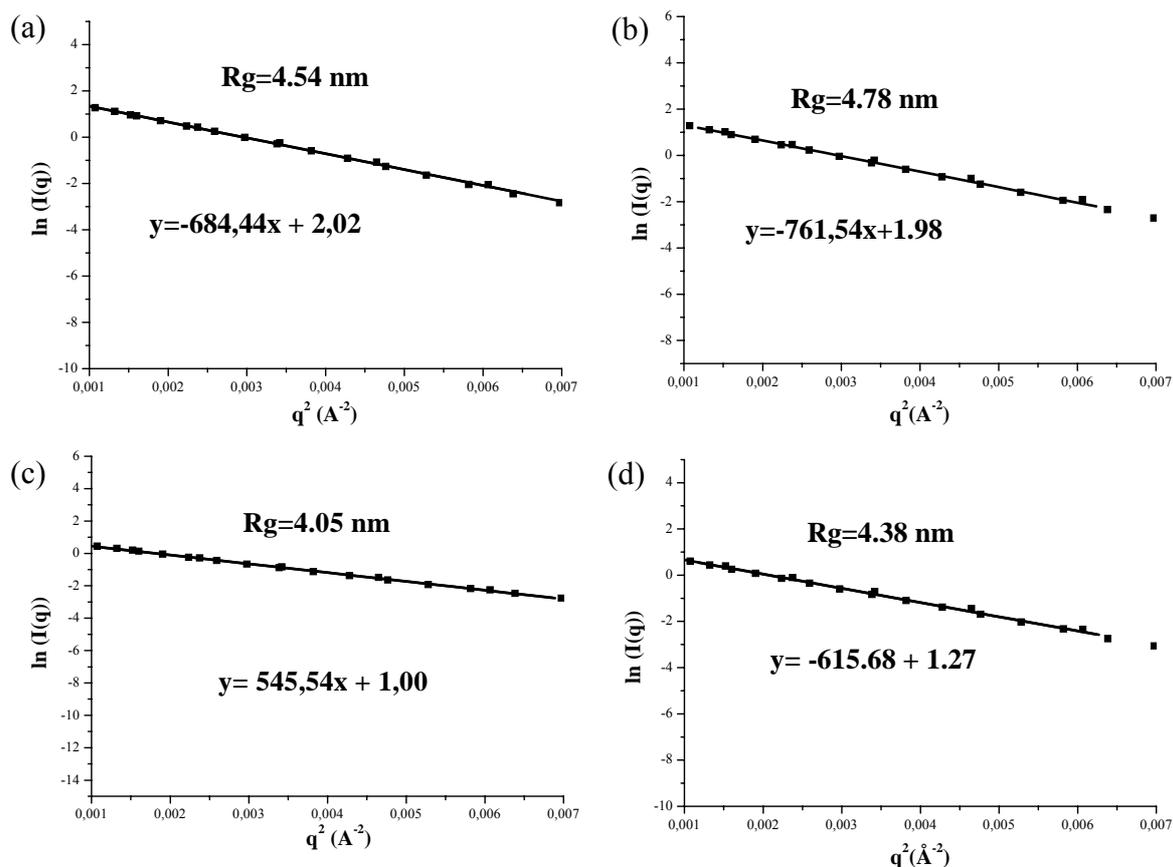


Figure III-22 : Profil de l'intensité diffusée en représentation de Guinier ($\ln I(q)$ en fonction de q^2) pour différents copolymères : (a) $\text{PS}_{21}\text{-}b\text{-(PANa}_{13})_2$, (b) $\text{PS}_{21}\text{-}b\text{-PANa}_{26}$, (c) $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-(PANa}_{40})_2$ et (d) $\text{PS}_{21}\text{-}b\text{-PANa}_{77}$.

Nous pouvons constater que les rayons obtenus par cette approximation de Guinier (voir Figure III-22) sont relativement proches de ceux déterminés par les deux précédentes approches à savoir, l'ajustement complet du spectre de l'intensité diffusée par un modèle de sphères dures et, la représentation de Porod. Cette similitude des résultats, quelle que soit l'approche utilisée, permet de conclure que seul le cœur de polystyrène est visible dans ces expériences de SANS.

A partir des valeurs du rayon du cœur déterminées par la méthode de l'ajustement, nous pouvons alors remonter aux autres paramètres structuraux des micelles (Z , Ac et L), en utilisant les expressions du paragraphe B-2-1-1. Les paramètres calculés pour la totalité des copolymères $\text{PS-}b\text{-(PANa)}_{n=1;2}$ sont donnés dans le Tableau III-8.

	Composition	Cœur			Couronne		σ
		Rc (nm)	Z	Ac (nm ²)	L (nm)	L ^{*(a)} (nm)	
Linéaires	PS ₂₁ - <i>b</i> -PANa ₂₆	4,8	124	2,34	6,7	6,5	0,12
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PANa ₇₇	4,4	95	2,55	19,6	19,3	0,13
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PANa ₁₂₈	4	71	2,81	26	32	0,16
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PANa ₂₀₆	3,7	59	2,9	39,3	51,5	0,15
Miktoarms	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PANa ₁₃) ₂	4,6	96	2,77	5,3	3,4	0,12
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PANa ₄₀) ₂	4,13	72	2,98	10,1	10	0,16
	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PANa ₆₂) ₂	3,7	50	3,45	14,6	15,6	0,13
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PANa ₉₉) ₂	3,3	37	3,72	21,5	24,9	0,2

(a) L* Longueur théorique du bloc PANa complètement étiré : $L^*=0,25 \cdot DP_{\text{PANa}}/\text{nombre de branches}$.

Tableau III-8 : Récapitulatif des paramètres structuraux des micelles de PS-*b*-(PANa)_{n=1,2} déterminés à partir des mesures de SANS.

Nous avons également tenté de déterminer la taille globale des micelles par SANS. Pour cela il était nécessaire d'apporter suffisamment de contraste à la couronne qui, comme nous l'avons évoqué plus haut, est invisible dans les conditions classiques. Nous avons alors choisi de substituer le contre-ion Na⁺ par un contre-ion tétraméthyle ammonium deutérié (TMA⁺-*d*₁₂). Afin de respecter la méthode de mise en solution, nous avons neutralisé les blocs PAA avec un équivalent de TMA-OH. Or, l'ion TMA⁺ est beaucoup plus volumineux que l'ion Na⁺. De ce fait, seule une partie des fonctions acides carboxyliques a pu être neutralisée, en l'occurrence les fonctions périphériques. Le reste des ions TMA⁺ a ainsi été solubilisé hors de la couronne, avec comme effet de rendre le contraste couronne/solution quasiment nul. Ainsi, la taille globale des micelles n'a malheureusement pas pu être déterminée de cette manière. Nous avons donc déterminé l'épaisseur de la couronne L en utilisant les valeurs du rayon hydrodynamique mesuré par DLS à force ionique nulle (Tableau III-6).

B-2-1-3 Discussion : comportements généraux.

Avec les données des Tableau III-7 et III-8, on peut tenter de rendre compte de l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la fraction en bloc polyélectrolyte (PANa) et/ou en fonction de l'architecture des copolymères. Pour plus de clarté, les résultats sont présentés sous forme de graphiques sur la Figure III-23

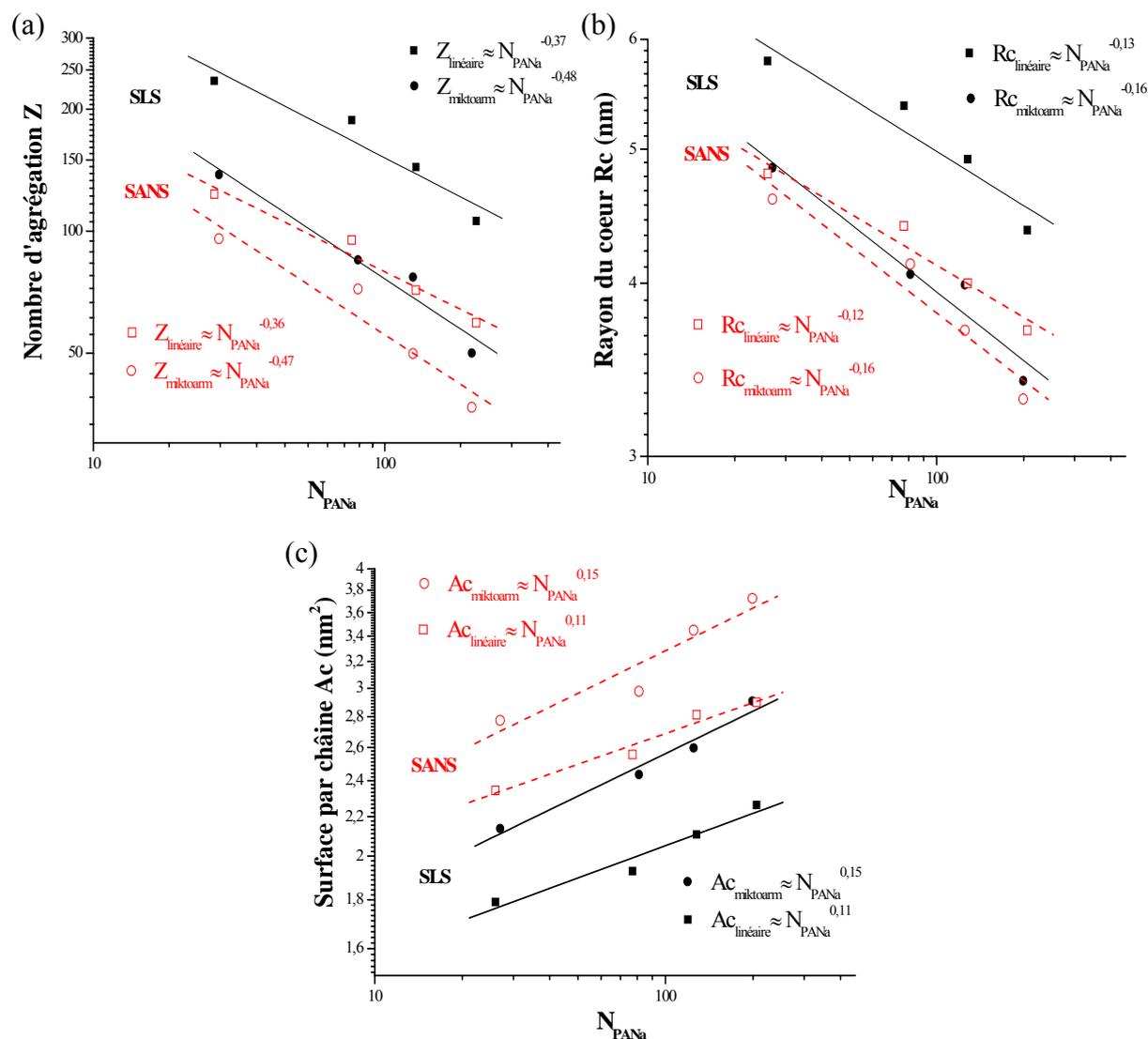


Figure III-23 : Evolution des paramètres structuraux avec l'architecture et la longueur du bloc PANa : (a) nombre d'agrégation Z, (b) rayon du cœur R_c et (c) surface par chaîne Ac .

Nous constatons d'abord que les valeurs des paramètres R_c , Z et Ac diffèrent selon la technique utilisée. En effet, pour un même copolymère, les expériences de SANS fournissent un rayon du cœur et un nombre d'agrégation plus petits et une surface par chaîne plus grande, comparées aux expériences de SLS. Deux hypothèses peuvent être mises en avant pour expliquer ces différences surprenantes :

- Comme nous l'avons indiqué auparavant, les masses molaires moyennes en masse des micelles déterminées par SLS doivent être considérées comme des valeurs apparentes et non prises comme des valeurs absolues. De ce fait les paramètres structuraux déterminés par cette technique sont également des grandeurs apparentes qui peuvent être sur- ou sous-estimées.

- En SANS, les échantillons ont été préparés dans le D₂O, tandis qu'en SLS les expériences ont été effectuées dans H₂O. Cette substitution isotopique des solvants peut avoir des conséquences sur la micellisation des copolymères. Shah et coll²⁸ ont ainsi observé sur des solutions de tensioactifs ioniques que les propriétés colloïdales pouvaient être influencées par le type d'eau utilisé. Ces auteurs ont notamment montré que le degré de dissociation des groupements polaires ioniques était différent dans H₂O et dans D₂O. Nous avons alors réalisé des expériences de SANS sur un même copolymère solubilisé dans deux solutions différentes : l'une contenant 100% de D₂O, l'autre un mélange D₂O/H₂O (70/30). Il apparaît clairement sur la Figure III-24, que le rayon du cœur de PS est plus petit lorsque les micelles sont préparées dans le D₂O, ce qui confirme cette hypothèse.

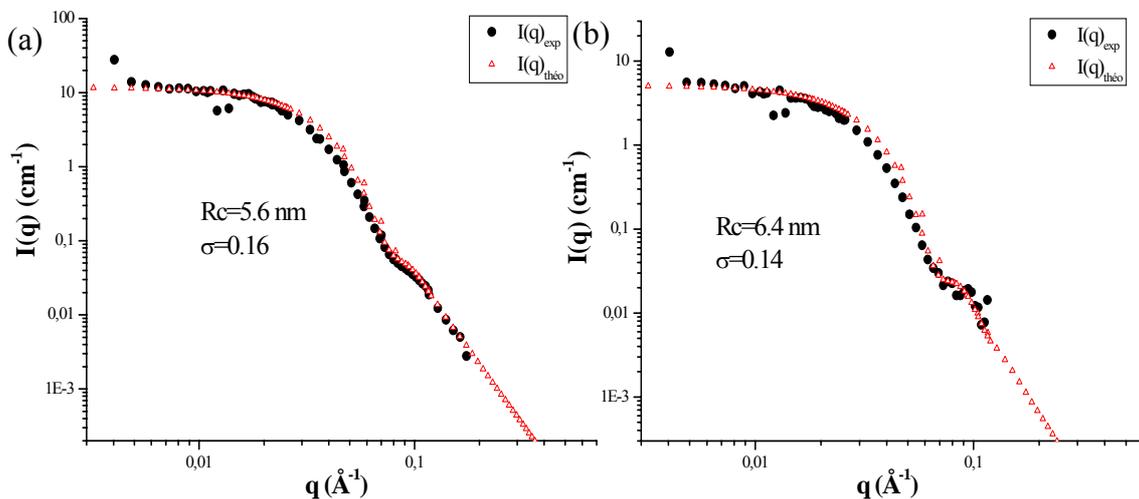


Figure III-24 : Profil de l'intensité diffusée en SANS par les micelles de copolymère PS₂₀-b-(PANA₄₀)₂ dans : (a) 100% D₂O, (b) mélange D₂O/H₂O (70/30); ajustement par le facteur de forme théorique d'une sphère dense polydisperse dont la distribution des tailles est de type log-normale.

Malgré ces différences entre les valeurs obtenues par SLS et SANS, on peut remarquer que l'évolution des paramètres structuraux en fonction de N_{PANA} et de l'architecture est similaire : les lois d'échelles sont quasiment les mêmes, quelle que soit la technique expérimentale utilisée. Aussi, nous poursuivrons notre analyse des comportements généraux en ne différenciant plus les deux techniques.

Intéressons-nous tout d'abord au nombre d'agrégation Z (Figure III-23.a) et au rayon du cœur R_c (Figure III-23.b). Comme attendu pour ces deux grandeurs, les tendances sont identiques : Z et R_c diminuent linéairement avec la longueur du bloc PANA, quelle que soit l'architecture. Toutefois, les comportements en lois d'échelles (indiqués sur la Figure III-23) indiquent une diminution plus accentuée des paramètres Z et R_c avec N_{PANA} pour les étoiles

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

miktoarms comparées aux copolymères linéaires. De plus, à composition équivalente, il apparaît clairement que Z et R_c sont supérieurs pour les micelles de copolymères à blocs linéaires. Ces résultats démontrent que les paramètres de la micellisation dépendent de la fraction du bloc hydrosoluble et de l'architecture. Nous pouvons tenter de comparer ces lois d'échelles expérimentales avec les prédictions théoriques concernant les copolymères diblocs linéaires ioniques (cf. Chapitre I paragraphe B-2-2-2). Dans le cas de micelles sphériques constituées de blocs polyélectrolytes fortement chargés Marko et al²⁹, ainsi que Shusharina et al³⁰, ont prédit des comportements similaires pour les paramètres Z et R_c en fonction du degré de polymérisation N_A du bloc ionique : $Z_{théo} \approx N_A^{-3}$ et $R_{c,théo} \approx N_A^{-1}$. Ces lois d'échelles théoriques prédisent une dépendance très forte de Z et R_c avec N_A . Dans notre cas, on constate que cette dépendance existe ; cependant il s'avère qu'elle est beaucoup moins prononcée dans nos systèmes de copolymères linéaire où en moyenne $Z_{exp} \approx N_A^{-0.37}$ et $R_{c,exp} \approx N_A^{-0.13}$. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que les blocs ioniques de PANa sont des polyélectrolytes faibles dont le taux de charge dépend des conditions de pH et de salinité.

L'influence de l'architecture sur l'auto-assemblage dans l'eau des copolymères PS-b-(PANa)_{n=1;2} peut être expliquée en étudiant le comportement du paramètre Ac (Figure III-24.c). Contrairement à Z et R_c , Ac augmente avec N_{PANa} et sa valeur est supérieure pour les copolymères miktoarm. Le point de ramification induit donc une augmentation de la surface occupée par chaque étoile miktoarm à l'interface cœur/couronne, ce qui a pour effet de réduire le nombre de chaînes incorporées dans les micelles et, par conséquent, de diminuer le rayon du cœur (Schéma III-8).

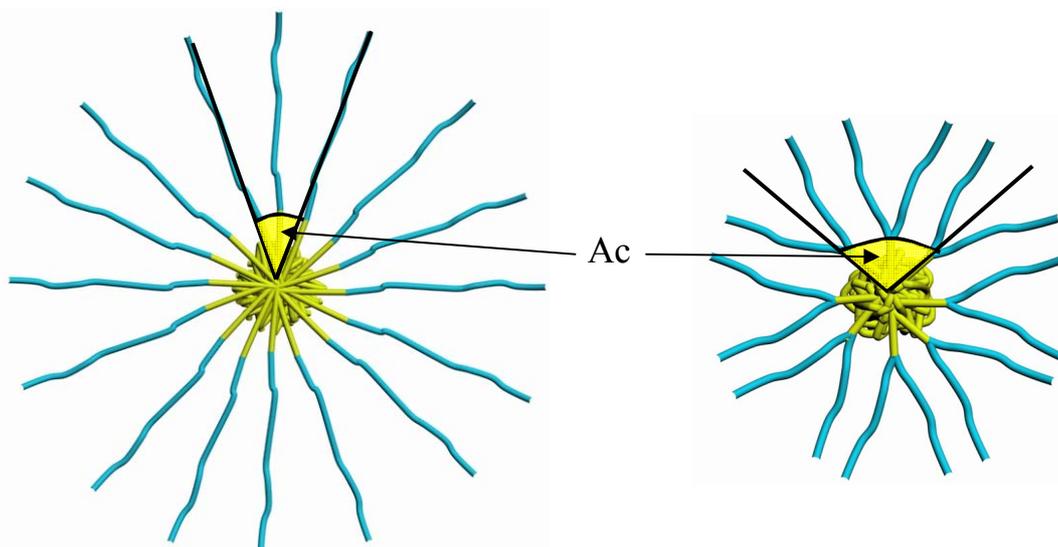


Schéma III-8 : Représentation schématique de l'effet de l'architecture sur la surface par chaîne Ac .

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

Cet effet de l'architecture a déjà été observé pour des copolymères miktoarm PS(PI)₂ et PS(PI)₃^{24, 25} et résulte du fait que les deux branches solubles ont besoin de plus d'espace à l'interface cœur/couronne pour diminuer l'étirement des chaînes dû à leur confinement dans la couronne.

Regardons à présent le comportement de la couronne en examinant les valeurs de l'épaisseur L . Nous avons reporté dans les Tableaux III-7 et III-8, l'épaisseur maximale de la couronne L^* correspondant à la situation où les branches de PANa sont complètement étirées ($L^*=2,5*N_{PANa}/\text{nombre de branches}$). Nous pouvons constater, qu'à force ionique nulle, L est très proche de la valeur critique L^* , ce qui signifie que les branches de PANa se déploient fortement dans la couronne. Si l'on compare les étoiles miktoarm à leurs homologues linéaires, on peut remarquer un écart plus faibles entre L et L^* . Dans la couronne, les deux branches PANa des étoiles PS-b-(PANa)₂ sont donc plus étirées que le bloc PANa des copolymères linaires PS-b-PANa. Là encore le point de ramification, de part les contraintes stériques qu'il engendre est à l'origine d'un tel comportement.

B-2-2 Système PS-b-(PGNa)_{n=1 ;2}.

Nous allons à présent analyser la structure interne des micelles sphériques de copolymère à base de poly(glutamate de sodium). Comme auparavant, cette étude a été menée par SLS et par SANS.

B-2-2-1 Détermination des paramètres structuraux par diffusion de la lumière.

Dans cette partie, nous avons réexploité les données de diffusion de la lumière regroupées dans le Tableau III-6. Comme précédemment, nous avons utilisé uniquement les valeurs du rayon hydrodynamique à force ionique nulle (R_H^0) et de la masse molaire moyenne en masse des micelles ($M_{w,micelle}$). Les paramètres structuraux calculés en utilisant les équations du paragraphe B-2-1-1 sont présentés dans le tableau III-9. L'analyse des résultats est présentée plus loin dans la partie discussion.

	Composition	Cœur			Couronne	
		Z	Rc (nm)	Ac (nm ²)	L (nm)	L ^{*(a)} (nm)
Linéaires	PS ₂₄ -b-PGNa ₃₆	127	4,9	2,4	12,1	13,5
	PS ₂₄ -b-PGNa ₇₆	83	4,3	2,8	19,4	28,5
	PS ₂₄ -b-PGNa ₁₀₄	60	3,8	3,1	24	39
	PS ₂₄ -b-PGNa ₁₃₈	55	3,7	3,2	32	51,75
Miktoarms	PS ₂₄ -b-(PGNa ₁₈) ₂	99	4,5	2,6	9	7
	PS ₂₄ -b-(PGNa ₃₆) ₂	45	3,5	3,4	13,8	13,5
	PS ₂₄ -b-(PGNa ₅₁) ₂	39	3,3	3,6	19,3	19,1
	PS ₂₄ -b-(PGNa ₇₁) ₂	34	3,2	3,7	24,8	26,6

(a) L* Longueur théorique du bloc PGNa complètement étiré : $L^*=0,375 \cdot DP_{PGNa}/\text{nombre de branches}$.

Tableau III-9 : Récapitulatif des paramètres structuraux des micelles de PS-b-(PGNa)_{n=1;2} déterminés à partir des mesures de diffusion de la lumière.

B-2-2-2 Détermination des paramètres structuraux par diffusion des neutrons aux petits angles.

Les expériences de SANS ont été réalisées suivant le même protocole que celui décrit précédemment (paragraphe B-2-1-2). La Figure III-25 montre à titre d'exemple, deux profils de l'intensité diffusée en SANS par les micelles de différents copolymères PS-b-(PGNa)_{n=1;2}. Nous avons également reporté sur ces graphiques l'ajustement des spectres expérimentaux par le facteur de forme théorique d'une sphère dure (Eq III-23 paragraphe A-3) présentant une dispersion en taille de type log-normale. Comme auparavant, l'ajustement des courbes expérimentales fournit des rayons ($3,7 \text{ nm} < R_c < 4,35 \text{ nm}$) très inférieurs aux rayons hydrodynamiques déterminés par DLS ($13,5 \text{ nm} < R_H^0 < 35,7 \text{ nm}$). Ce résultat semble suggérer, comme précédemment, que seul le cœur dense de polystyrène contribue au facteur de forme expérimental. A partir du rayon du cœur déterminé par l'ajustement des profils d'intensité diffusée, on peut remonter aux différents paramètres structuraux des micelles (Rc, Z, Ac et L), en utilisant les expressions du paragraphe B-2-1-1. Les paramètres calculés pour la totalité des copolymères PS-b-(PGNa)_{n=1;2} sont présentés dans le Tableau III-10.

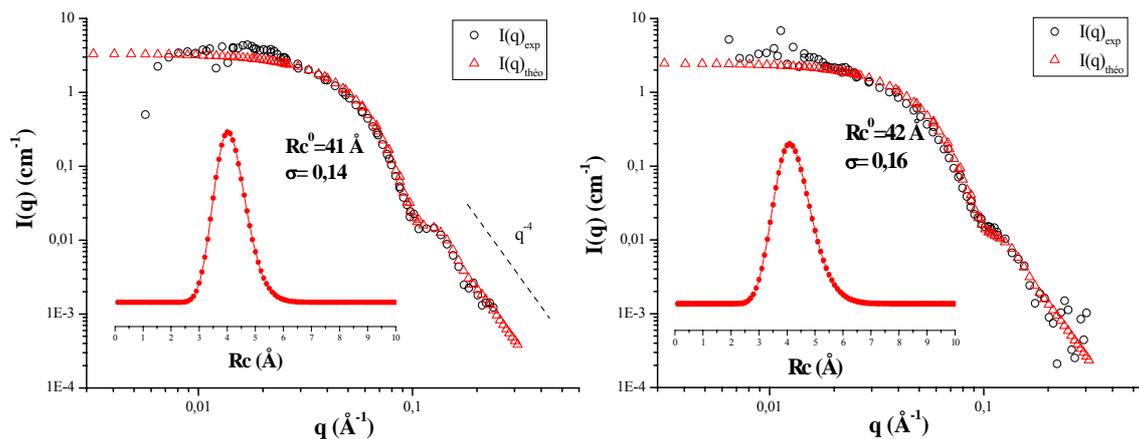


Figure III-25 : Profil de l'intensité diffusée en SANS par les micelles de différents copolymères : (a) PS₂₄-b-(PGNa₁₈)₂, (b) PS₂₄-b-PGNa₇₆ ; ajustement par le facteur de forme théorique d'une sphère dense polydispense dont la distribution des tailles (voir insert) est de type log-normale.

		Cœur			Couronne		
Composition		Rc (nm)	Z	Ac (nm ²)	L (nm)	L ^{*(a)} (nm)	σ
Linéaires	PS ₂₄ -b-PGNa ₃₆	4,35	87	2,7	12,65	13,5	0,16
	PS ₂₄ -b-PGNa ₇₆	4,2	78	2,8	19,5	28,5	0,16
	PS ₂₄ -b-PGNa ₁₀₄	4	68	2,9	23,8	39	0,18
	PS ₂₄ -b-PGNa ₁₃₈	3,9	63	3,0	31,8	51,75	0,18
Miktoarms	PS ₂₄ -b-(PGNa ₁₈) ₂	4,1	73	2,9	9,4	7	0,14
	PS ₂₄ -b-(PGNa ₃₆) ₂	3,9	63	3,0	13,4	13,5	0,16
	PS ₂₄ -b-(PGNa ₅₁) ₂	3,85	60	3,1	18,75	19,1	0,16
	PS ₂₄ -b-(PGNa ₇₁) ₂	3,7	54	3,2	24,3	26,6	0,18

(a) L* Longueur théorique du bloc PGNa complètement étiré : $L^*=0,375 \cdot DP_{PGNa}/\text{nombre de branches}$.

Tableau III-10 : Récapitulatif des paramètres structuraux des micelles de PS-b-(PGNa)_{n=1;2} déterminés à partir des mesures de SANS.

B-2-2-3 Discussion : comportements généraux.

Pour une meilleure lisibilité, les résultats sont regroupés sous la forme de graphiques sur la Figure III-26. Comme pour le système de copolymères à base de poly(acrylate de sodium), on constate que les valeurs déterminées par SLS et SANS sont différentes et, contrairement au système précédent, les tendances générales diffèrent également suivant la technique utilisée (lois d'échelles différentes). Bien que les hypothèses formulées précédemment (différences entre H₂O et D₂O) peuvent rendre compte d'une partie de ce comportement, elles ne permettent pas de tout expliquer et notamment pour ce qui concerne

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

les différences au niveau des lois d'échelles. Ces résultats montrent que la détermination des comportements en loi d'échelle est très dépendante de la technique expérimentale et que l'analyse quantitative de ces lois et notamment leur comparaison, doit être faite avec beaucoup de précautions. Nous poursuivrons notre analyse de manière purement qualitative.

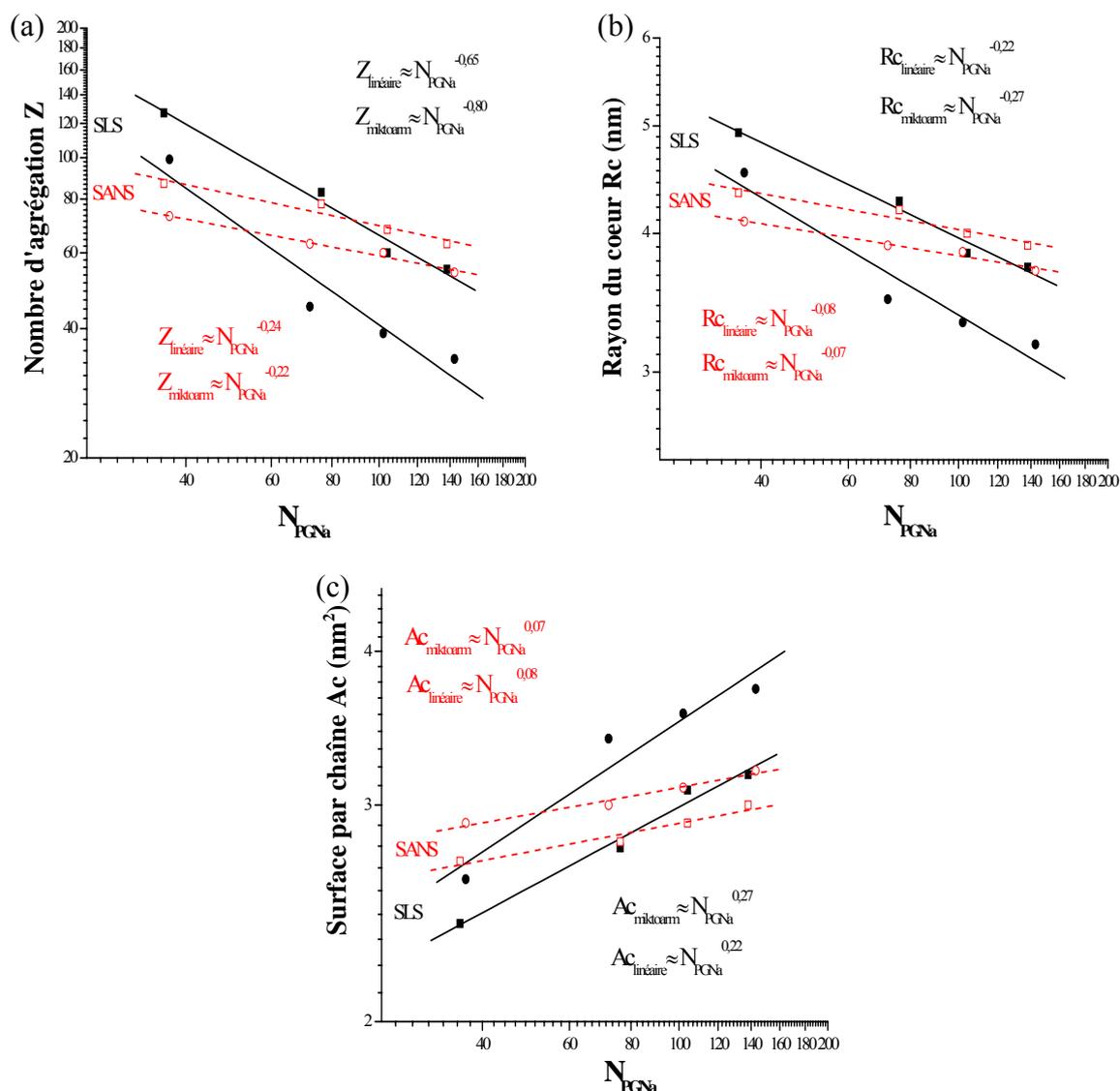


Figure III-26 : Evolution des paramètres structuraux avec l'architecture et la longueur du bloc PGNa : (a) nombre d'agrégation Z, (b) rayon du cœur Rc et (c) surface par chaîne Ac .

Evaluons tout d'abord le nombre d'agrégation (Figure III-26.a) et le rayon du cœur (Figure III-26.b) : ces deux paramètres diminuent linéairement avec la longueur du bloc PGNa. De plus, à composition équivalente, Z et Rc sont supérieurs pour les agrégats de copolymères à blocs linéaires par rapport aux systèmes « miktoarm ». Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus pour les copolymères PS-b-(PANA)_{n=1,2}, et démontrent une nouvelle fois que le processus de micellisation dépend, de la fraction en bloc polyélectrolyte dans les copolymères mais également de la présence ou non d'un point de ramification.

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

Là encore, l'effet du point de ramification sur la micellisation dans l'eau des copolymères PS-*b*-(PGNa)_{n=1,2} peut être expliquée en analysant le comportement du paramètre *Ac* (Figure III-26.c). La valeur de *Ac* est supérieure pour les copolymères miktoarm comparé aux copolymères linéaires de composition similaire. Le point de ramification induit donc à nouveau une augmentation de la surface occupée par chaque étoile miktoarm à l'interface cœur/couronne, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de chaînes incorporées dans les micelles et, par conséquent, de réduire le rayon du cœur (Schéma III-7). Une nouvelle fois, cet effet de l'architecture est lié au fait que les deux branches solubles ont besoin de plus d'espace à l'interface cœur/couronne pour diminuer l'étirement des chaînes en raison de leur confinement dans la couronne.

Finalement, nous pouvons constater à partir des données des tableaux III-9 et III-10, qu'à force ionique nulle, l'épaisseur de la couronne *L* est très proche de la valeur critique *L** ($L^* = 0,375 * N_{PGNa} / \text{nombre de branche}$) ce qui signifie que les branches de PGNa sont fortement étirées dans la couronne. Nous pouvons également noter, comme pour les copolymères PS-*b*-(PANA)_{n=1,2}, un écart plus faible entre *L* et *L** pour les étoiles miktoarm par rapport à leurs homologues linéaires. Dans la couronne, les deux branches PGNa des étoiles miktoarm sont donc plus étendues que le bloc PANA des copolymères linéaires. Là encore, le point de ramification de part les contraintes stériques qu'il engendre est à l'origine d'un tel comportement.

B-3 Réponse au pH et à la force ionique

Les blocs de poly(acrylate de sodium) et de poly(glutamate de sodium) qui constituent les couronnes de nos micelles sont des polyélectrolytes faibles. Contrairement aux polyélectrolytes forts dont les groupes ionisables se dissocient totalement dans l'eau (e.g. le poly(styrène sulfonate)), les polyélectrolytes faibles ont un taux de charge qui dépend du pH de la solution. La force des interactions électrostatiques répulsives au sein de la couronne polyélectrolyte et, par la même, la taille des micelles, peut donc être modulée à la fois par la force ionique et le pH de la solution. De plus, il est connu que les polypeptides comme le PGA ont la capacité de changer leurs structures secondaires en fonction du pH en adoptant des conformations plus ou moins compactes.

Cette dernière partie est ainsi consacrée à l'étude de l'influence de la force ionique et du pH sur le comportement des micelles de copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1,2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1,2}. Notons que ces expériences ont été réalisées à température ambiante sur des micelles déjà

formées. Le cœur de polystyrène est donc figé, empêchant toute restructuration interne : le nombre d'agrégation et la morphologie restent inchangés. De ce fait, seule l'épaisseur de la couronne des micelles est donc susceptible d'évoluer en réponse au pH ou à la force ionique.

B-3-1 Effet de la force ionique.

L'influence de la force ionique sur la taille des micelles a été étudiée par diffusion dynamique de la lumière. Les rayons hydrodynamiques obtenus ont été mesurés à un seul angle (90°) sans extrapolation à concentration nulle. Les valeurs extraites correspondent donc à des dimensions apparentes. Toutes les solutions ont été préparées de manière à garder une concentration en copolymère constante égale à 0,1 % en masse et un pH de 10. La salinité des solutions est ajustée par ajout de NaCl et varie de 0 à 1M. La Figure III-27 présente les résultats caractéristiques obtenus pour deux copolymères à base de poly(acrylate de sodium) : $PS_{21}-b-PANa_{77}$ et $PS_{20}-b-(PANa_{40})_2$ ainsi que pour deux copolymères à base de poly(glutamate de sodium) : $PS_{24}-b-PGNa_{76}$ et $PS_{24}-b-(PGNa_{36})_2$. En raison de l'échelle logarithmique, nous avons arbitrairement représenté le R_H mesuré à force ionique nulle, à une concentration en sel ajouté de $10^{-3}M$. On observe un comportement analogue pour les quatre copolymères. En dessous de 0,1M de NaCl environ, la concentration en sel ajouté n'a pas d'influence sur la taille des micelles. Puis au dessus de ce seuil, le rayon hydrodynamique décroît avec la force ionique. Finalement à partir de 0,5M de NaCl, la taille se stabilise de nouveau et n'évolue plus avec la concentration en sel.

Considérons les micelles à pH=10 sans sel ajouté. Les fonctions acides carboxyliques des blocs de PANa et de PGNa sont totalement dissociées et, du fait de la très grande densité de la couronne (nombre d'agrégation important), la majorité des contre-ions sont localisés à l'intérieur de celle-ci^{31, 32}. Le confinement des contre-ions a pour conséquence de créer une pression dite « osmotique », qui tend à étirer fortement les blocs polyélectrolytes et à empêcher la pénétration du sel dans la couronne. Ce régime qualifié d'osmotique perdure tant que la concentration en sel de la solution est inférieure à la force ionique à l'intérieur de la couronne. C'est le plateau que nous observons entre 0 et 0,1M de NaCl. Au-delà de 0,1M, la pression osmotique exercée sur la couronne par les électrolytes présents en solution est plus importante que celle des contre-ions Na^+ localisés dans la couronne. La barrière osmotique est donc levée et le sel peut pénétrer dans la couronne pour écranter les interactions électrostatiques répulsives. Cela se traduit par une diminution progressive de la taille des

micelles. Finalement au delà de 0,5M, les interactions électrostatiques sont si fortement écrantées qu'elles deviennent négligeables et la taille des micelles reste constante.

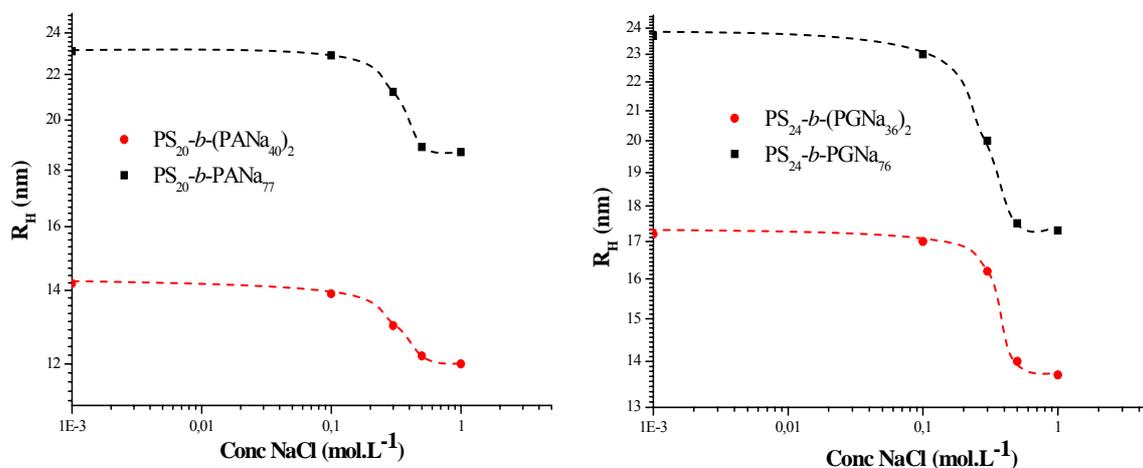


Figure III-27 : Effet de la force ionique sur les rayons hydrodynamiques apparents des micelles à pH=10.

De plus, la salinité interne d'une micelle peut être calculé en utilisant l'expression suivante³³ :

$$C_{Sel}^{int} = \frac{ZF_{eff}N_S}{2V_S} \quad \text{Eq. III - 31}$$

où Z est le nombre d'agrégation, N_S le degré de polymérisation du bloc constituant la couronne, et V_S le volume de la couronne ($4\pi(R_H^3 - R_C^3)/3$). F_{eff} est la charge effective d'une chaîne polyélectrolyte. Elle est déterminée en prenant en compte le phénomène physique appelé « condensation de Manning-Oosawa »^{34, 35} qui limite la création des charges sur un polyélectrolyte. Cette grandeur est égale à $F_{eff} = a/(\lambda_B F)$, avec a la longueur d'une unité monomère (0,25 nm et 0,375 nm respectivement pour le PANa et le PGNa), F le taux de charge (100% dans notre cas à pH=10) et λ_B la longueur de Bjerrum (=0,714 nm dans l'eau à 25°C). En utilisant l'équation III-31 et, en faisant l'approximation que tous les contre-ions libres Na^+ sont confinés dans la couronne, on trouve une salinité interne pour les quatre copolymères précédents comprise entre 0,05 M et 0,15 M. Ces valeurs encadrent bien la valeur seuil d'environ 0,1M de NaCl ajouté, au delà de laquelle le rayon hydrodynamique des micelles commence à décroître.

B-3-2 Effet du pH.

L'effet du pH sur la taille des micelles a également été étudié par diffusion dynamique de la lumière. Les valeurs extraites correspondent, là encore, à des dimensions apparentes. Toutes les solutions sont préparées de manière à garder une concentration en copolymère

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

constante et égale à 0,1 % massique. Le pH des solutions est ajusté par ajout d'une solution concentrée de HCl.

Nous avons étudié, dans un premier temps, l'influence du pH sur des solutions de force ionique nulle. La figure III-28 regroupe la dépendance des rayons hydrodynamiques vis-à-vis du pH, pour les quatre copolymères précédemment étudiés. La réponse des quatre systèmes est quasi-identique. En partant d'un pH basique, nous observons un plateau pour les valeurs de R_H jusqu'à environ $\text{pH}_{\text{PANa}}^* = 6,5$ pour les copolymères à base de PANa et $\text{pH}_{\text{PGNa}}^* = 5,5$ pour les copolymères à base de PGNa. A partir de ces valeurs critiques pH^* , l'acidification des solutions conduit à une diminution progressive de la taille des micelles. Au-delà d'un certain pH (<3,5) les micelles deviennent instables et précipitent.

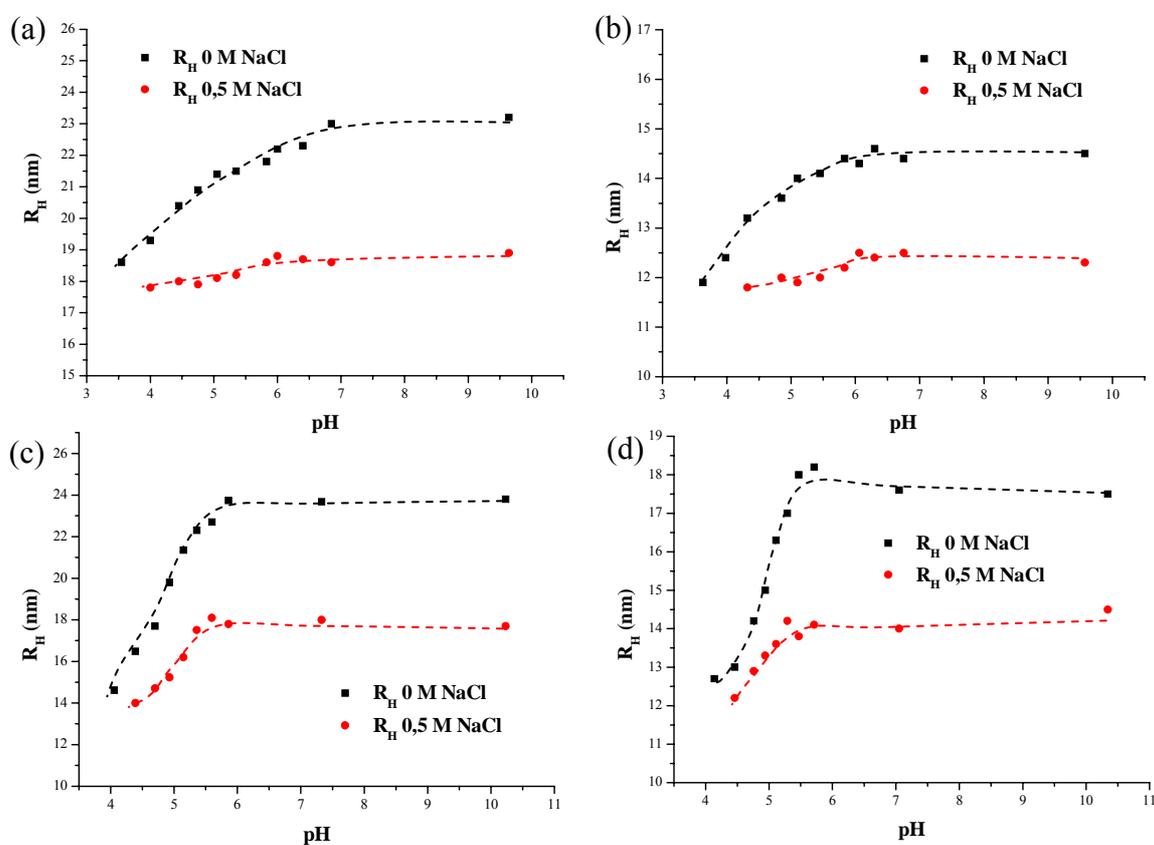


Figure III-28 : Effet du pH sur les rayons hydrodynamiques apparents des micelles de copolymère : (a) $\text{PS}_{21}\text{-}b\text{-PANa}_{77}$, (b) $\text{PS}_{20}\text{-}b\text{-}(\text{PANa}_{40})_2$, (c) $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGNa}_{76}$ et (d) $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PGNa}_{36})_2$

A pH basique, les fonctions acides des blocs PAA et PGA sont totalement dissociées et le taux de charge est maximum. La pression osmotique engendrée par le confinement des contre-ions Na^+ dans la couronne tend à étirer très fortement les blocs polyélectrolytes. La dimension des micelles est donc maximale. Ce régime de forte pression osmotique est maintenu jusqu'aux valeurs critiques $\text{pH}_{\text{PANa}}^*$ et $\text{pH}_{\text{PGNa}}^*$. A partir de ces valeurs seuils, l'ajout

de HCl provoque la protonation des fonctions basiques COO^- , le nombre de charges diminue sur les chaînes polyélectrolytes, ce qui induit une décroissance des interactions électrostatiques répulsives et donc une diminution de la taille des micelles. Nous remarquons cependant une décroissance plus prononcée des R_H pour les copolymères $\text{PS-}b\text{-(PGA)}_{n=1;2}$. Ce comportement est vraisemblablement lié au fait qu'en plus de la réduction des forces électrostatiques répulsives, un changement de la structure secondaire du bloc peptidique PGNa accompagne également la diminution du pH et amplifie la décroissance des dimensions des micelles. Afin d'étudier l'influence du pH sur le changement de conformation du bloc peptidique à l'intérieur des structures auto-assemblées, nous avons mené des expériences de dichroïsme circulaire ultraviolet (CD-UV) et de mesure du pouvoir rotatoire spécifique. Ces deux techniques expérimentales permettent, en effet, de caractériser la structure secondaire des polypeptides³⁶⁻³⁹.

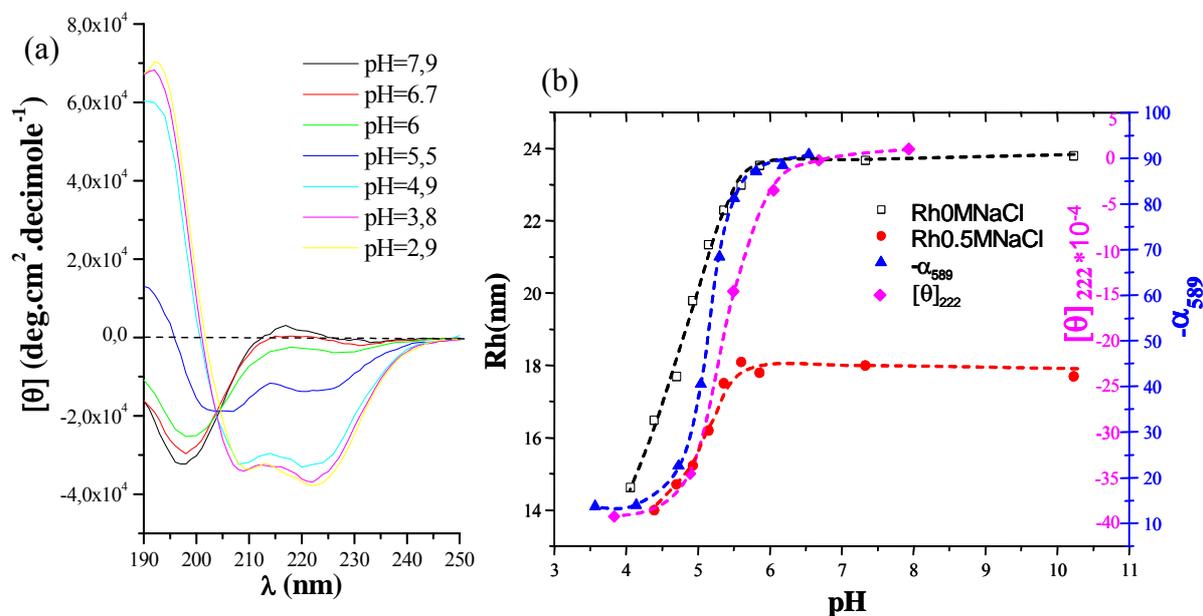


Figure III-29 : (a) Spectres de dichroïsme circulaire UV des micelles de $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGNa}_{76}$ mesurés à différents pH. (b) Juxtaposition des valeurs d'ellipticité à 222 nm : $[\theta]_{222}$ et du pouvoir rotatoire spécifique à 589 nm : $-\alpha_{589}$ en fonction du pH, sur la Figure 27-c.

Il apparaît clairement que les spectres CD-UV des micelles de copolymère $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGNa}_{76}$ (Figure III-29.a) mesurés dans l'eau, évoluent en fonction du pH. Pour des valeurs de pH supérieur à 6, les spectres de dichroïsme circulaire présentent un double infléchissement avec un fort minimum négatif à 197 nm et un faible maximum positif à 218 nm, caractéristiques d'une conformation en pelote statistique du bloc PGA. Pour des pH plus acides ($<4,9$), nous observons des courbes de CD typiques d'une structure secondaire en hélice- α , possédant un maximum positif à 192 nm et deux minima négatifs à 210 nm et 222 nm. La présence d'un point isobestique à 204 nm, signale que la transition hélice- α /pelote

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

statistique s'effectue sans qu'il y ait une structure secondaire intermédiaire. Sur la Figure III-29.b, nous avons juxtaposé les valeurs de l'ellipticité à 222 nm ($[\theta]_{222}$) et du pouvoir rotatoire spécifique à 589 nm ($-\alpha_{589}$) en fonction du pH, aux résultats précédent concernant la dépendance des rayons hydrodynamiques des micelles avec le pH (Figure III-28.c). L'évolution de $[\theta]_{222}$ et $-\alpha_{589}$ reflète le changement de structure secondaire des blocs peptiques PGA aux seins des structures auto assemblées. Nous constatons que les variations R_H , $[\theta]_{222}$ et $-\alpha_{589}$ en fonctions du pH sont très similaires. Nous pouvons en conclure que la taille des micelles à base de polypeptide est contrôlée, à force ionique nulle, non seulement par la force des interactions électrostatiques répulsives (effet « électrostatique »), mais également par la structure secondaire du bloc PGA (effet « polypeptide »). Ainsi à pH basique le segment PGNa est en conformation pelote statistique chargée, il est donc très étiré (Schéma III-9), alors qu'à pH acide il adopte une structure secondaire en hélice- α très compact, ce qui amplifie la diminution des tailles des micelles.

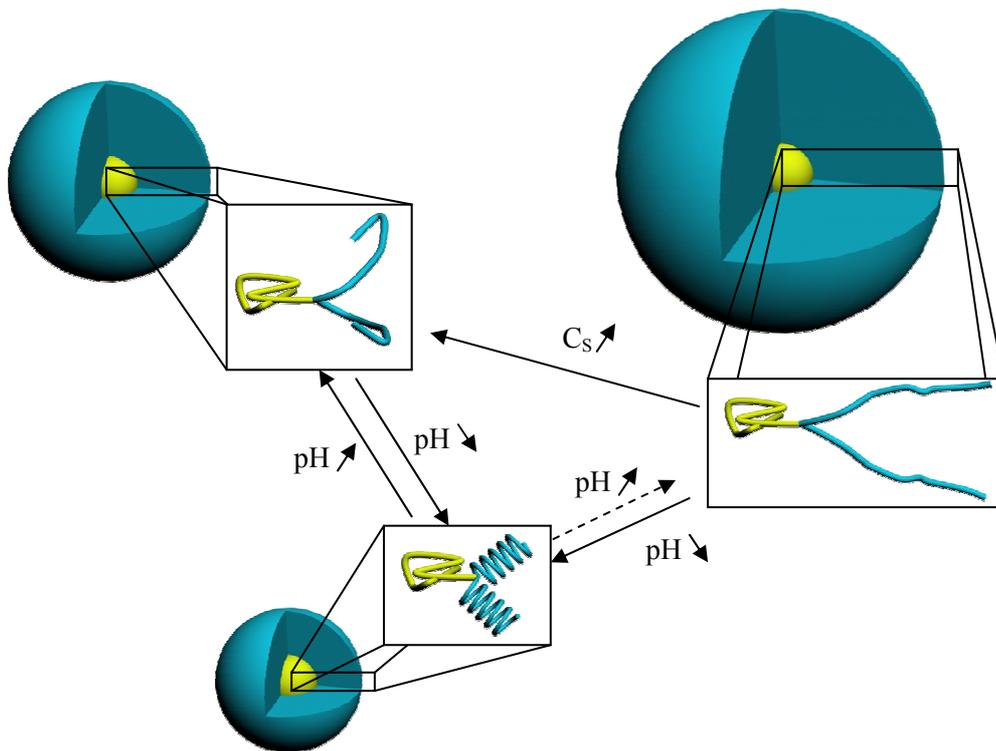


Schéma III-9 : Représentation schématique de l'effet du pH et de la force ionique sur une micelle d'une étoile miktoarms PS-*b*-(PGA)₂.

Etudions à présent, l'effet du pH sur les dimensions des micelles pour des solutions avec sel ajouté (0,5M NaCl). Un comportement très différent est observé entre les systèmes à base de poly(acrylate de sodium) et de poly(glutamate de sodium) (Figure III-28). Pour les copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1,2}, le rayon hydrodynamique n'évolue quasiment pas avec le pH.

Ce phénomène déjà décrit pour des systèmes basés sur des polyélectrolytes « classiques »^{40, 41} résulte de l'écrantage totale des interactions électrostatiques par le sel ajouté, comme nous l'avons montré précédemment (voir effet de la force ionique). Ainsi, quelque soit le pH et donc le taux de charge des blocs PANa, la taille des micelles reste pratiquement constante. Les micelles de copolymères PS-*b*-(PGA)_{n=1 ; 2} réagissent différemment. En effet, malgré la force ionique très élevée, nous constatons une nette évolution de la taille des structures supramoléculaires avec le pH. Nous avons montré auparavant (Figure III-27) que les interactions électrostatiques sont complètement écrantées pour une concentration en sel identique (0,5M NaCl). En conséquence, il apparaît très clairement que, même lorsque les charges présentes sur les blocs PGNa sont entièrement écrantées par la force ionique (pas d'effet « électrostatique »), les micelles sont toujours capables de répondre au pH en changeant de taille. Ce résultat indique de façon irréfutable que l'évolution des rayons hydrodynamiques avec le pH pour des concentrations en sel élevées résulte uniquement de la transition de structure secondaire du bloc peptidique, d'une conformation en pelote statistique à pH basique, à une conformation en hélice- α très compacte à pH acide (Schéma III-9) : c'est l'effet « polypeptide ». Ce changement de structure secondaire étant complètement réversible, cela signifie que la dimension des micelles à base de poly(glutamate de sodium) peut être indéfiniment modulée par le pH et ce quelles que soient les conditions de salinité, contrairement aux micelles de poly(acrylate de sodium) et à d'autres systèmes^{40, 41} où la taille ne peut être modulée que pour des solutions de faibles forces ioniques.

Conclusions.

Dans ce chapitre, la micellisation des copolymères amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1 ; 2} a été étudiée. Nous avons montré que des micelles sont obtenues par auto-assemblage, lorsque les copolymères sont dissout dans l'eau comme solvant sélectif. Par la suite, la détermination de la CAC par spectroscopie de fluorescence a révélé une stabilité accrue des agrégats de copolymères linaires comparés aux agrégats d'étoiles miktoarm ($CAC_{\text{linéaires}} < CAC_{\text{miktoarms}}$). Des expériences de diffusion dynamique et statique de la lumière et de microscopie électronique en transmission nous ont permis de mettre en évidence de façon indiscutable que la totalité des copolymères s'auto-assemblent en micelles sphériques constituées d'un cœur dense et hydrophobe de polystyrène, enveloppé d'une couronne hydrophile de poly(acrylate de sodium) ou de poly(glutamate de sodium) gonflée par l'eau. L'étude de la structure interne de ces micelles par SLS et SANS a montré que les paramètres

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

structuraux R_c , Z et A_c sont fortement influencés par l'architecture des copolymères (cf Schéma III-10). Cet impact du point de ramification sur la micellisation est en adéquation avec les données de la littérature^{24, 25} obtenues dans des solvants organiques pour des copolymères neutres.

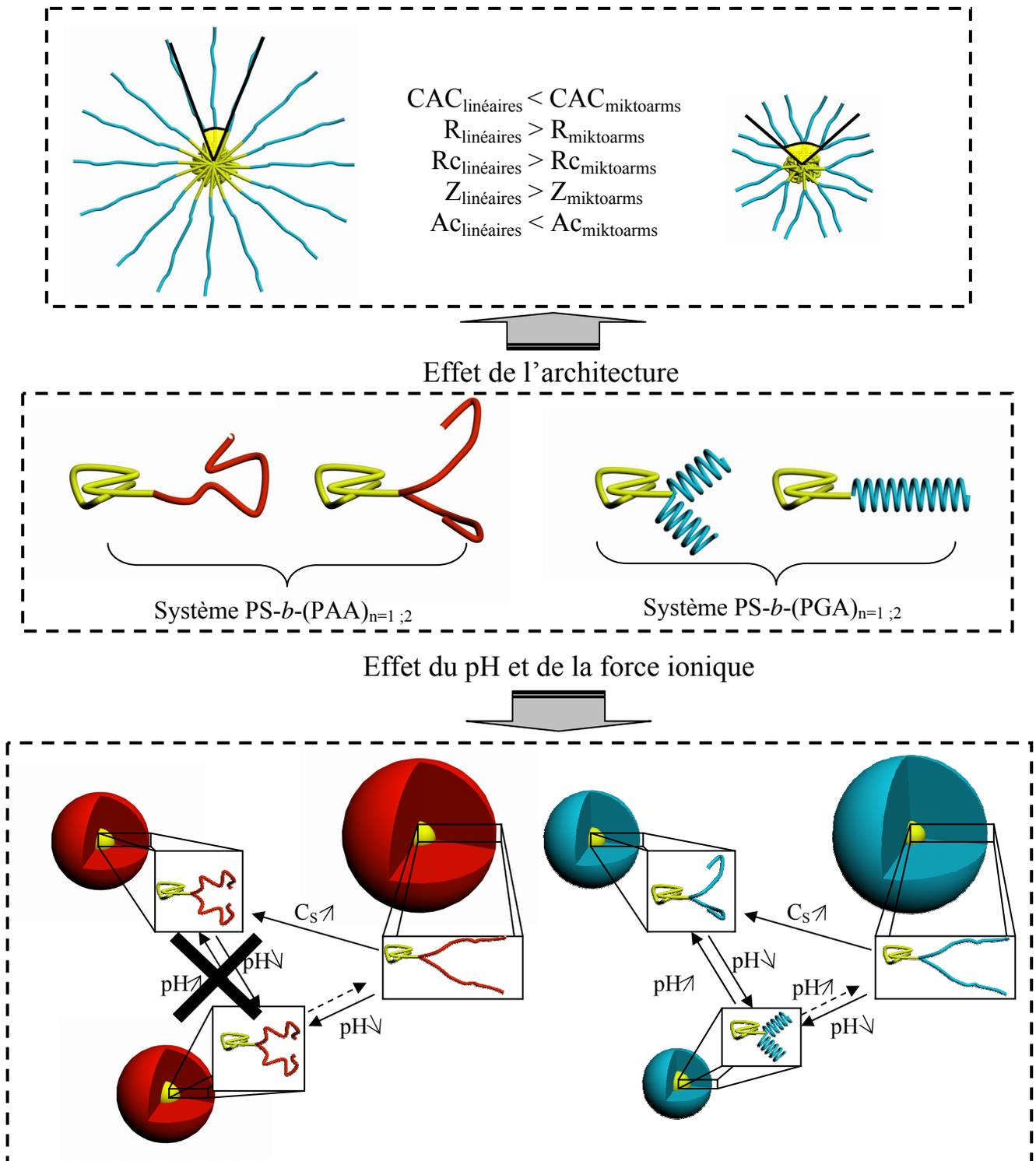


Schéma III-10 : Schéma général de l'effet de l'architecture, du pH et de la force ionique sur les micelles de copolymère PS-*b*-(PAA)_{n=1;2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1;2}.

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

Finally, the study of the effect of pH and ionic strength on the behavior of micelles has shown that the copolymers $PS-b-(PAA)_{n=1;2}$ and $PS-b-(PGA)_{n=1;2}$ react differently to these two external stimuli (Scheme III-10). The first copolymers are certainly capable of reacting to pH, but this response is canceled in the presence of salt. In fact, for this system the variation of size observed with pH is uniquely due to an electrostatic repulsion effect between charges. Conversely, for the copolymers based on polypeptide, the size of the micelles can be modulated by pH, whatever the ionic strength of the solution. In this case, the variation of size depends, in fact, on two factors: an electrostatic effect linked to the repulsion between charges (which is canceled in the presence of salt) and a polypeptide effect linked to the secondary structure of the PGA block which is dependent on pH and quasi-independent of the ionic strength.

Références Bibliographiques.

1. Borsali, R.; Lecommandoux, S.; Pecora, R.; Benoît, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4229.
2. Tuzar, Z.; Kratochvil, P., *Surface and colloid science*. Plenum Press: New York, 1993.
3. Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1099.
4. Berne, B. J.; Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*. Wiley: New York, 1976.
5. Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814.
6. Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 213.
7. Pedersen, J. S., *Neutrons, X-rays and Light*. 2002.
8. Rayleigh, L. *Proc. R. Soc. London* **1911**, A84, 25.
9. Riess, G. *Prog. Polym. Sci* **2003**, *28*, 1107.
10. Astafieva, I.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7127.
11. Groenewegen, W.; Egelhaaf, S. U.; Lapp, A.; C., v. d. M. J. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3283.
12. Burguiere, C.; Chassenieux, C.; Charleux, B. *Polymer* **2003**, *44*, 509.
13. Kwon, G. S.; Naito, M.; Yokoyama, M.; Okano, T.; Sakurai, Y.; Kataoka, K. *Langmuir* **1993**, *9*, 945.
14. Nagasaki, Y.; Okada, T.; Schoz, C.; Iijima, M.; Kato, M.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1473.
15. Chécot, F.; Lecommandoux, S.; Gnanou, Y.; Klok, H.-A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1339.
16. Lubbert, A.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Nuhn, H.; Scholl, M.; Bourdillon, L.; Wandrey, C.; Klok, H.-A. *Langmuir* **2005**, *21*, 6582.
17. Yun, J.; Faust, R.; Szilagyi, L. S.; Kéki, S.; Zsuga, M. *Macromolecules* **2002**, *35*.
18. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
19. Moinard, D. Bordeaux 1, 2003.
20. Turner, C. M.; Sheller, N. B.; Foster, M. D.; Lee, B.; Corona-Galvan, S.; Quirk, R. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4372-4375.
21. Huang, C.; Olvera de la Cruz, M.; Delsanti, M.; Guenoun, P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8019.
22. Matsuoka, H.; Maeda, S.; Kaewsaiha, P.; Matsumoto, K. *Langmuir* **2004**, *20*, 7412.
23. Kiserow, D.; Prochazka, K.; Ramireddy, C.; Tuzar, Z.; Munk, P.; Webber, S. E. *Macromolecules* **1992**, *25*, 461.
24. Sotiriou, K.; Nannou, A.; Velis, G.; Pispas, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4105.
25. Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1741.
26. Chécot, F.; Brûlet, A.; Oberdisse, J.; Gnanou, Y.; Mondain-Monval, O.; Lecommandoux, S. *Langmuir* **2005**, *21*, 4308.
27. Plestil, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 600.
28. Chou, S. I.; Shah, D. O. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 49.
29. Marko, J. F.; Rabin, Y. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1503.
30. Shusharina, N. P.; Linse, P.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3892.
31. Pincus, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912.
32. Zhulina, E.; Borisov, O.; Priamitsyn, V. A.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 140.
33. Muller, F.; Guenoun, P.; Delsanti, M.; Demé, B.; Auvray, L.; Yang, J.; Mays, J. W. *Eur. Phys. J.* **2004**, E15, 465.
34. Onishi, T.; Imai, N.; Oosawa, F. *J. Phys. Soc. Jap.* **1960**, *15*, 896.
35. Manning, G. S. *Annual Rev. Phys. Chem.* **1972**, *23*, 117.

Chapitre III : Auto-assemblage en solution des étoiles copolymères de type « mikto »

36. Johnson, W. C.; Tonic, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4389.
37. Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2004**, 37, 8933-8940.
38. Hückstädt, H.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 599.
39. Applequist, J.; Breslow, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2869.
40. Gohy, J.-F.; Willet, N.; Varshney, S.; Zhang, J.-X.; Jérôme, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3214.
41. Sauer, M.; Streich, D.; Meier, W. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1649.

Chapitre IV

Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

A\ Méthodes expérimentales.....	- 174 -
A-1 Préparation des films de copolymère.	- 174 -
A-2 Diffusion des Rayons-X.	- 175 -
A-3 Ultra-Microtomie.	- 176 -
B\ Résultats et Discussions.....	- 177 -
B-1 Système flexible-flexible : PS- <i>b</i> -(PAA) _{n=1 ; 2}	- 177 -
B-1-1 Copolymères PS- <i>b</i> -(PAA) _{n=1 ; 2} Purs.....	- 178 -
B-1-1-1 Copolymères linéaires.	- 180 -
B-1-1-2 Etoiles miktoarms.	- 183 -
B-1-2 Mélanges binaires copolymères PS- <i>b</i> -(PAA) _{n=1 ; 2} /homopolymère PS.	- 184 -
B-2 Système rigide-flexible : PS- <i>b</i> -(PGA) _{n=1 ; 2}	- 189 -
B-2-1 Etude structurale des blocs PGA.....	- 190 -
B-2-2 Organisation locale des blocs PGA.....	- 191 -
B-2-3 Organisation à grande échelle.	- 192 -
B-3 Système rigide-flexible protégé : PS- <i>b</i> -(PBLG) _{n=1 ; 2}	- 196 -
B-3-1 Etude thermodynamique et structurale.	- 196 -
B-3-2 Organisation locale des blocs PBLG.	- 198 -
B-3-3 Organisation à grande échelle.	- 200 -
CONCLUSION.....	- 220 -
Références Bibliographiques.	- 222 -

Dans ce quatrième chapitre nous abordons l'étude des propriétés d'auto-organisation à l'état fondu de trois familles de copolymères à blocs, dont la synthèse a été décrite dans le chapitre II : deux systèmes « déprotégés » PS-*b*-(PAA)_{n=1;2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1;2} et un système « protégé » PS-*b*-(PBLG)_{n=1;2}. Le type de morphologie formé, en fonction de l'architecture des copolymères (effet du point de ramification) sera étudié et nous examinerons l'effet de la fraction volumique et de la rigidité (caractère « coil » ou « rod ») des blocs PAA, PGA et PBLG. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé des techniques permettant l'analyse structurale de nos copolymères : analyse enthalpique différentielle (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA) et spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) ; puis, afin de déterminer finement les morphologies obtenues par le processus d'auto-assemblage, nous avons également utilisé la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) ainsi que des techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie à force atomique (AFM).

Avant de présenter et d'interpréter les résultats obtenus, nous souhaitons décrire brièvement les principales méthodes expérimentales de préparation et d'analyse que j'ai utilisées dans ce chapitre, de la préparation des films de copolymère à la diffusion des rayons-X et l'ultra-microtomie.

A\ Méthodes expérimentales.

A-1 Préparation des films de copolymères.

Les films de copolymères à blocs PS-*b*-(PAA)_{n=1;2}, PS-*b*-(PGA)_{n=1;2} et PS-*b*-(PBLG)_{n=1;2}, étudiés par SAXS, WAXS, AFM et TEM, ont été préparés suivant une méthode d'évaporation lente. Cette méthode de préparation des structures à l'état fondu consiste à solubiliser moléculairement les copolymères dans un solvant non sélectif de l'un des deux blocs, puis à évaporer lentement le solvant. Ainsi, au cours du processus d'évaporation, la concentration en copolymère augmente et le phénomène de micro-séparation de phase se met en place, en raison de l'incompatibilité entre les blocs (Chapitre I paragraphe B-1). Les films ont été réalisés sous atmosphère saturée en solvant de manière à obtenir une évaporation lente et ainsi atteindre l'équilibre thermodynamique de la séparation de phase. Pour les systèmes amphiphiles à base de poly(acide acrylique) et de poly(acide glutamique), nous avons utilisé, respectivement, le tétrahydrofurane (THF) et le diméthyleformamide (DMF) comme solvants

non sélectifs. En ce qui concerne les copolymères « protégés » à base de PBLG, plusieurs solvants et mélange de solvants ont été utilisés : le THF, le dioxane, le chloroforme, et un mélange chloroforme/acide trifluoroacétique (TFA) (97/3 ;v/v). La solubilité au niveau moléculaire des copolymères dans les différents solvants a été vérifiée par des analyses de diffusion dynamique de la lumière à 90°. Des rayons hydrodynamiques inférieure à 5 nm ont été mesurés pour tous les copolymères, ce qui est une taille vraisemblable pour les chaînes copolymères isolées en bon solvant. Ainsi, l'utilisation de ces solvants ou des mélanges n'induit pas la formation de structures organisées en solution et les morphologies observées dans les films résultent uniquement du processus de micro-séparation de phase. Des films épais (>0,5 mm) ont ainsi été réalisés à partir de solutions à 10% en masse de copolymère, sur une période d'évaporation d'au moins 7 jours, à température ambiante. Il est important de mentionner que contrairement aux systèmes classiques de copolymères (par exemple PS-*b*-PI), aucun recuit à haute température n'a été appliqué à nos échantillons. En effet, pour les systèmes de copolymères amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1 ;2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1 ;2}, la présence des fonctions acides carboxyliques pourrait provoquer lors d'un traitement thermique la dégradation et la réticulation des blocs polyacides¹. De même, pour les copolymères « protégés » PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ;2}, aucun recuit n'a été appliqué, car le bloc polypeptidique peut transiter entre différentes structures secondaires avec la température, et ce, de manière plus ou moins réversible²⁻⁵.

A-2 Diffusion des Rayons-X.

Tout comme la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) décrite précédemment, la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) est une méthode d'analyse très fine des matériaux polymères en solution ou dans le fondu. Le principe général de la diffusion des rayons-X est similaire à celui de la diffusion des neutrons aux petits angles (voir paragraphe A-3 Chapitre III). Ainsi, l'intensité diffusée théorique (Equation IV-1) est, à un préfacteur près, dépendante du facteur de forme des objets $P(q)$ et du facteur de structure $S(q)$.

$$I_{théo}(q) = AP(q)S(q) \quad \text{Eq. IV - 1}$$

En solution diluée, les corrélations entre objets sont inexistantes, le facteur de structure $S(q)$ est donc égale à 1, et l'intensité diffusée dépend alors uniquement du facteur de forme $P(q)$. A l'opposé, en solution concentrée ou en masse, notre situation dans ce chapitre, les interactions entre objets sont tellement importantes que c'est généralement le facteur de

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

structure $S(q)$ qui contribue le plus à l'intensité diffusée. Le signal du facteur de forme $P(q)$ est constitué d'oscillations décroissantes avec q , dont les minima sont à des positions caractéristiques suivant la forme de l'objet. Le profil du facteur de structure $S(q)$ présente quand à lui, des pics successifs décroissants en intensité, dont les positions relatives des maxima sont fonction de la structure. Le Tableau IV-1 regroupe les positions caractéristiques relatives des pics de structure à partir du premier ordre pour les phases les plus couramment observées dans les systèmes de copolymères à blocs.

Morphologie	Positions des pics de structure
Lamellaire	1 : 2 : 3 : 4 : ...
Hexagonale	1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: ...
BCC (Cubique Centrée)	1 : $\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: ...
FCC (Cubique face centrée)	1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{11}$: ...
G (gyroïde)	1 : $\sqrt{6}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{50}$...

(a) q^* correspond à la position du premier pic de structure.

Tableau IV-1 : Positions caractéristiques des pics de structure pour les morphologies les plus observées dans les systèmes de copolymères à blocs.

La principale différence entre la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) réside dans le domaine de vecteurs d'onde q accessible. En WAXS, les vecteurs d'onde accessibles sont grands, ce qui correspond à des tailles caractéristiques très petites, de l'ordre entre atomes ou molécules. A contrario, le SAXS donnent accès à des vecteurs d'onde plus petits et donc à des longueurs spécifiques plus grandes, comme par exemple les distances de répétitions d'assemblage macroamoléculaire. Pour notre étude, nous avons utilisé un montage expérimental unique pour réaliser la diffusion des rayons-X aux petits et aux grands angles (voir Chapitre V). Pour la configuration WAXS, la distance entre l'échantillon et le détecteur est de ~ 6 cm, ce qui impose une gamme de vecteur d'onde q allant de $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ à 2 \AA^{-1} . Pour la configuration SAXS, la distance entre l'échantillon et le détecteur est de ~ 106 cm, ce qui impose une fenêtre de vecteur d'onde q comprise entre $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,2 \text{ \AA}^{-1}$.

A-3 Ultra-Microtomie.

L'ultra-microtomie est une technique de préparation d'échantillons couramment utilisée dans le domaine des polymères pour obtenir des sections ultraminces de films

polymères, d'une épaisseur comprise entre 40 et 80 nm. Ces coupes ultraminces sont ensuite observées par microscopie électronique à transmission (TEM), d'où la nécessité d'obtenir une épaisseur la plus petite possible. Notre méthode de préparation des coupes est décrite brièvement ci-après. Un film épais de copolymère ($> 0,5$ mm) est préalablement taillé à la lame de rasoir puis collé sur un porte-échantillon. La surface du film est ensuite décapée grossièrement avec un couteau en verre. Lorsque la surface est suffisamment plane, des sections ultrafines de 50 nm d'épaisseur sont découpées avec un couteau en diamant, puis récupérées sur des grilles de microscopie pour être observées en TEM.

En plus de la préparation de coupes ultrafines pour la TEM, nous avons également utilisé l'ultra-microtomie pour polir très finement la surface des films épais et permettre ainsi l'observation directe des phases par microscopie à force atomique (AFM). En effet, l'analyse par AFM de systèmes polymères est généralement réalisée sur des films minces obtenus par « spin-coating » de solutions, sur des substrats très plats, comme des surfaces de mica et de graphite fraîchement clivées ou des « wafers » de silicium. Dans ces conditions, les structures formées peuvent être très influencées/modifiées par la vitesse d'évaporation rapide du solvant, la faible épaisseur du film et les interactions avec le support ; ainsi les observations peuvent être très différentes de celles issues de films épais obtenus par évaporation lente. On peut ainsi se trouver assez loin de l'équilibre thermodynamique, et les informations sur le comportement dans le volume sont difficilement corrélables.

B\ Résultats et Discussions.

B-1 Système flexible-flexible : PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2}.

Dans cette partie, nous allons examiner le comportement en phase solide des copolymères amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} purs (dont les caractéristiques moléculaires sont listées dans le Tableau II-5 du Chapitre II) ainsi que des mélanges binaires : copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} + homopolymère de PS. Notre objectif est d'étudier l'impact de l'architecture des copolymères sur le processus de séparation de phase et sur les propriétés de compatibilisation.

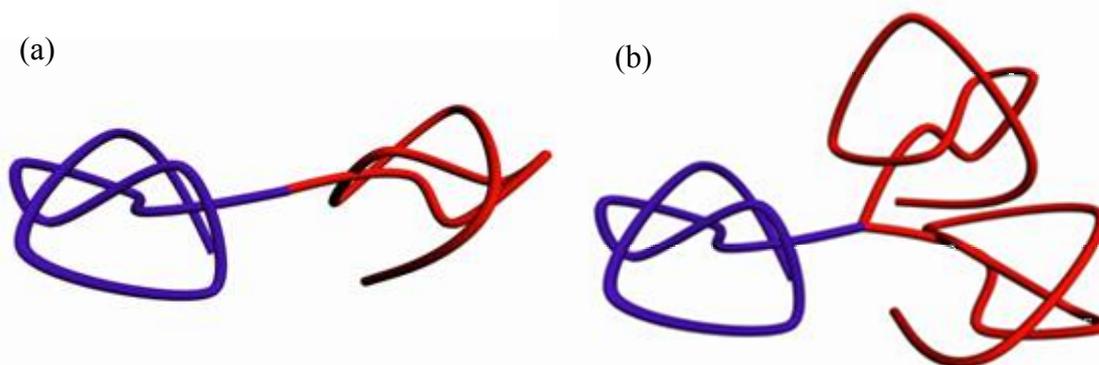


Figure IV-1 : Représentation schématique de la structure flexible-flexible (a) d'un copolymère linéaire PS-*b*-PAA et (b) d'une étoile miktoarm PS-*b*-(PAA)₂.

Ces copolymères linéaires ou ramifiés (représentés schématiquement sur la Figure IV-1) appartiennent à la catégorie des copolymères à blocs de type flexible-flexible (coil-coil). En effet, les chaînes de polystyrène (bleu) et de poly(acide acrylique) (rouge) sont des blocs amorphes qui adoptent à l'état fondu une conformation de type pelote statistique. Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre I, pour ces systèmes de type flexible-flexible, le phénomène de micro-séparation de phase résulte uniquement de l'incompatibilité chimique entre les blocs constitutifs, la force motrice étant définie par le paramètre de Flory-Huggins χ . Pour le couple PS/PAA, le paramètre χ a récemment été estimé à 0,4 par Bendejacq et al.^{6, 7}. Cette estimation a été réalisée en comparant le diagramme de phase expérimental de copolymères linéaires PS-*b*-PAA, au diagramme de phase théorique obtenu par l'approche champ moyen SCFT de Matsen et Bates⁸.

B-1-1 Copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} Purs.

Afin d'explorer au maximum le diagramme de phase et d'obtenir des structures de symétries diverses, nous avons synthétisé plusieurs copolymères linéaires et miktoarm dont la fraction volumique en PS est comprise entre 0,16 et 0,64. En se basant sur le paramètre déterminé χ par Bendejacq et al.^{6, 7}, nous avons calculé la valeur du paramètre réduit χN_T pour chacun des copolymères (Tableau IV-2).

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

	Composition	$f_{PS}^{(a)}$	N_T	$\chi N_T^{(b)}$	Morphologie attendue ^(c)	Morphologie observée
Linéaires	PS ₂₁ - <i>b</i> -PAA ₂₆	0,64	47	19	Gyroïde	Désordonnée
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PAA ₇₇	0,37	98	39	Lamelles	Désordonnée
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₁₀₄	0,30	124	50	Cylindres PS	Cylindres PS
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₁₀₄ + PS ₆	0,42	-	-	Lamelles	Lamelles
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₁₀₄ + PS ₆	0,47	-	-	Lamelles	Lamelles
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₁₀₄ + PS ₆	0,57	-	-	Lamelles	Lamelles
	PS ₂₁ - <i>b</i> -PAA ₁₂₈	0,25	149	60	Cylindres PS	Sphères
	PS ₂₀ - <i>b</i> -PAA ₂₀₆	0,16	226	90	Cylindres PS	Sphères
Miktoarms	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PAA ₁₃) ₂	0,63	48	19	Lamelles	Désordonnée
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₄₀) ₂	0,35	101	40	Cylindres PS	Désordonnée
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₅₃) ₂	0,29	127	51	Cylindres PS	Désordonnée
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₅₃) ₂ +PS ₆	0,42	-	-	Cylindres PS	Cylindres PS
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₅₃) ₂ +PS ₆	0,47	-	-	Gyroïde	MSP ^(d)
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₅₃) ₂ +PS ₆	0,57	-	-	Lamelles	MSP ^(d)
	PS ₂₁ - <i>b</i> -(PAA ₆₂) ₂	0,27	146	58	Sphères PS	Désordonnée
	PS ₂₀ - <i>b</i> -(PAA ₉₉) ₂	0,18	219	88	Sphères PS	Désordonnée

(a) Calculées en utilisant les densités du polystyrène : $d=1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ et du poly(acide acrylique) : $d=1,47 \text{ g.cm}^{-3}$.

(b) Calculé en prenant $\chi_{PS-PAA}=0,4^{6,7}$. (c) Déduite en utilisant les diagrammes de phase théorique : de Matsen⁸ pour les copolymères à blocs linéaires (Figure IV-2.a), de Grason⁹ pour les étoiles miktoarms (Figure IV-2.b).

(d) MSP : Macro Séparation de Phase observée visuellement sur les échantillons.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des valeurs de fraction volumique f_{PS} , force de ségrégation χN_T , morphologies attendues et morphologies observées pour les copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1;2}.

Les valeurs χN_T sont donc comprises entre 19 et 90, ce qui correspond aux régimes de ségrégation faible et intermédiaire. Ces régimes de ségrégation, pour les copolymères de type flexible-flexible, ont été traités théoriquement par SCFT par Matsen et Bates⁸ dans le cas des copolymères diblocs linéaires et, par Grason et al.⁹ pour les étoiles miktoarm AB₂. Les Figures IV-2.a et IV-2.b montrent ces diagrammes de phase théoriques, respectivement, pour les copolymères linéaires et miktoarm, ainsi que la position théorique de nos échantillons. Les morphologies attendues sont aussi répertoriées dans le Tableau IV-2. Ainsi, nous pouvons constater que, théoriquement, différentes morphologies doivent être obtenues avec nos échantillons, comme des phases gyroïde, lamellaire, cylindrique et sphérique. De plus, des différences significatives de structures sont prédites entre les copolymères à blocs linéaires et

les étoiles miktoarm de même composition et de même masse molaire. Par exemple, le copolymère linéaire PS₂₁-*b*-PAA₇₇ devrait se micro-séparer en lamelles alors que son homologue miktoarm PS₂₀-*b*-(PAA₄₀)₂ devrait former des cylindres de PS.

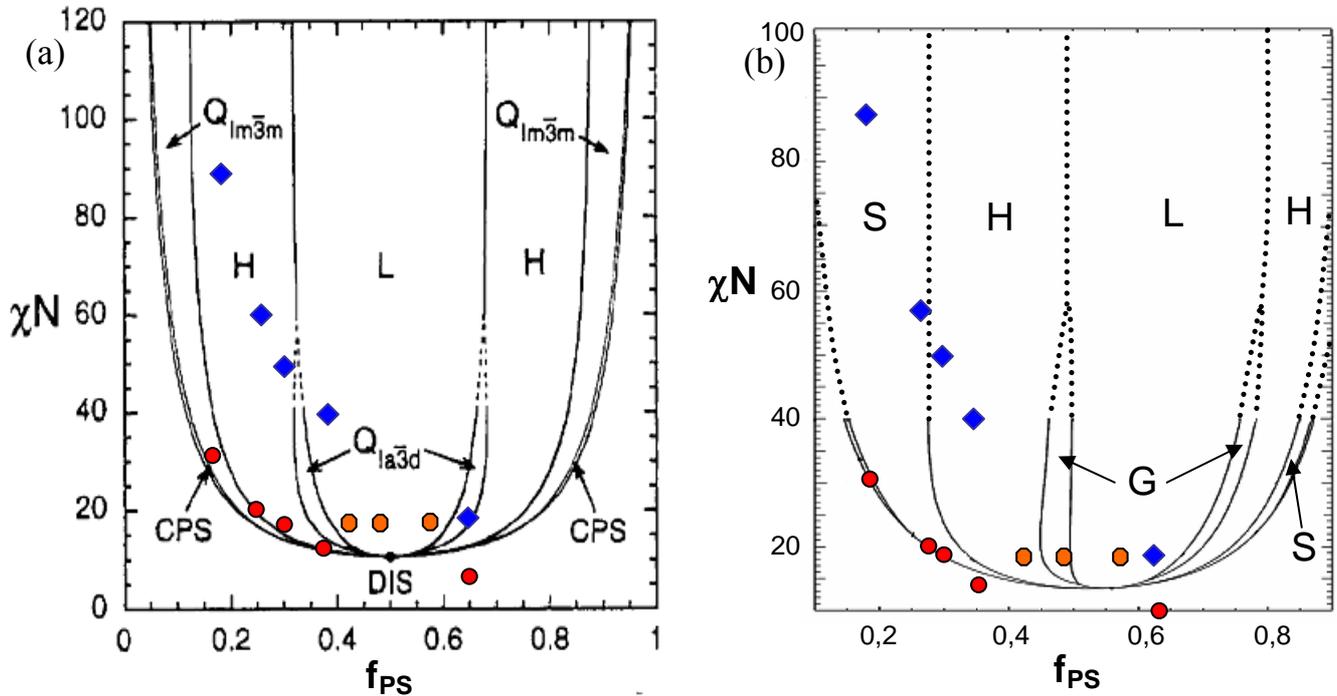


Figure IV-2 : Diagrammes de phase théoriques^{8, 9}, et positions théorique (◆ $\chi=0,4$) et expérimentale (● $\chi=0,14$) des échantillons : (a) pour les copolymères diblocs linéaires PS-*b*-PAA purs et les mélanges binaires PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄+PS₆, (b) pour les étoiles miktoarm PS-*b*-(PAA)₂ purs et les mélanges binaires PS₂₀-*b*-(PAA₅₃)₂+PS₆.

B-1-1-1 Copolymères linéaires.

Les morphologies observées expérimentalement par diffusion des rayons-X aux petits angles pour les copolymères linéaires purs, sont reportées dans le tableau IV-2. Pour les deux copolymères PS₂₁-*b*-PAA₂₆ et PS₂₁-*b*-PAA₇₇, vérifiant : $f_{PS} \geq 0,37$, on obtient des phases désordonnées. En effet, sur les spectres SAXS de ces échantillons (Figure IV-3), nous n'observons d'une part, aucun pic d'ordre supérieur (facteur de structure), signe de l'absence d'ordre à longue distance, et d'autre part, aucune oscillation caractéristique d'un facteur de forme. En fait seule une bosse large est observée sur les spectres. La présence de cette bosse provient des fluctuations de concentrations qui caractérisent la proximité de la transition ordre-désordre¹⁰. Cela signifie que ces deux copolymères sont proches de la TOD. Or, si on se réfère au diagramme de phase théorique (Figure IV-2.a), les copolymères PS₂₁-*b*-PAA₂₆ et PS₂₁-*b*-PAA₇₇ devraient s'auto-assembler respectivement en structure gyroïde et lamellaire.

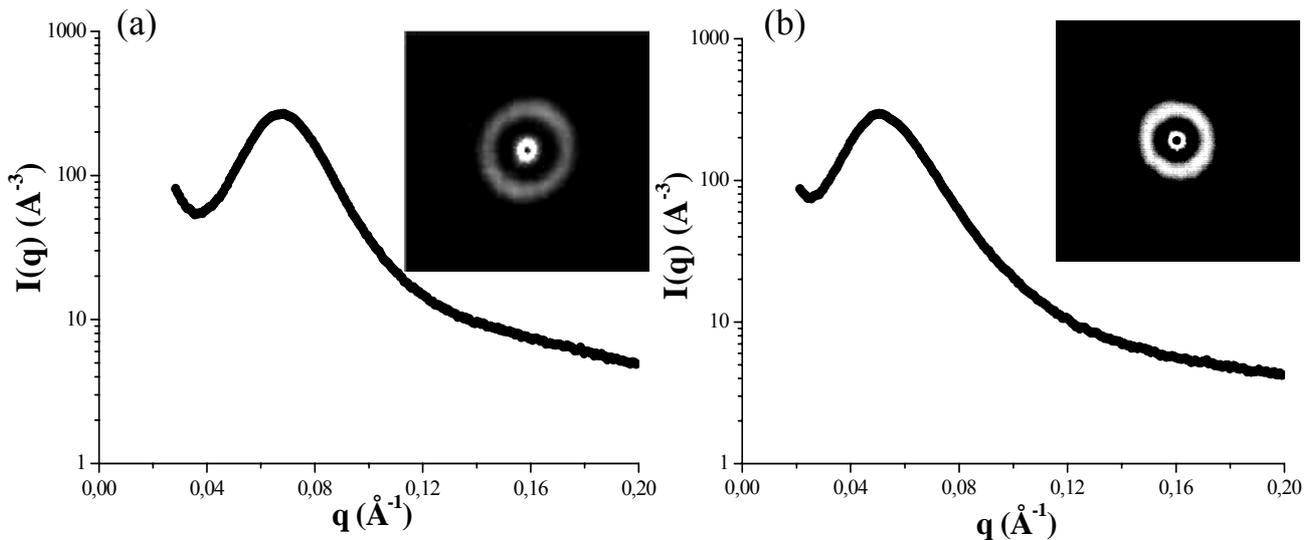


Figure IV-3 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS pour les copolymères linéaires diblocs : (a) PS₂₁-b-PAA₂₆ et (b) PS₂₁-b-PAA₇₇.

La Figure IV-4 présente le profil de l'intensité diffusée en SAXS du copolymère linéaire PS₂₀-b-PAA₁₀₄. Nous pouvons remarquer la présence de plusieurs pics de diffusion, dont l'ordre 1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$ est la signature classique d'un arrangement hexagonal de cylindres.

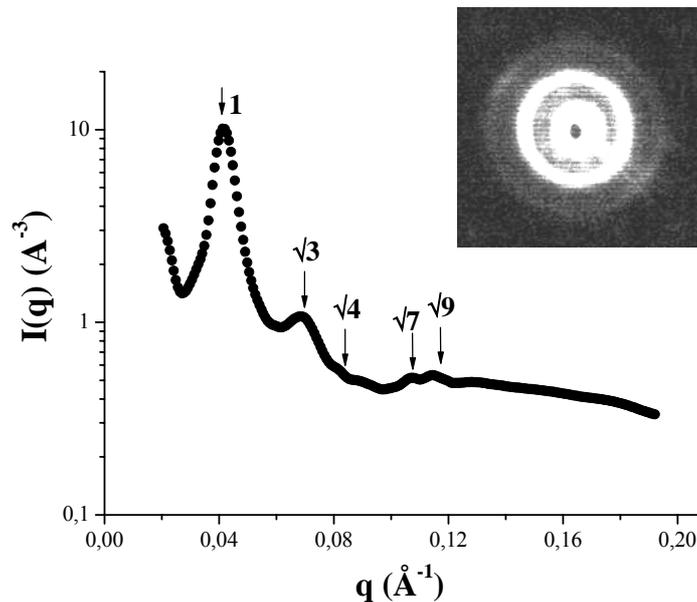


Figure IV-4 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS pour le copolymère linéaire diblocs PS₂₀-b-PAA₁₀₄.

Etant donnée la fraction volumique en PS de cet échantillon ($f_{PS}=0,3$), nous pouvons conclure que la micro-séparation de phase conduit à la formation d'une structure de type hexagonale, formée par l'arrangement de cylindre de PS dans une matrice de PAA. La distance entre les cylindres de PS est calculée à partir de la position q^* du premier pic de structure, selon la relation $D=4\pi/q^*\sqrt{3}$. Pour le copolymère PS₂₀-b-PAA₁₀₄, on obtient une

distance de 17,6 nm. L'observation de cette morphologie est en accord avec le diagramme de phase théorique de la Figure IV-2.a.

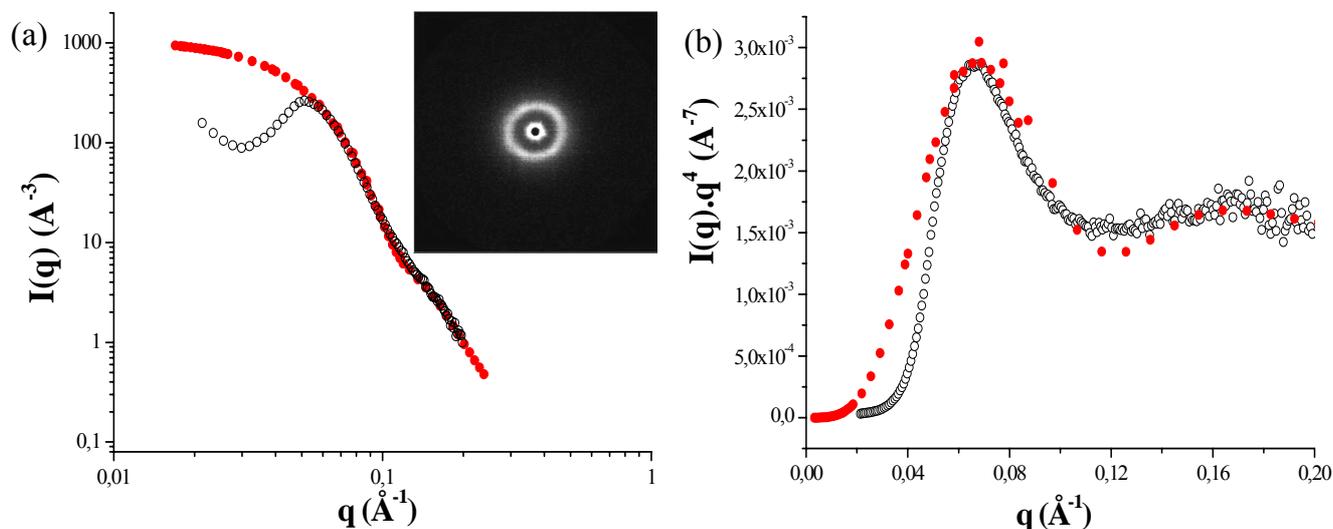


Figure IV-5 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS et ajustement par le facteur de forme théorique d'une sphère dense polydispense pour le copolymère linéaire diblocs $PS_{21}-b-PAA_{128}$: (a) représentation log-log, (b) représentation de porod $I(q)\cdot q^4$.

Finalement, pour les deux copolymères linéaires purs $PS_{21}-b-PAA_{128}$ et $PS_{20}-b-PAA_{206}$, caractérisés par une forte asymétrie de composition ($f_{PS} \leq 0,25$), on trouve des phases sphériques ne présentant pas d'ordre à longue distance. En effet, sur les spectres SAXS de ces échantillons (Figure IV-5.a), nous observons, d'une part, un seul pic de diffusion plus ou moins large qui traduit une absence d'ordre à longue distance et, d'autre part, un facteur de forme de type sphérique. Comme nous pouvons le constater sur les figures IV-5.a et IV-5.b, les oscillations du facteur de forme sont peu marquées. Cela signifie que les sphères de PS ont une forte dispersion en taille. L'ajustement des oscillations observées en SAXS avec le facteur de forme théorique d'une sphère dense polydispense dont la distribution des tailles est de type log-normale (Figure IV-5.a et IV-5.b) nous donne effectivement, pour les deux copolymères, une polymétrie relativement large proche de 50%. Les rayons sont de 3,5 nm et 3,1 nm, respectivement, pour les diblocs $PS_{21}-b-PAA_{128}$ et $PS_{20}-b-PAA_{206}$. L'observation de phases sphériques pour ces deux copolymères est une nouvelle fois en contradiction avec les prédictions théoriques utilisant une valeur $\chi=0,4$ qui annonçaient la formation de morphologies cylindriques. Ainsi, il apparaît clairement que les résultats expérimentaux concernant les copolymères diblocs linéaires PS-*b*-PAA purs, divergent fortement des prédictions théoriques. En effet, sur les cinq copolymères linéaires étudiés, seul un d'entre eux s'auto-assemble conformément à la morphologie attendue théoriquement. Pour les autres échantillons, il semble que le facteur de ségrégation (χN_T) ait été surestimé. Les exemples les

plus frappants viennent des copolymères $PS_{21}-b-PAA_{26}$ et $PS_{21}-b-PAA_{77}$, qui devraient s'auto-assembler, respectivement, en structures gyroïde et lamellaire, mais qui forment en réalité des phases désordonnées proches de la TOD. Le paramètre χ pour le couple PS/PAA a de toute évidence été surestimé^{6, 7}. En faisant cette fois coïncider nos résultats expérimentaux avec le diagramme de phase théorique de Matsen⁸ (Figure IV-2.a), nous pouvons estimer le paramètre χ à 0,14. Une telle différence entre l'estimation de Bendejacq et al. ($\chi=0,4$) et la notre ($\chi=0,14$) peut s'expliquer par des dissemblances structurale entre les copolymères étudiés dans les deux études. En effet, contrairement à nos diblocs linéaires purs et bien définis, les échantillons de Bendejacq et al. sont caractérisés par un indice de polymolécularité élevé (supérieur à deux), et par une quantité non négligeable d'homo-polystyrène (<5%) résiduels. Qui plus est, les auteurs ont introduit de petites quantités d'unités acide méthacrylique (<5%) au cours de la croissance du bloc polystyrène.

B-1-1-2 Etoiles miktoarm.

Comme pour les copolymères diblocs linéaires, le comportement en masse des étoiles miktoarm $PS-b-(PAA)_2$ pures est fortement contradictoire avec les prédictions théoriques (Tableau IV-2). En effet, pour les cinq copolymères purs étudiés, nous observons uniquement des phases désordonnées proches de la transition ordre-désordre là où, en principe, nous nous attendions à observer des structures lamellaires, cylindriques et sphériques (Tableau IV-2). Les profils de l'intensité diffusée en SAXS de ces échantillons (Figure IV-6), ne présentent, en effet, ni facteur de structure ni facteur de forme. Seule une bosse large indiquant la proximité de la transition ordre-désordre est observée.

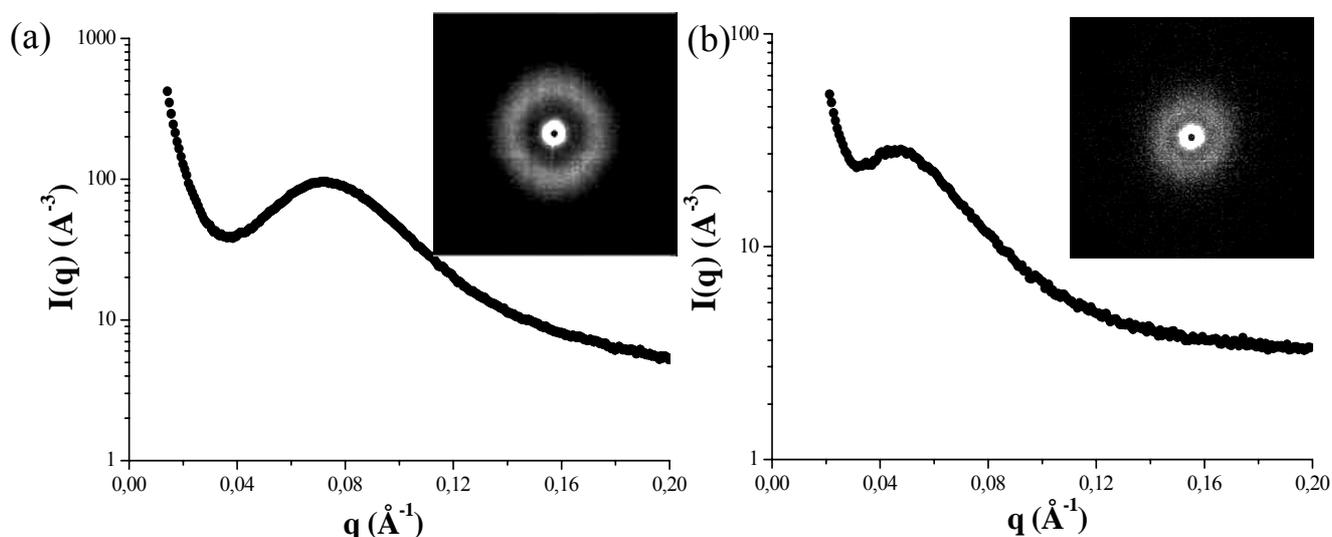


Figure IV-6 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS pour les étoiles miktoarms pures : (a) $PS_{21}-b-(PAA_{13})_2$ et (b) $PS_{20}-b-(PAA_{99})_2$.

Ces résultats confirment à nouveau la surestimation du paramètre χ sur laquelle nous sommes basés. En utilisant la valeur $\chi=0,14$ que nous avons précédemment estimée, pour recalculer le paramètre réduit χN_T des étoiles miktoarm, nous pouvons constater que les échantillons se placent sur le diagramme de phase théorique de Grason⁹ (Figure IV-2.b), soient au niveau de la transition ordre-désordre soient dans le domaine désordonné, en parfaite adéquation avec nos résultats expérimentaux. Par conséquent, il semble que la valeur $\chi=0,14$ soit une meilleure approximation du paramètre de Flory-Huggins entre le PS et le PAA. Ces résultats révèlent également l'impact du point de ramification des étoiles miktoarm sur le processus de micro-séparation de phase. En effet, là où les copolymères linéaires PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄, PS₂₁-*b*-PAA₁₂₈ et PS₂₀-*b*-PAA₂₀₆ s'auto-assemblent respectivement en phases cylindriques et sphériques, les étoiles miktoarm de même composition PS₂₀-*b*-(PAA₅₃)₂, PS₂₁-*b*-(PAA₆₂)₂ et PS₂₀-*b*-(PAA₉₉)₂ forment des structures désordonnées. Ces observations indiquent qu'à composition et masse molaire équivalente, les étoiles PS-*b*-(PAA)₂ ont un pouvoir de ségrégation beaucoup plus faible que les copolymères linéaires correspondants. Ce comportement est en parfait accord avec les études théoriques d'Olvera de la Cruz¹¹ et de Floudas¹² et les études expérimentales de Hadjichristidis et coll^{12, 13} sur des étoiles PS(PI)₂ et PS(PI)₃ (voir chapitre I).

B-1-2 Mélanges binaires copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} /homopolymère PS.

L'utilisation de mélanges binaires : copolymères diblocs/homopolymère est un moyen efficace d'explorer le diagramme de phase d'un système, sans avoir à synthétiser de nombreux copolymères de différentes compositions. Pour ce type de mélange binaire, deux régimes (Figure IV-7) ont été identifiés expérimentalement¹⁴⁻¹⁶, en fonction du rapport entre le degré de polymérisation $N_{A,homo}$ de l'homopolymère A, et celui $N_{A,bloc}$ du bloc A du copolymère ($r=N_{A,homo}/N_{A,bloc}$) :

- Pour $r=1$, c'est le régime de solubilisation localisée, également appelé régime de « brosse sèche ». Les chaînes de l'homopolymère A ne se mélangent pas avec les blocs A du copolymère, mais elles sont ségrégées préférentiellement au centre du microdomaine A. Dans ce régime, la morphologie initiale n'est pas affectée par l'ajout de l'homopolymère. Seule une augmentation de la taille du domaine A est généralement constatée.

- Pour $r \ll 1$, c'est le régime de solubilisation homogène, également dénommé régime de « brosse mouillée ». Les chaînes de l'homopolymère A se mélangent avec les blocs A du copolymère et se répartissent de manière homogène dans le microdomaine A. Dans ce régime, la structure initiale peut être très affectée par l'ajout de l'homopolymère et des transitions de type ordre-ordre peuvent être observées en augmentant la fraction volumique en homopolymère.

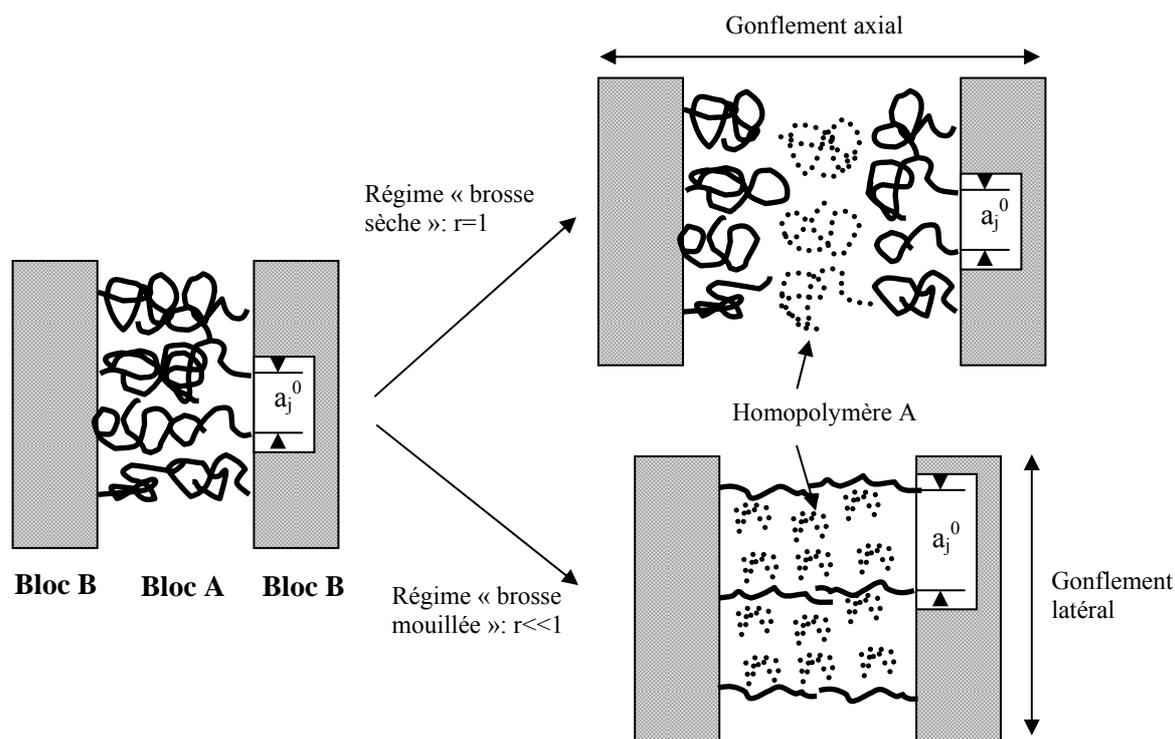


Figure IV-7 : Illustration des régimes « brosse mouillée » et « brosse sèche » rencontrés dans un mélange copolymère diblocs A-b-B / homopolymère A¹⁵.

Pour notre étude, nous avons réalisé les mélanges binaires à partir du copolymère linéaire PS₂₀-b-PAA₁₀₄ et de l'étoile miktoarm PS₂₀-b-(PAA₅₃)₂ de même composition et de même masse molaire. L'homopolymère utilisé est un oligomère de polystyrène de degré de polymérisation égale à 6 (PS₆). Dans ces conditions, le paramètre r est égal à 0,3, ce qui correspond au régime « brosse mouillée ». La fraction volumique totale en PS (f_{PS}) a été modulée de 0,3 (pas d'homopolymère ajouté) à 0,57.

La figure IV-8 présente les spectres SAXS des différents mélanges binaires étudiés, à base du copolymère linéaire PS₂₀-b-PAA₁₀₄ et de l'homopolymère PS₆. Pour $f_{PS}=0,3$, aucun homopolymère n'a été ajouté au diblocs linéaire, et on retrouve la structure colonnaire hexagonale précédemment observée, du copolymère pur caractérisée par une série de pics de structure d'ordre $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9}$. L'ajout d'homopolymère PS₆ ($f_{PS}=0,42$) fait ensuite

transiter cette morphologie cylindrique vers une structure lamellaire, comme l'atteste la présence des pics de corrélation d'ordre 1:2:3. Cette transition de type ordre-ordre, s'effectue sans altération de la qualité de l'organisation à longue distance (pics multiples relativement bien définis), confirmant ainsi que le mélange binaire correspond à un régime de « brosse mouillée ». Lorsqu'on augmente encore la quantité d'homopolymère dans le mélange binaire ($f_{PS}=0,47$ et $0,57$), la structure lamellaire est maintenue. Nous pouvons noter, pour $f_{PS}=0,47$, la disparition du pic de deuxième ordre. Ceci est dû au fait que ce pic d'ordre 2 coïncide avec le minimum du facteur de forme de la structure lamellaire. Cette situation est généralement observée dans les phases lamellaires lorsque la fraction volumique de chaque bloc est identique, ce qui est le cas pour nous puisque $f_{PS}=0,47 \approx 0,5 = f_{PAA}$.

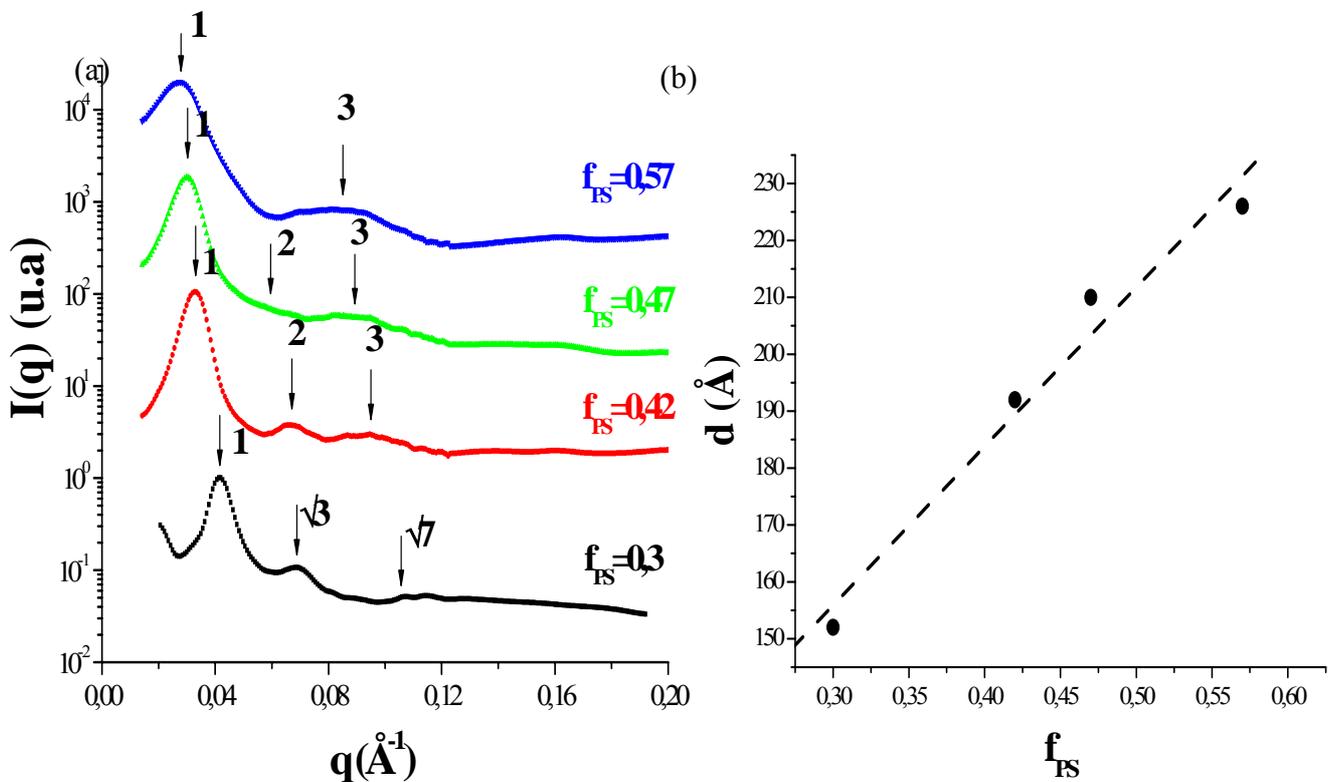


Figure IV-8 : (a) Profils de l'intensité diffusée en SAXS des mélanges binaires $PS_{20-b}-PAA_{104} + PS_6$ et (b) Evolution de la périodicité, d , de la structure finale pour différentes fractions volumiques totale de PS f_{PS} .

Une autre conséquence visible de l'ajout d'homopolymère est le déplacement des maxima des pics de diffusion vers les petites valeurs de q , ce qui correspond à une augmentation de la période d ($d=2\pi/q^*$) de la structure finale. L'évolution linéaire de cette périodicité avec la fraction volumique totale en PS dans le mélange (Figure IV-8.b), indique une incorporation totale de l'homopolymère dans les microdomaines de PS. Toutefois, pour $f_{PS}>0,47$ nous remarquons un élargissement notable des pics de diffusion. Cet élargissement est dû à des fluctuations de l'épaisseur des lamelles de PS, elles-mêmes liées à une

distribution inhomogène de l'homopolymère PS₆ à l'intérieur des lamelles. Cependant, malgré cette perte d'ordre, aucune séparation de phase macroscopique n'est observée, même à fort taux en homopolymères. Finalement il est important de signaler que les morphologies observées pour ces mélanges binaires PS_{20-b}-PAA₁₀₄+PS₆ sont en parfait accord avec le diagramme de phase théorique de la figure IV-2.a (en utilisant $\chi=0,14$).

Examinons à présent le comportement de mélanges binaires à base de l'étoile miktoarm PS_{20-b}-(PAA₅₃)₂ et de l'homopolymère PS₆ (Figure IV-9.a).

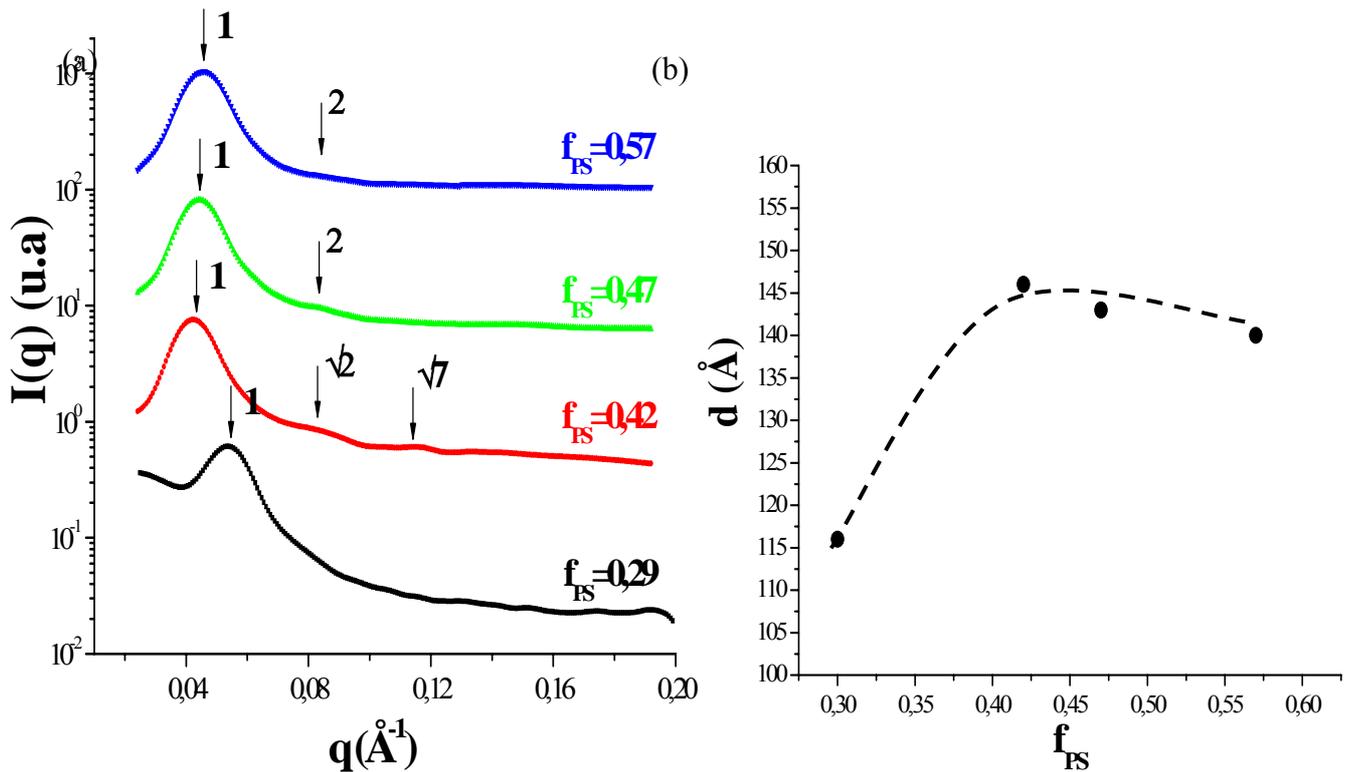


Figure IV-9 : (a) Profils de l'intensité diffusée en SAXS des mélanges binaires PS_{20-b}-(PAA₅₃)₂ + PS₆ et (b) Evolution de la périodicité, d , de la structure finale pour différentes fractions volumiques totale de PS f_{PS} .

Sans homopolymère ajouté ($f_{PS}=0,29$), on retrouve la structure désordonnée de l'étoile miktoarm pure, précédemment observée. Pour $f_{PS}=0,42$, la diffusion des rayons X aux petits angles, révèle la présence d'une série de pics de corrélation d'ordre $1 : \sqrt{4} : \sqrt{7}$ typiques d'un arrangement hexagonale de cylindres. Le pic de structure d'ordre $\sqrt{3}$ est absent probablement en raison de la proximité d'un minimum du facteur de forme cylindrique. Si l'on s'en tient au diagramme de phase théorique de la Figure IV-2.b et si on utilise la valeur $\chi=0,14$ pour calculer le paramètre réduit χN_T du mélange, on s'aperçoit que cette transition est totalement justifiée. En effet, l'augmentation de la fraction volumique totale en PS dans le mélange binaire, fait transiter ce mélange dans la zone ordonnée du diagramme de phase et, plus

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

précisément, dans le domaine d'existence des morphologies hexagonales cylindriques. On peut également remarquer que, pour la même fraction volumique totale de PS, le mélange binaire du copolymère linéaire PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄ forme une structure lamellaire. Cette différence de morphologie est une conséquence de la présence du point de ramification dans les étoiles PS-*b*-(PAA)₂: celui-ci a pour effet d'augmenter la courbure de l'interface entre les microdomaines de PS et de PAA.

Lorsqu'on augmente encore la quantité d'homopolymère dans le mélange binaire ($f_{PS}=0,47$ et $0,57$), on remarque visuellement, après évaporation, une macroséparation de phase dans les films. Deux phases sont présentes : une phase visqueuse correspondant à un domaine pur en homopolymère PS₆, et une phase solide correspondant à un domaine binaire PS₂₀-*b*-(PAA₅₃)₂+PS₆. Les analyses SAXS réalisés sur les domaines binaires, ne permettent pas de trancher entre une morphologie de type hexagonale cylindrique et une morphologie lamellaire. En effet, seulement deux pics d'ordre 1:2 sont observables. On remarque également sur ces spectres, que la position des maxima et donc, la période des structures, évoluent très peu lorsqu'on passe de $f_{PS}=0,42$ à $f_{PS}=0,57$. L'évolution de la périodicité des structures avec f_{PS} présente, effectivement, un plateau pour $f_{PS}>0,42$ (Figure IV-9.b). L'existence de ce plateau signifie qu'au delà d'une quantité limite d'homopolymère ajouté, seule une partie de celui-ci est solubilisé dans les microdomaines de PS et l'autre partie participe à la macroséparation de phase observée pour ces mélanges. Ce comportement est très différent de celui observé dans les mélanges binaires PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄+PS₆, pour lesquels aucune macroséparation de phase n'a été détectée. On peut donc en conclure que l'étoile miktoarm PS₂₀-*b*-(PAA₅₃)₂ possède un pouvoir « compatibilisant » plus faible que son homologue linéaire PS₂₀-*b*-PAA₁₀₄ de même composition et de même masse molaire. Le point de ramification dans l'étoile miktoarm engendre une diminution conséquente des degrés de liberté du bloc PS, qui de ce fait, a plus de difficulté à solubiliser l'homopolymère de PS.

En conclusion, les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles réalisées sur le système PS-*b*-(PAA)_{n=1;2} pur, nous ont d'abord permis, de remettre en cause la valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ entre le PS et le PAA déterminé par Bendejacq et al.^{6,7}. En faisant coïncider nos résultats expérimentaux avec les diagrammes de phase théorique de Matsen⁸ et Grason⁹, respectivement pour les copolymères linéaires et les étoiles miktoarm, nous avons réévalué la valeur de ce paramètre à $\chi=0,14$. Nous avons également montré que les étoiles miktoarm PS-*b*-(PAA)₂ possèdent une force de ségrégation plus faible que les copolymères linéaires PS-*b*-PAA de même composition et même masse molaire. Ce

résultat est en parfait accord avec les quelques études théoriques^{11, 13} et expérimentales^{12, 13} dédiées aux étoiles miktoarm. Finalement, en analysant par SAXS des mélanges binaires PS- b -(PAA) $_{n=1; 2}$ +PS₆, il est apparu clairement que le pouvoir compatibilisant des étoiles miktoarm de type AB₂ vis-à-vis d'un homopolymère A est plus faible que celui des copolymères diblocs linéaires équivalent.

B-2 Système rigide-flexible : PS- b -(PGA) $_{n=1; 2}$.

Nous venons d'analyser les propriétés à l'état solide du système amphiphile PS- b -(PAA) $_{n=1; 2}$ de type flexible-flexible (coil-coil). Dans cette partie, nous étudions maintenant le comportement en masse d'un système de copolymères amphiphiles de type rigide-flexible (rod-coil) : le système PS- b -(PGA) $_{n=1; 2}$, dont les caractéristiques moléculaires sont listées dans le Tableau II-8 du Chapitre II. La partie flexible des copolymères correspond au bloc polystyrène en conformation de type pelote statistique et la partie rigide correspond au bloc de poly(acide glutamique) en conformation de type hélice- α (Figure IV-10).

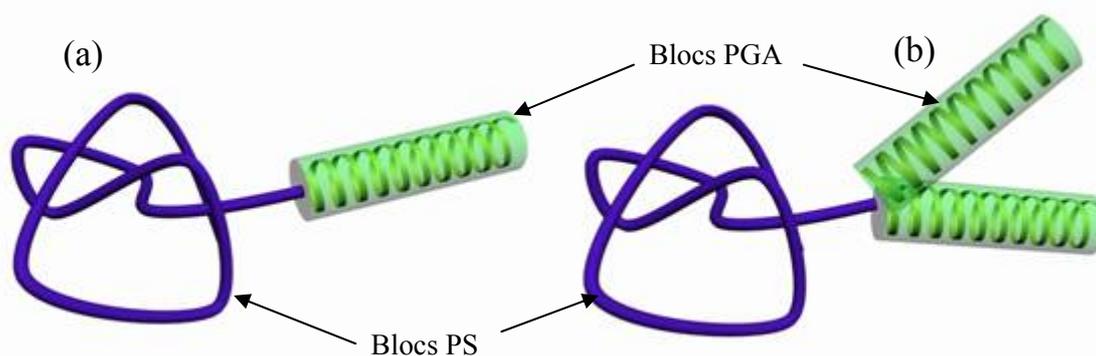


Figure IV-10 : Représentation schématique de la structure rigide-flexible (a) d'un copolymère linéaire PS- b -PGA et (b) d'une étoile miktoarm PS- b -(PGA)₂.

Rappelons que pour ces systèmes de copolymères de type rigide-flexible, la formation de structures auto-organisées n'est pas uniquement gouvernée par l'incompatibilité chimique entre les blocs (à travers χ), mais aussi par les forces attractives de type « rod-rod » entre les segments rigides (voir chapitre I). Notre objectif a donc été d'étudier, d'une part, l'effet de la rigidité des blocs PGA sur la séparation de phase et, d'autre part, d'analyser l'impact de l'architecture des copolymères sur les caractéristiques des structures supramoléculaires formées. A notre connaissance, aucune étude systématique à l'état fondu n'a été réalisée à ce jour sur les copolymères linéaires et miktoarm à base de polystyrène et de poly(acide glutamique).

B-2-1 Etude structurale des blocs PGA.

Notre première étape dans l'étude des propriétés d'organisation en masse des copolymères $PS-b-(PGA)_{n=1; 2}$, a été de déterminer la (ou les) structure(s) secondaire(s) adoptée(s) dans les films, par les segments peptidiques de poly(acide glutamique). Pour ce faire, nous avons d'abord mené des expériences de dichroïsme circulaire UV. Cette technique permet, en effet, de déterminer avec précision les structures secondaires des polypeptides^{17, 18}. Malheureusement, malgré plusieurs essais, aucun spectre bien défini n'a pu être obtenu. Cette mauvaise définition des spectres est due à une absorption trop importante du rayonnement UV par les échantillons (films trop épais). Pour contourner ce problème, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). En effet, l'analyse des bandes amides I (élongation de la liaison C=O) et amide II (élongation et déformation de la liaison N-H) est souvent utilisé pour explorer la conformation des polypeptides¹⁹. Typiquement, l'absorption à 1655 cm^{-1} (amide I) et $1546-1548\text{ cm}^{-1}$ (amide 2) indique une hélice- α de pas droit, alors que les bandes à 1668 cm^{-1} et $1555-1557\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques d'une hélice- α de pas gauche. La bande amide I correspondant à la conformation en feuillet- β parallèle est comprise entre $1636-1640\text{ cm}^{-1}$ et est déplacée entre $1622-1632\text{ cm}^{-1}$ pour la conformation en feuillet- β antiparallèle. Les spectres en transmission, correspondants aux copolymères diblocs linéaires et aux étoiles miktoarm sont présentés, respectivement, sur les Figures IV-11.a et Figure IV-11.b.

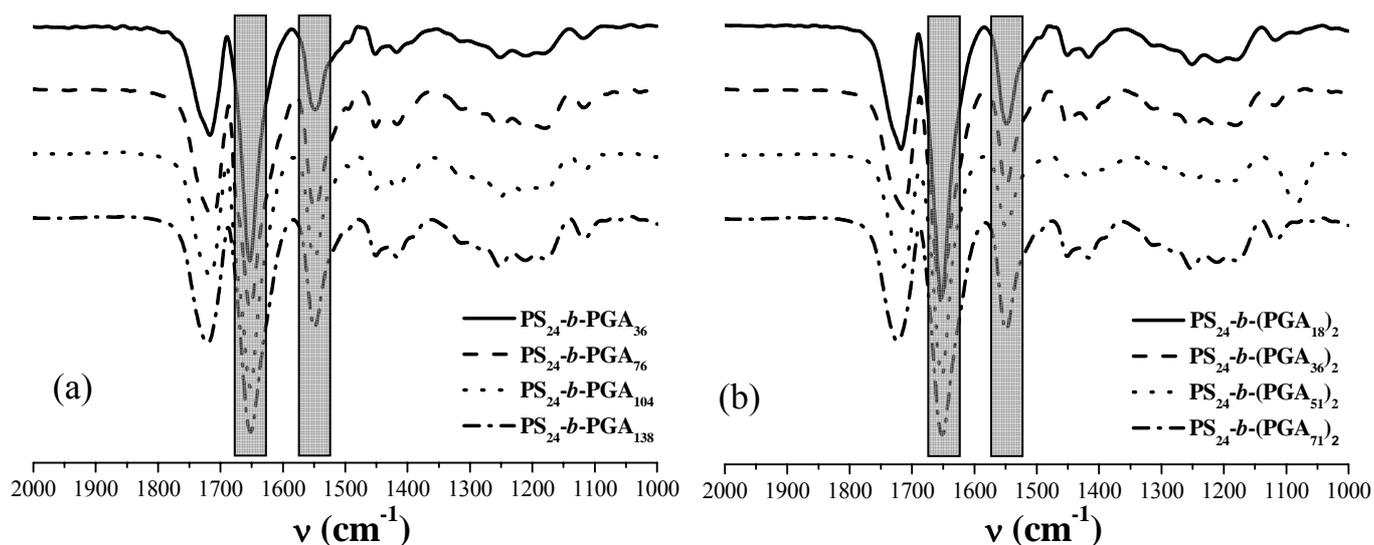


Figure IV-11 : Spectres IRTF : (a) des copolymères linéaires $PS-b-PGA$ et (b) des étoiles miktoarms $PS-b-(PGA)_2$.

Pour tous les copolymères, on constate la présence des bandes amide I à 1655 cm^{-1} et amide II à 1550 cm^{-1} caractéristiques, pour les polypeptides, d'une conformation en hélice- α ¹⁹ de pas droit. De plus, quelles que soient la fraction en PGA au sein des copolymères et l'architecture linéaire ou mikto, aucune bande Amide I supplémentaire proche de 1630 cm^{-1} n'est observée, signe que les blocs peptidiques n'adoptent pas, même partiellement, une structure secondaire en feuillet- β parallèle. Des résultats analogues ont été obtenus sur des films d'homopoly(acide glutamique)²⁰. Cette étude structurale préliminaire par spectroscopie IRTF nous a donc permis de mettre en évidence la structure en hélice- α du bloc PGA ; elle confirme ainsi le caractère rigide (rod) du segment peptidique de nos copolymères.

B-2-2 Organisation locale des blocs PGA.

Afin de caractériser l'organisation locale des blocs PGA dans les échantillons, nous avons réalisé des mesures de diffusion des rayons-X aux grands angles (WAXS). Des résultats analogues ont été obtenus pour l'ensemble des copolymères. Les Figures IV-12.a et IV-12.b présentent à titre d'exemple les profils de l'intensité diffusée respectivement pour le copolymère linéaire $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGA}_{104}$ et l'étoile miktoarm $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PGA}_{51})_2$ de même composition et de même masse molaire.

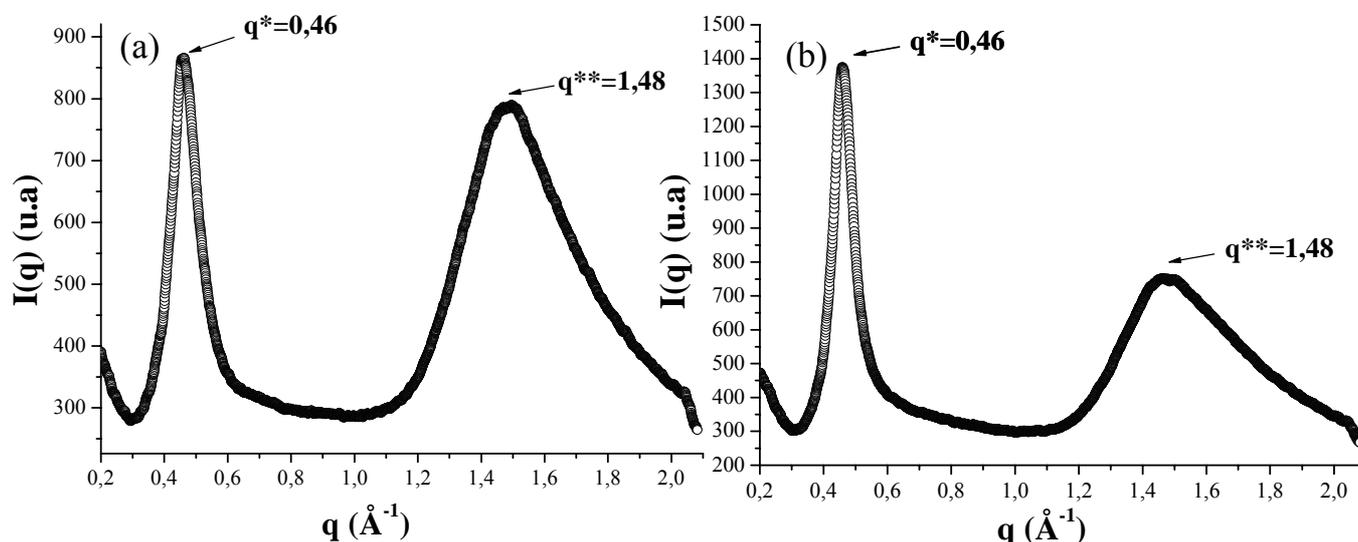


Figure IV-12 : Profils de l'intensité diffusée en WAXS pour :(a) le copolymère linéaire $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PGA}_{104}$ et (b) l'étoile miktoarm $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PGA}_{51})_2$.

Sur ces spectres, nous pouvons remarquer la présence de deux pics. Le premier pic à $q^* = 0,46\text{ \AA}^{-1}$, correspond vraisemblablement à la première réflexion de la série de pics de Bragg d'ordre $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4}$, caractéristique de la structure colonnaire hexagonale formée par les polypeptides en hélice- α (Figure IV-13.a)³⁻⁵. L'absence des réflexions d'ordres supérieurs $\sqrt{3}$

et $\sqrt{4}$, indique que l'agencement des hélices est peu ordonné (Figure IV-13.b). Pour la majorité des systèmes de copolymères à base de polypeptides³⁻⁵, les pics d'ordres $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$ sont généralement peu intenses, voire inexistant à température ambiante. Seul un recuit à haute température ($>150^{\circ}\text{C}$) dans la phase cristal-liquide, permet habituellement d'améliorer l'ordre et ainsi d'observer par WAXS la série complète des pics de Bragg d'ordre $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4}$. Dans notre cas, les risques de dégradation thermique du bloc PGA ne nous permettent pas de réaliser de tels recuits.

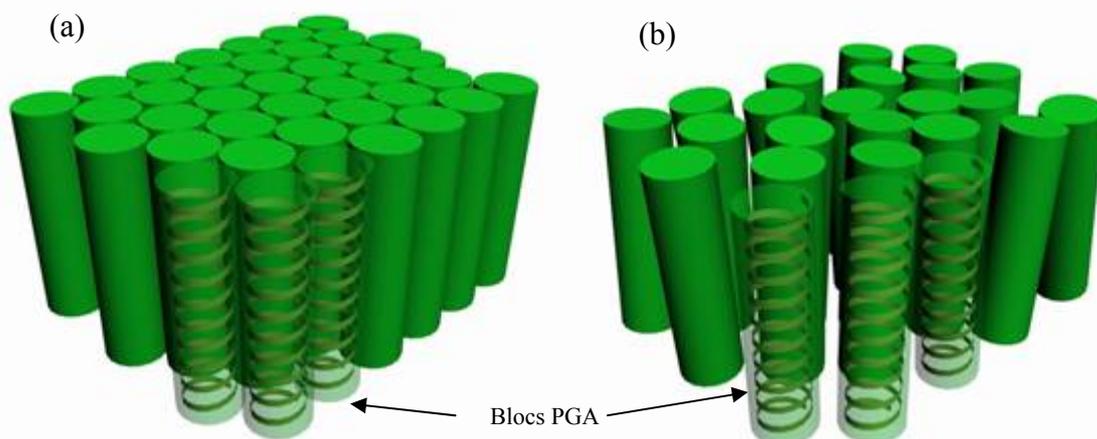


Figure IV-13 : Représentation schématique de la structure colonnaire hexagonale des blocs PGA dans les cas (a) d'un agencement très ordonné et (b) d'un agencement désordonné.

La périodicité (d_{α}) de cette structure hexagonale, calculée à partir du pic à $q^*=0,46 \text{ \AA}^{-1}$, correspond à la distance intermoléculaire entre deux chaînes de poly(acide glutamique) voisines (=diamètre de l'hélice), elle est de 1,6 nm. Le deuxième pic de diffusion relativement large à $q^*=1,48 \text{ \AA}^{-1}$ est attribué à la distance entre les cycles aromatiques du bloc polystyrène ($\sim 4,3 \text{ \AA}$) mais également au pas de l'hélice- α .

L'étude par WAXS de la structure locale dans les films, nous a permis de montrer que pour tous les copolymères (quelle que soit l'architecture), les blocs de PGA en hélice- α s'auto-assemblent en structure colonnaire hexagonale et forment ainsi des domaines plus ou moins bien ordonnés.

B-2-3 Organisation à grande échelle.

De manière à déterminer l'organisation des copolymères $\text{PS-}b\text{-(PGA)}_{n=1;2}$ à une échelle plus grande, nous avons analysé les films précédents par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS). Pour tous les copolymères, nous avons observé sur les spectres

plusieurs pics de structure successifs, dont les positions caractéristiques 1 ;2 ;3 ;4 (Figure IV-14) sont la signature d'une morphologie lamellaire.

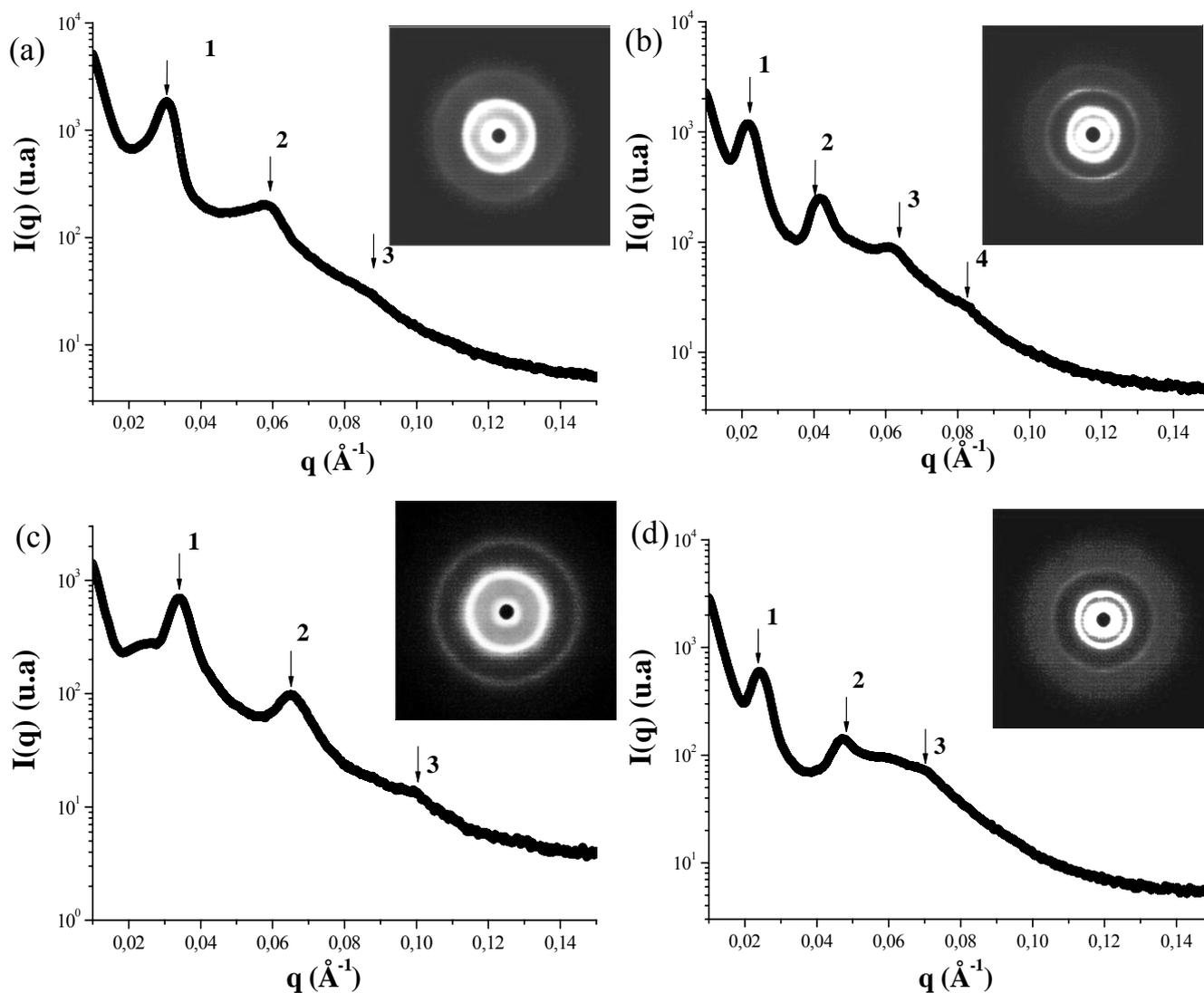


Figure IV-14 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS pour les copolymères linéaires : (a) PS₂₄-b-PGA₇₆, (b) PS₂₄-b-PGA₁₃₈ et les étoiles miktoarms (c) PS₂₄-b-(PGA₃₆)₂, (d) PS₂₄-b-(PGA₇₁)₂.

Ainsi, il apparaît clairement que tous les copolymères se microséparent, à plus grande échelle, dans une structure lamellaire, alternant successivement des microdomaines de polystyrène et de poly(acide glutamique). La périodicité des lamelles (Tableau IV-3) semble d'ailleurs en accord avec les dimensions moléculaires des copolymères. En combinant ces résultats avec ceux précédemment obtenus sur l'organisation locale des blocs PGA, nous pouvons conclure que la morphologie globale formée par les copolymères PS-*b*-(PGA)_{n=1,2} est la morphologie « hexagonale dans lamellaire » (HL) déjà observée, notamment par Gallot²¹, Schlaad²²⁻²⁴ et Lecommandoux au laboratoire²⁵, sur des diblocs linéaires polyvinyle-*b*-polypeptide protégés (cf. Chapitre I).

	Composition	f _{PGA} % mol	Organisation locale		Organisation principale		Morphologie globale
			Structure	d _α ^(a) (Å)	Structure	d _{Lam} ^(b) (Å)	
Linéaires	PS ₂₄ - <i>b</i> -PGA ₃₆	0,64	Hex	16	Lam	153	HL ^(c)
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PGA ₇₆	0,79	Hex	16	Lam	209	HL
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PGA ₁₀₄	0,84	Hex	16	Lam	224	HL
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PGA ₁₃₈	0,87	Hex	16	Lam	299	HL
Miktoarms	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PGA ₁₈) ₂	0,65	Hex	16	Lam	108	HL ^(c)
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PGA ₃₆) ₂	0,78	Hex	16	Lam	185	HL
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PGA ₅₁) ₂	0,83	Hex	16	Lam	203	HL
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PGA ₇₁) ₂	0,88	Hex	16	Lam	267	HL

(a) distance entre les chaînes de PGA en hélice- α $d_{\alpha}=4\pi/q*\sqrt{3}$. (b) période de la structure lamellaire $d_{lam}=2\pi/q*$. (c) HL : morphologie hexagonale dans lamellaire.

Tableau IV-3 : Caractéristiques de l'organisation locale et principale au sein des films de copolymères PS-*b*-(PGA)₂.

Cette structure hiérarchisée « hexagonale dans lamellaire » est schématisée sur la Figure IV-15.a. Elle est constituée d'une première sous-structure ordonnée de type hexagonale, formée par l'assemblage des blocs rigides de PGA en conformation hélice- α (en vert). Cette sous-structure participe ensuite à une superstructure de type lamellaire constituée d'un empilement de couches de PS (en bleu) et de PGA (en vert). Afin de confirmer cette morphologie, nous avons réalisé des expériences de Microscopie à Force Atomique (AFM) sur des films épais microtomé suivant la procédure expliquée dans le paragraphe A-3 (en collaboration avec **Martin Brinkmann**, Strasbourg). La figure IV-15.b présente une image AFM en phase, réalisée sur le film épais de l'étoile miktoarm PS₂₄-*b*-(PGA₇₁)₂, analysé précédemment en WAXS et SAXS. On y distingue clairement la superstructure lamellaire, à l'intérieur de laquelle on peut visualiser la sous-structure, formée par les bâtonnets de PGA en hélice- α perpendiculaire aux lamelles.

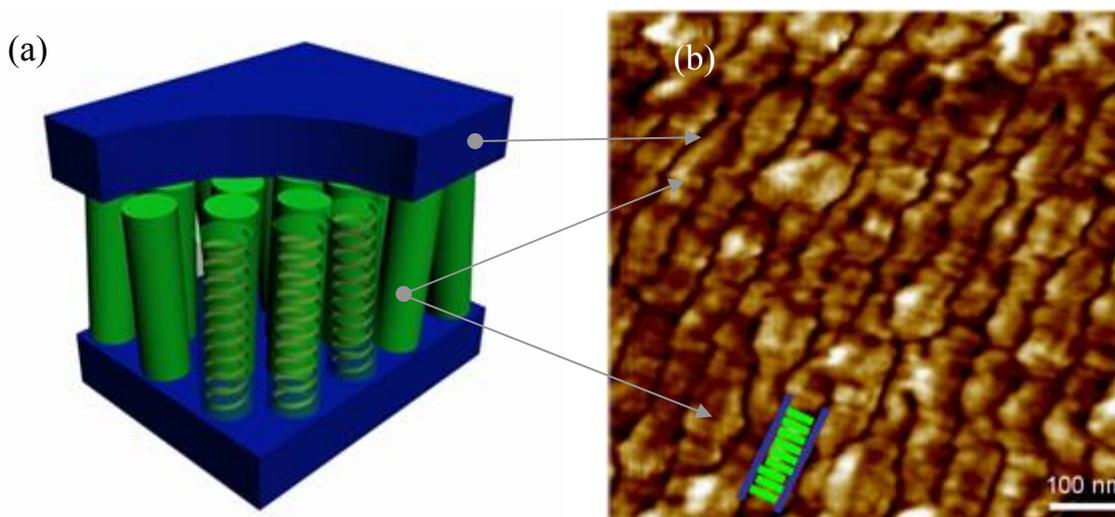


Figure IV-15 : (a) représentation schématique de la structure hexagonale dans lamellaire (HL). (b) Image AFM en phase obtenue directement sur le film épais de l'étoile miktoarm $PS_{24}-b-(PGA_{71})_2$.

L'observation d'une morphologie unique pour tous les copolymères, malgré une gamme de composition assez large ($0,64 < f_{PGA} < 0,88$), démontre que la microséparation de phase est contrôlée essentiellement par l'attraction des segments rigides pour former des domaines cristaux liquides et ne dépend pas de la fraction volumique des blocs. L'augmentation de la fraction volumique en PGA, a pour conséquence un accroissement de la périodicité de la phase lamellaire (Tableau IV-3) et contrairement au système flexible-flexible $PS-b-(PAA)_{n=1;2}$, précédent, cette augmentation ne provoque pas de transition de morphologie. Le point de ramification des étoiles miktoarms n'a, également, pas d'effet sur la morphologie finale. On constate toutefois une faible diminution de l'épaisseur des lamelles pour les étoiles miktoarm comparées aux copolymères linéaires de même composition et de même masse molaire. Ce comportement est là encore différent de celui observé pour le système flexible-flexible $PS-b-(PAA)_{n=1;2}$, pour lequel nous avons constaté un effet important du point de ramification sur la microséparation de phase, notamment une force de ségrégation plus faible pour les étoiles $PS-b-(PAA)_2$ que les équivalents linéaires $PS-b-PAA$. Dans le cas du système rigide-flexible $PS-b-(PGA)_{n=1;2}$, la force de ségrégation provient essentiellement de l'asymétrie conformationnelle entre le bloc flexible de PS et le bloc rigide de PGA, et peu de l'incompatibilité chimique entre les blocs, ce qui a pour conséquence de minimiser, l'effet du point de ramification sur la microséparation de phase.

En conclusion, les expériences de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et petits angles (SAXS) combinées à l'imagerie par AFM nous ont permis de mettre en évidence que les systèmes amphiphiles « rigide-flexible » $PS-b-(PGA)_{n=1;2}$ présentent une morphologie

unique pour tous les copolymères (quelles que soient la composition et l'architecture). On observe, en effet dans tous les cas une structure « hexagonale dans lamellaire » (HL). Nos résultats sont en adéquation avec ceux d'études précédentes sur des copolymères linéaires polyvinyle-*b*-polypeptide²¹⁻²⁵ pour lesquels des phases HL ont été majoritairement observées. Ceci démontre le rôle majeur joué par le segment rigide de PGA lors de la microséparation de phase, et minimise ainsi l'effet de la fraction volumique des blocs et du point de ramification des étoiles miktoarms.

B-3 Système rigide-flexible protégé : PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ; 2}

L'objectif dans cette dernière partie est d'étudier les propriétés structurales ainsi que les morphologies auto-assemblées formées dans le fondu, par les étoiles miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂. Les caractéristiques moléculaires de ces composés sont présentées dans le Tableau II-6 du Chapitre II. Afin de déterminer l'effet potentiel du point de ramification sur l'auto-assemblage des étoiles, le comportement en masse de copolymères diblocs linéaires PS-*b*-PBLG de même composition et de même masse molaire a également été examiné.

B-3-1 Etude thermodynamique et structurale.

Dans un premier temps, les échantillons de copolymères PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ; 2} ont été étudiés par DMA et DSC, de manière à déterminer les transitions de phases spécifiques de chaque bloc. Un exemple représentatif de thermogramme DMA, mesuré dans le cas de l'étoile miktoarm polystyrène₂₄-*b*-(poly(L-glutamate de γ -benzyle)₁₈)₂, est présenté sur la Figure IV-16. L'analyse des courbes du module de conservation (E') et de la phase (δ) nous indique la présence de trois transitions thermodynamiques. Les deux transitions proches de 15°C et 95°C sont caractéristiques du bloc PBLG et sont associées, respectivement, à la température de transition vitreuse ($T_{g \text{ PBLG}}$) et la température de transition cristal/cristal-liquide (T_{LC}). Cette transition cristal/cristal-liquide déjà observée sur des homoPBLG^{2, 5} et des copolymères linéaires^{3, 4} à base de PBLG ; elle correspond à un changement irréversible de conformations hélicoïdales du bloc peptidique, d'une hélice de type 7/2 à une hélice de type 18/5. Ces deux types d'hélices diffèrent simplement par le nombre de résidus d'acides aminés par tour : respectivement 3,5 et 3,6 résidus par tour pour les hélices 7/2 et 18/5. Ainsi, l'observation de cette transition en DMA indique qu'au moins une partie du bloc PBLG adopte une conformation en hélice- α . La présence de domaines de PS est vérifiée par les variations du module et de la phase entre 45°C et 80°C, associées à la transition vitreuse du bloc PS ($T_{g \text{ PS}}$).

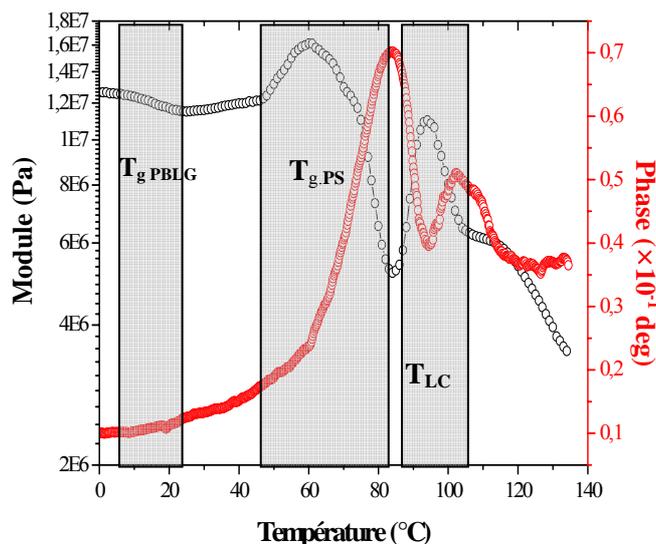


Figure IV-16 : Mesure par DMA du module et de la phase en fonction de la température pour l'étoile miktoarm $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PBLG}_{18})_2$.

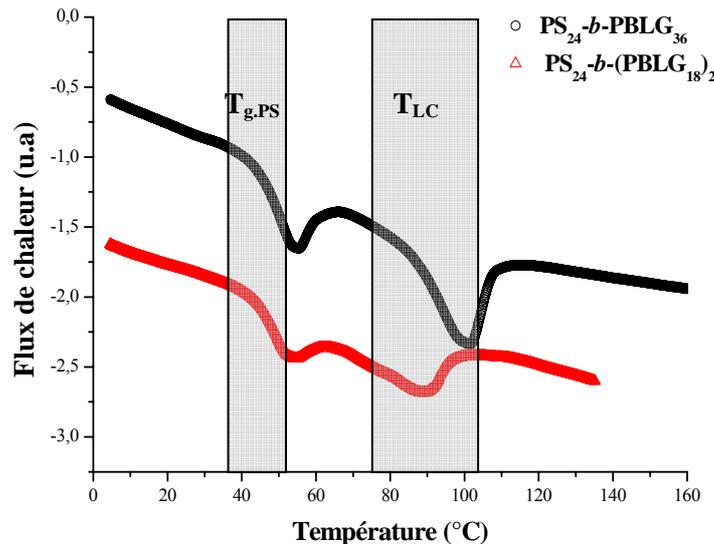


Figure IV-17 : Analyse DSC pour le copolymère linéaire $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{36}$ et l'étoile miktoarm $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PBLG}_{18})_2$.

Les transitions spécifiques des blocs PS ($T_{g, \text{PS}}$) et PBLG (T_{LC}) ont été également observées par analyse enthalpique différentielle. Sur les courbes DSC présentées (Figure IV-17), la transition vitreuse du bloc PS apparaît comme un endotherme du fait de phénomènes de relaxation dynamique de contraintes. On peut néanmoins remarquer que la $T_{g, \text{PS}}$ au sein du copolymère linéaire $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{36}$ et de l'étoile miktoarm $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PBLG}_{18})_2$ est similaire. Ce n'est pas le cas pour la température de transition crystal/cristal-liquide (T_{LC}) du bloc PBLG : celle-ci est plus faible pour l'étoile miktoarm ($\approx 90^\circ\text{C}$) que pour le copolymère linéaire ($\approx 105^\circ\text{C}$) de même composition et de même masse molaire. En général, une diminution de la T_{LC} correspond à une déstabilisation de l'hélice- α , en raison d'une valeur plus faible du degré de polymérisation du bloc PBLG^{3, 4}. Ainsi dans notre cas, la diminution de la T_{LC} est due au fait que les branches de PBLG sont deux fois plus courtes pour l'étoile que pour le diblocs linéaire homologue. La structure secondaire en hélice- α des blocs PBLG est donc moins stable pour les étoiles miktoarm $\text{PS}\text{-}b\text{-}(\text{PBLG})_2$ que pour les copolymères linéaires $\text{PS}\text{-}b\text{-PBLG}$ correspondants. On a cependant constaté que cette différence de stabilité de l'hélice- α entre diblocs linéaires et miktoarm, s'estompe progressivement lorsque la fraction en PBLG augmente au sein des copolymères.

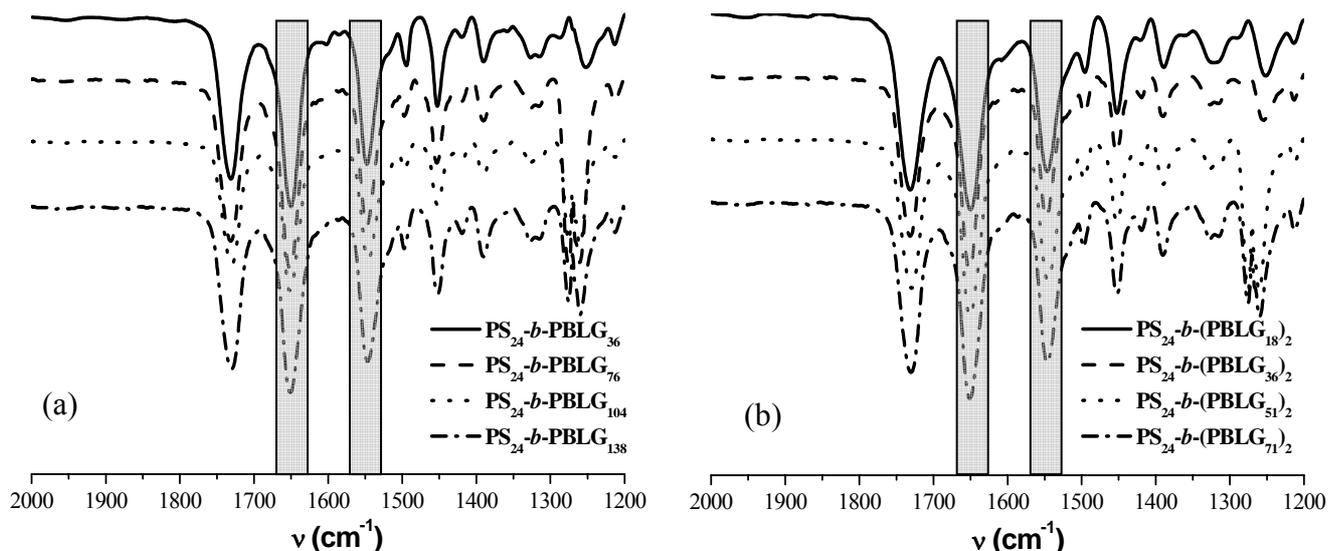


Figure IV-18 : Spectres IRTF : (a) des copolymères linéaires PS-*b*-PBLG et (b) des étoiles miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂.

Afin de s'assurer de la présence exclusive, à température ambiante de la structure secondaire en hélice- α du bloc PBLG et de sa stabilité, quelles que soient la composition et l'architecture des copolymères, nous avons utilisé la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les spectres en transmission, correspondant aux copolymères diblocs linéaires et aux étoiles miktoarm sont présentés, respectivement, sur les Figures IV-18.a et Figure IV-18.b. Pour la totalité des copolymères, on note uniquement la présence des bandes amide I à 1655 cm^{-1} et amide II à 1550 cm^{-1} caractéristiques, pour les polypeptides, d'une conformation en hélice- α ^{3, 4, 19} de pas droit. Ainsi, malgré la stabilité plus faible de l'hélice- α , constatée à haute température par DSC, pour les étoiles miktoarm, celles-ci semblent adopter à température ambiante uniquement une conformation en hélice- α .

Cette étude thermodynamique et structurale préliminaire nous a donc permis de mettre en évidence pour tous les copolymères la structure en hélice- α du bloc PBLG, confirmant ainsi le rôle de segment rigide (rod) joué par le bloc peptidique. De plus, l'observation, des transitions thermodynamiques spécifiques des blocs PS et PBLG laisse supposée que ces deux blocs se ségrègent en microdomaines.

B-3-2 Organisation locale des blocs PBLG.

Afin de déterminer l'organisation supramoléculaire des blocs PBLG dans les films, nous avons réalisé des mesures de diffusion des rayons-X aux grands angles (WAXS). Des

résultats analogues ont été obtenus pour l'ensemble des copolymères, quels que soient l'architecture, la fraction volumique en PBLG et les solvants utilisés pour préparer les films. Les Figures IV-19.a et IV-19.b présentent à titre d'exemple, les profils de l'intensité diffusée mesurés en fonction du vecteur d'onde (q), respectivement, pour les films du copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ et de l'étoile miktoarm PS₂₄-*b*-(PBLG₅₁)₂ homologue.

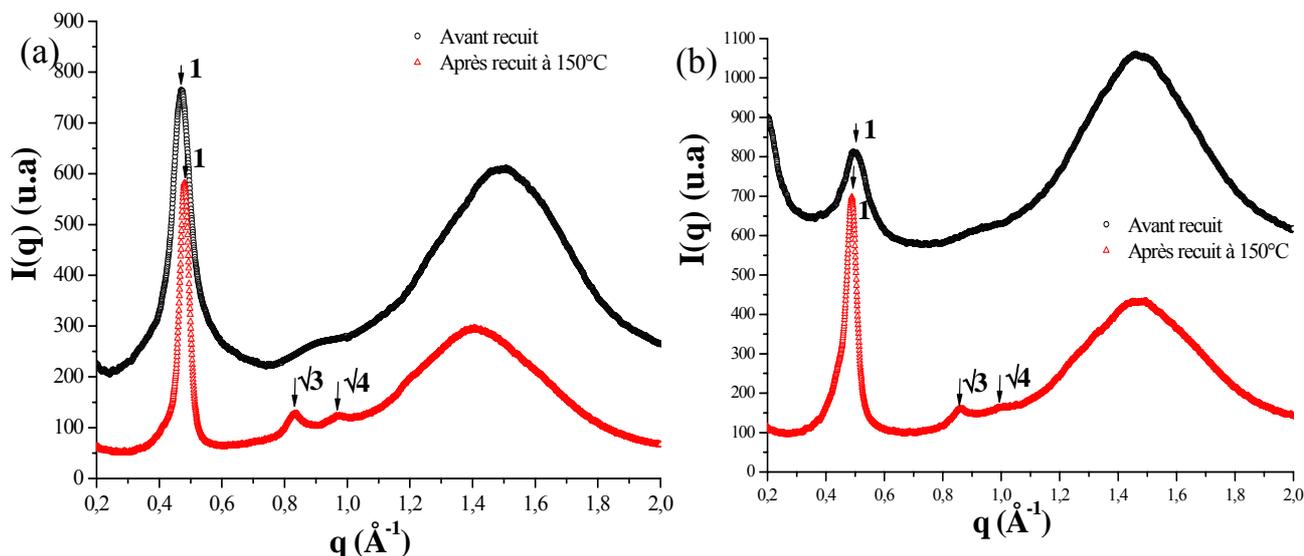


Figure IV-19 : Profils de l'intensité diffusée en WAXS en fonction du vecteur d'onde (q) avant et après recuit à 150 °C pour: (a) le copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ et (b) l'étoile miktoarm PS₂₄-*b*-(PBLG₅₁)₂.

Dans un premier temps, les spectres ont été mesurés sur des films n'ayant pas subi de recuit. Nous constatons dans les deux cas, la présence de trois pics plus ou moins bien définis. Les deux premiers à $q=0,47 \text{ \AA}^{-1}$ et environ $0,9 \text{ \AA}^{-1}$, font vraisemblablement partie de la même série de pics de Bragg. Néanmoins, la faible résolution du deuxième pic ne nous permet pas de conclure définitivement sur la structure supramoléculaire formée par les blocs PBLG. Afin d'améliorer l'organisation locale et donc la résolution des pics, nous avons réalisé un traitement thermique à 150°C pendant 24 heures. A cette température ($>T_{LC}$), les blocs PBLG sont dans la phase cristal-liquide ; ils ont ainsi plus de mobilité et peuvent s'ordonner plus facilement. On peut ainsi constater, après recuit, une amélioration notable de la résolution des pics, qui se traduit notamment par un dédoublement du deuxième pic à $q=0,9 \text{ \AA}^{-1}$. Les positions des trois réflexions à $q=0,48 \text{ \AA}^{-1}$, $0,83 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,97 \text{ \AA}^{-1}$ donnent des rapports caractéristiques $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ signature d'une phase de symétrie hexagonale cylindrique. Ainsi, en combinant ces résultats avec ceux obtenus précédemment par IRTF, DMA et DSC, il apparaît que nous sommes, pour l'ensemble des copolymères PS-*b*-(PBLG)_{*n*=1 ; 2} en présence d'une organisation locale de type hexagonale formée par l'arrangement des hélice- α (cylindres) de PBLG (Figure IV-13.a). Sans recuit cette structure hexagonale est faiblement ordonnée et

peut être schématisée comme sur la Figure IV-13.b. La périodicité (d_α) de cette structure hexagonale, calculée à partir du pic à $q^*=0,48 \text{ \AA}^{-1}$, correspond à la distance intermoléculaire entre deux chaînes de poly(L-glutamate de γ -benzyle) voisines (=diamètre de l'hélice), elle est de 1,5 nm. Le pic de diffusion relativement large à $q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ est attribué au pas de l'hélice- α et à la distance moyenne ($\sim 4,3 \text{ \AA}$) entre les cycles aromatiques du bloc polystyrène et du bloc PBLG.

B-3-3 Organisation à grande échelle.

Contrairement aux systèmes amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1;2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1;2}, les copolymères protégés PS-*b*-(PBLG)_{n=1;2} sont solubles moléculairement dans de nombreux solvants. Pour l'étude de l'organisation à grande échelle (c'est-à-dire à l'échelle de la séparation de phases) des copolymères protégés, nous avons donc préparé les films à partir de différents solvants comme le tétrahydrofurane (THF), le dioxane et le chloroforme. Tous ces solvants sont dits « hélicogéniques », c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation et la stabilité de la structure secondaire en hélice- α des blocs peptidiques de PBLG. Nous avons également utilisé un mélange de solvants : chloroforme/acide trifluoroacétique (TFA) (97/3 ;v/v). Il est connu^{26, 27} que le TFA comme l'acide dichloroacétique (DCA) sont des solvants qui interagissent fortement avec les chaînes peptidiques et permettent d'inhiber plus ou moins les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires. L'ajout d'une grande quantité de TFA (20-30% v/v) dans une solution de PBLG a ainsi pour effet de casser la majorité des liaisons hydrogènes et de provoquer une transition de structure secondaire du bloc peptique de l'hélice- α vers la pelote statistique^{26, 27}. Dans notre cas, l'addition de seulement 3% en volume de TFA, préserve les interactions intramoléculaires et donc la conformation en hélice- α du PBLG, mais a pour effet de rompre les liaisons hydrogènes inter-moléculaires^{26, 27} ; cette méthode permet d'obtenir une solution parfaitement homogène, sans la moindre présence d'agrégats.

Comme nous le constatons sur la Figure IV-20, les films du copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₇₆ obtenus à partir de THF, CHCl₃, CHCl₃+TFA et dioxane donnent en SAXS des profils d'intensité diffusée quasi-similaires avec des pics de corrélation à des positions identiques. Ce comportement a été observé pour tous les copolymères et semble indiquer que le type de solvant utilisé pour préparer les films n'a pas d'influence sur l'auto-assemblage à grande échelle des copolymères PS-*b*-(PBLG)_{n=1;2}. De plus, l'obtention d'une structure

identique, quel que soit le solvant de départ, suggère également que les morphologies formées sont à l'équilibre thermodynamique.

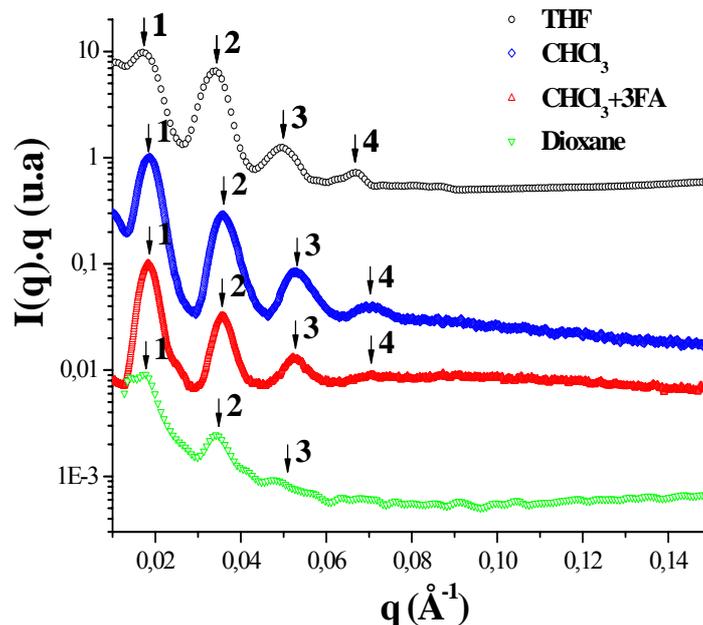


Figure IV-20 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS des films du copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₇₆, préparés à partir de différents solvants et mélange de solvant.

Pour plus de clarté, nous ne distinguerons plus dans ce qui suit le type de solvant utilisé pour préparer les films. L'étude systématique par SAXS de l'organisation à grande échelle des copolymères linéaires PS-*b*-PBLG et des étoiles miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂ suggère que tous les polymères, sans exception, s'auto-assemblent en phase lamellaire. En effet, comme on peut le constater sur la Figure IV-21, l'ensemble des spectres SAXS présentent au moins quatre pics de corrélations successifs très bien définis d'ordre 1 : 2 : 3 : 4 : 5 voire 6, typique d'une morphologie lamellaire. La présence de plusieurs pics de diffusion indique également que ces structures lamellaires sont très ordonnées. Les périodicités (d_{lam}) calculées à partir des spectres SAXS sont reportées dans le Tableau IV-4 plus loin.

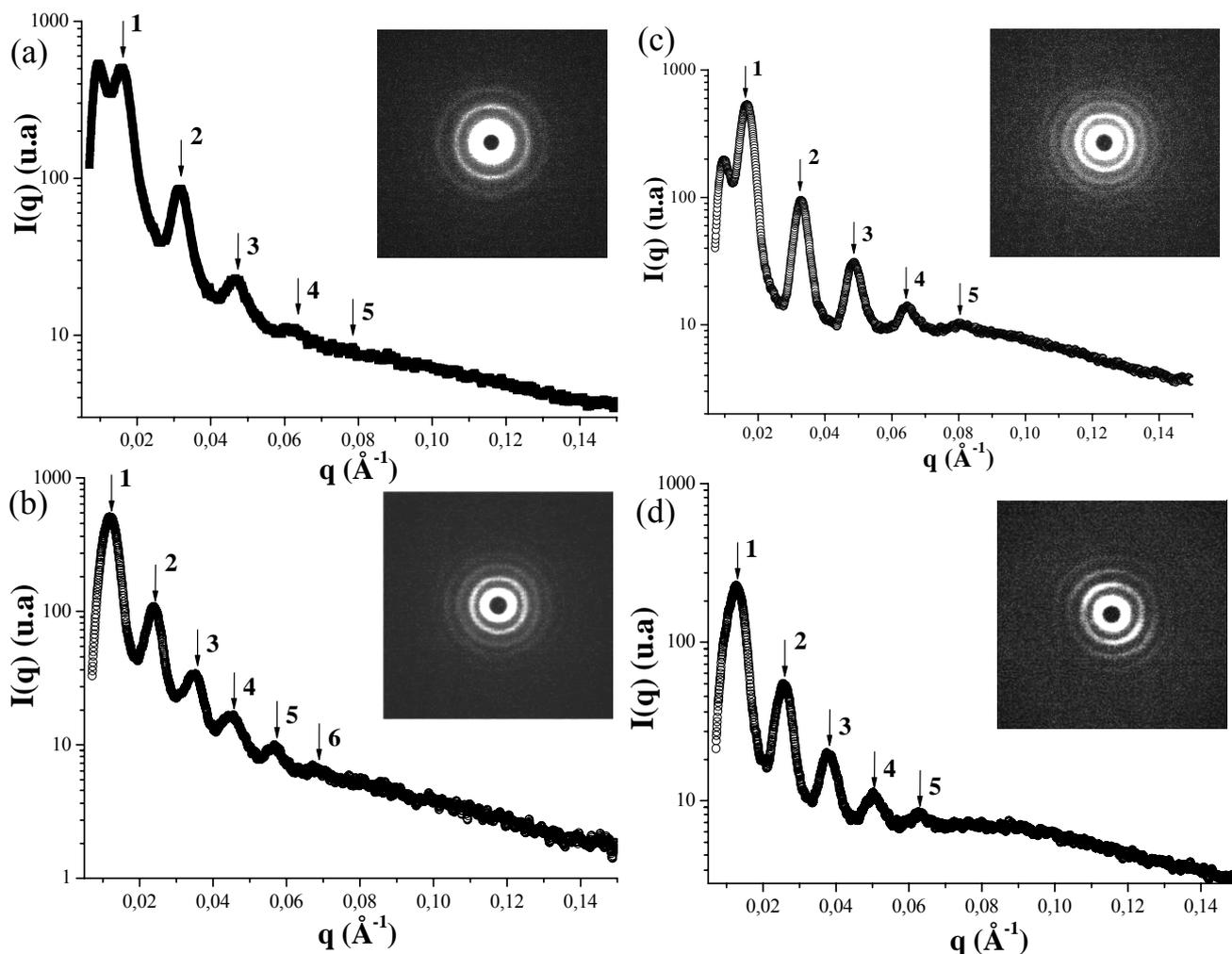
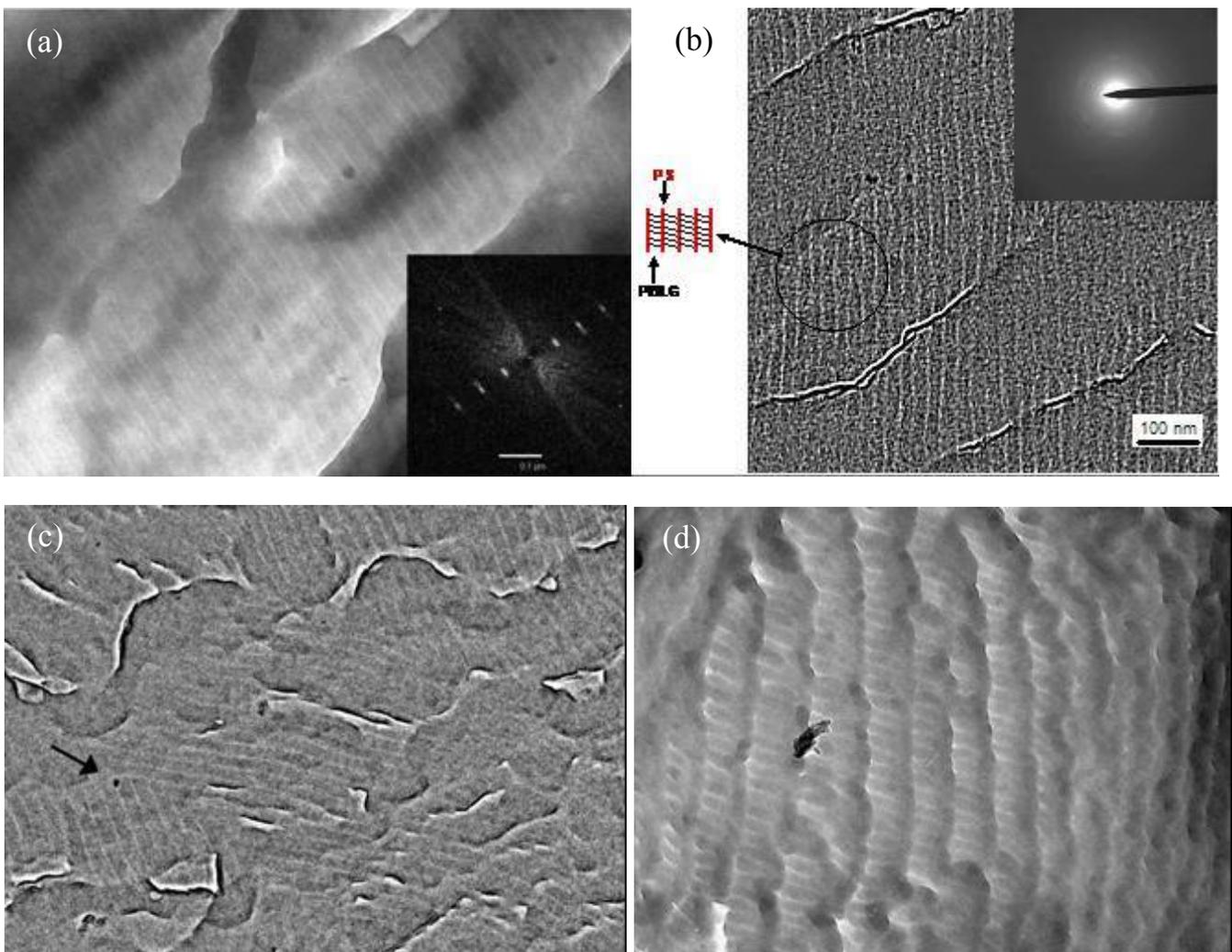


Figure IV-21 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS par les films (préparés à partir de $\text{CH}_3\text{Cl/TFA}$ (97/3 ; v/v)) des copolymères linéaires : (a) $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{104}$, (b) $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{138}$ et des étoiles miktoarms (c) $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PBLG}_{51})_2$, (d) $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-}(\text{PBLG}_{71})_2$.

Cette structuration lamellaire est également confirmée par TEM et AFM. La Figure IV-22 présente des clichés TEM de coupes ultraminces (50 nm), réalisées par ultramicrotomie à partir du film du copolymère $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{104}$. Sur ces clichés, nous voyons tout d'abord la présence d'une structure périodique lamellaire extrêmement bien définie. La transformée de Fourier réalisée à partir de la Figure IV-22.a présente plusieurs ordres confirmant ainsi les résultats SAXS concernant l'organisation à grande distance de cette morphologie lamellaire. Sans technique de marquage sélectif, nous pouvons facilement attribuer les zones claires au polystyrène amorphe (moins dense) et les zones sombres aux blocs de PBLG en organisation hexagonale (plus compacte). D'ailleurs, l'image TEM retraitée (en filtrant le bruit lié aux hautes fréquences) et le cliché de diffraction électronique présentés sur la Figure IV-22.b corroborent bien cette interprétation. Cette analyse par TEM confirme bien la structuration de type hexagonale dans lamellaire obtenue par SAXS et WAXS, comme illustré

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

schématiquement sur la Figure IV-22.b. Précisons ici que l'orientation des hélices de PBLG nous apparaît inclinée par rapport aux couches lamellaires, certainement pour des raisons d'inclinaison de coupe. Plusieurs aspects sont remarquables sur ces images. Tout d'abord, les interfaces entre les domaines de PS et de PBLG sont extrêmement régulières, abruptes et peu courbées. Ceci suggère certainement un coût en énergie libre très important du système pour courber cette interface, en particulier par rapport aux systèmes flexibles de type polystyrène-*b*-polyisoprène. De plus, cette structuration lamellaire est très asymétrique, avec un domaine PBLG beaucoup plus large que celui occupé par le PS. Enfin, l'orientation des lamelles se fait naturellement (sans gradient d'évaporation ou présence de champ électrique ou magnétique) sur de grandes distances, même si l'on peut distinguer de temps à autre la présence de joints de grains caractéristiques (Figure IV-22.c). Autre point troublant sur la Figure IV-22.d : nous observons la présence d'une sur-structure périodique de périodicité 160 nm et qui est orientée perpendiculairement aux lamelles de PS-*b*-PBLG.



Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

Figure IV-22 : Clichés MET et transformée de Fourier obtenus sur des coupes ultrafines de l'échantillon PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ (a) image brute montrant l'organisation lamellaire. (b) image traitée permettant de voir la structure interne aux plans lamellaires (c) visualisation d'un joint de grain (d) visualisation de la sur-structure.

La face microtomée du film précédent PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ a par la suite été analysée par AFM (Figure IV-23).

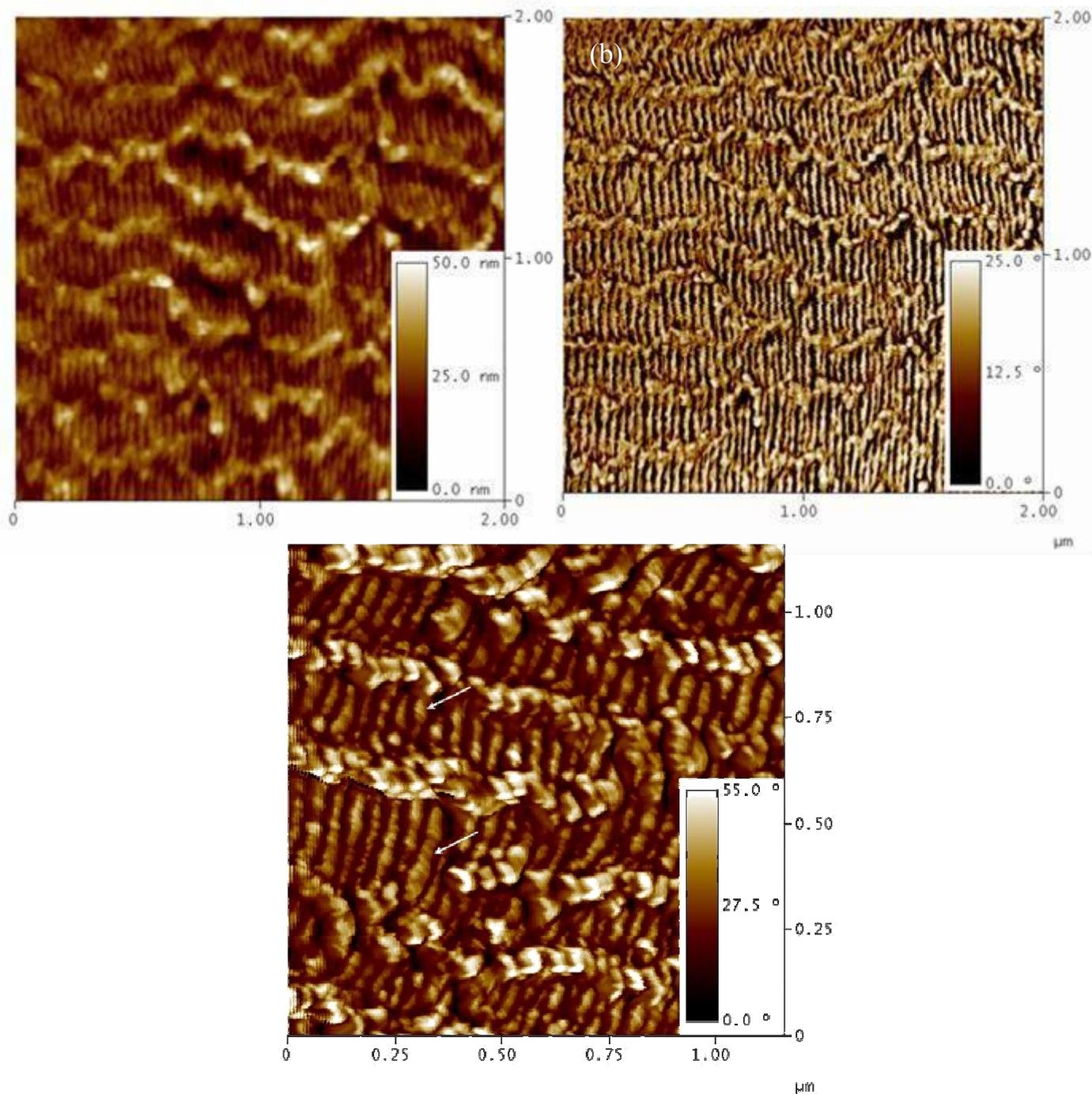


Figure IV-23 : Images AFM de la surface du film microtomé du copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ : (a) en topographie, (b) en phase et (c) images AFM zoomée en phase.

Toutes ces images AFM montrent un domaine très ordonné de lamelles verticales qui s'étend sur plusieurs micromètres, en accord avec les observations SAXS et TEM. Plus précisément, l'image observée en contraste de phases (Figure IV-23.b) traduit bien l'existence de deux blocs de nature chimique différente (PS en sombre et PBLG en clair). Au sein des lamelles en clair du PBLG on observe même une structure en biais (Figure IV-23.c) toujours orientée de la même manière. Celle-ci pourrait traduire certainement la chiralité présente dans les couches de PBLG. Ces observations sont en parfait accord avec les mesures précédentes et montrent bien une structuration hexagonale dans lamellaire très bien définie. Les périodicités de cette phase lamellaire, pour le copolymère PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄, mesurées par SAXS, TEM et AFM sont, respectivement, de 38.1 nm, 39 nm et 38.6 nm. On peut ainsi constater que les trois techniques fournissent des dimensions caractéristiques similaires. En revanche, on observe de nouveau sur ces mesures AFM une sur-structuration perpendiculaire aux couches lamellaires. La périodicité de cette sur-structure pour le copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ est d'environ 230 nm.

Ainsi à la vue des résultats SAXS, TEM et AFM, il semble évident que tous les copolymères se microséparent, dans une structure lamellaire, alternant successivement des microdomaines de polystyrène et de poly(L-glutamate de γ -benzyle). Nous avons aussi pu mettre en évidence une structuration interne dans les couches de PBLG, correspondant à la formation d'une organisation hexagonale des hélices α . En combinant ces résultats nous pouvons aisément conclure que la morphologie globale formée par tous les copolymères PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ;2} est la morphologie « hexagonale dans lamellaire » (HL) déjà observée dans ce chapitre pour les copolymères rigide-flexible amphiphiles PS-*b*-(PGA)_{n=1 ;2} (voir paragraphe B-2-3). Nous pouvons cependant essayer de tirer des comportements plus quantitatifs en reliant les distances caractéristiques mesurées expérimentalement aux paramètres moléculaires de nos diblocs. Ainsi, à partir de la périodicité de la structure lamellaire (d_{Lam}) déterminée par SAXS et en utilisant des relations introduites par Gallot et al²¹, basées sur des considérations géométriques simples, nous pouvons déterminer plusieurs paramètres expérimentaux caractéristiques, comme l'épaisseur des couches de PS (d_{PS}) et de PBLG (d_{PBLG}) et un facteur géométrique γ . Pour tous les copolymères, ces paramètres ont été calculés en utilisant les relations ci-dessous et les résultats sont reportés dans le Tableau IV-4.

- L'épaisseur de la structure lamellaire :

$$d_{Lam} = \frac{2\pi}{q_{Lam}} \quad \text{Eq. IV - 2}$$

avec : q_{Lam} la position du premier ordre de la phase lamellaire obtenu en SAXS.

- L'épaisseur des couches PS et PBLG :

$$d_{PBLG} = d_{Lam} \left[1 + \frac{\Phi_{PS} V_{PS}}{\Phi_{PBLG} V_{PS}} \right]^{-1} \quad \text{Eq. IV - 3}$$

$$d_{PS} = d_{Lam} - d_{PBLG} \quad \text{Eq. IV - 4}$$

avec : Φ_i : les fractions massiques de PS et PBLG dans les copolymères (%)

v_i : les volumes spécifiques du PS et du PBLG ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

- Le facteur géométrique :

$$\gamma = \left(\frac{8 \cdot 10^{24}}{\pi N_A} \right) \left(\frac{\overline{Mn}}{\rho d_{Lam} d_a^2} \right) \quad \text{Eq. IV - 5}$$

avec : N_A : la constante d'Avogadro (mol^{-1})

Mn : la masse molaire moyenne en nombre du copolymère ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ρ : la densité moyenne du copolymère ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Le facteur géométrique γ est strictement supérieur à 1 et renseigne sur l'agencement des blocs PBLG au sein de la structure « hexagonale dans lamellaire ». Pour $\gamma=1$ les bâtonnets cylindriques de PBLG sous forme hélices- α sont empilés (Figure IV-24.a). Pour $\gamma=2$ les blocs PBLG sont inter-digités ou une fois repliés (Figure IV-24.b). Pour $\gamma>2$ les hélices- α de PBLG sont inclinées ou plusieurs fois repliées (Figure IV-24.c).

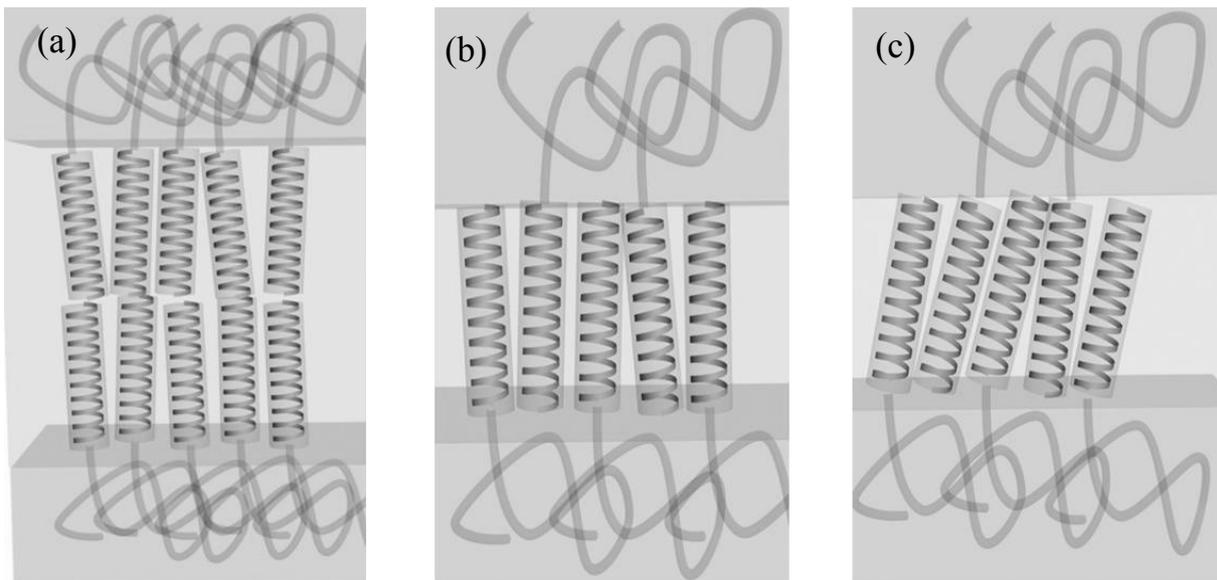


Figure IV-24 : Représentation schématique de la phase « hexagonale dans lamellaire » lorsque les hélices- α de PBLG sont : (a) empilés $\gamma=1$, (b) inter-digités $\gamma=2$ et (c) inclinés $\gamma>2$.

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

Pour chaque copolymère nous avons également calculé et regroupé dans le Tableau IV-4, les longueurs moléculaires théoriques du bloc PBLG en conformation hélice- α et du bloc PS en conformation pelote statistique. Nous avons pour cela utilisé les expressions suivantes :

- Longueur moléculaire du bloc PBLG en conformation hélice- α :

$$L_{PBLG} = h \times \overline{DP}_{PBLG} \quad \text{Eq. IV - 6}$$

avec : \overline{DP}_{PBLG} : le degré de polymérisation des branches de PBLG.
 $h=1,5 \text{ \AA}$: la distance axiale entre les résidus de l'hélice- α .

- Longueur moléculaire du bloc PS en conformation pelote statistique: ²⁸

$$L_{PS} = 2 * R_g \quad \text{Eq. IV - 7}$$

avec : R_g : le rayon de giration du bloc PS ($R_g = \sqrt{0,0724 \times Mn}$). (en Angstrom)

	Composition	f_{PBLG} % mol	structure locale (Hex)	Structure principale (Lam)						
			$d_{\alpha}^{(a)}$ (Å)	d_{Lam} (Å)	d_{PBLG} (Å)	d_{PS} (Å)	L_{PBLG} (Å)	L_{PS} (Å)	$L_{Tot}^{(b)}$ (Å)	γ
Linéaires	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₃₆	0,75	15	251	179	72	54	26	80	0,6
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₇₆	0,86	15	349	287	62	114	26	140	0,7
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₁₀₄	0,89	15	381	331	50	156	26	182	0,9
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₁₃₈	0,92	15	503	454	49	207	26	233	0,9
Miktoarms	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₁₈) ₂	0,75	15	196	139	57	28	26	54	0,4
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₃₆) ₂	0,85	15	306	252	54	54	26	80	0,4
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₅₁) ₂	0,89	15	380	331	49	77	26	103	0,45
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₇₁) ₂	0,92	15	483	437	46	107	26	133	0,5

(a) distance entre les chaînes de PBLG en hélice- α $d_{\alpha}=4\pi/q*\sqrt{3}$. (b) longueur moléculaire théorique totale : $L_{Tot}=L_{PBLG}+L_{PS}$.

Tableau IV-4 : Caractéristiques de l'organisation locale et principale au sein des films de copolymères PS-*b*-(PBLG)₂.

Afin de comparer les valeurs expérimentales et théoriques, nous présentons sur les Figures IV-25.a et IV-25.b, respectivement pour les copolymères linéaires et les étoiles miktoarms, les largeurs normalisées des lamelles de PS (d_{PS}/L_{PS}) et de PBLG (d_{PBLG}/L_{PBLG}).

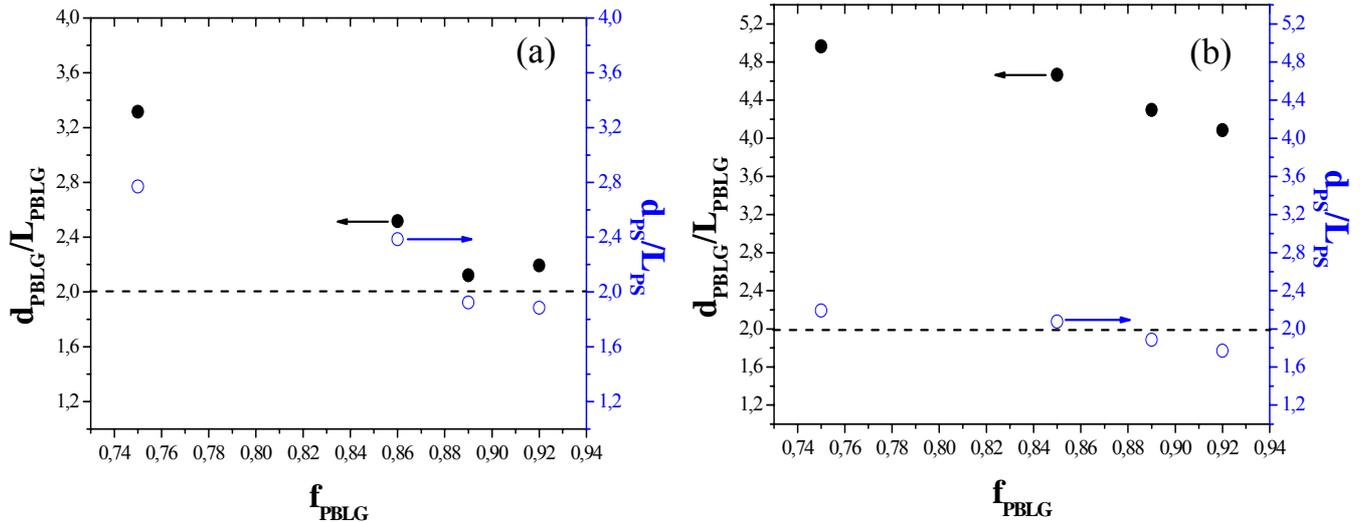


Figure IV-25 : Valeurs normalisées de l'épaisseur des couches de PS (symboles creux) et PBLG (symbole pleins) par les longueurs moléculaires théoriques des blocs PS et PBLG pour : (a) les copolymères linéaires PS-*b*-PBLG et (b) les étoiles miktoarms PS-*b*-(PBLG)₂.

Il apparaît clairement sur ce graphe qu'en considérant le bloc PBLG en hélice α parfaite et le PS en pelote statistique, les périodicités lamellaires mesurées sont considérablement plus grandes que les grandeurs moléculaires. Ainsi, si l'on regarde l'épaisseur normalisée des microdomaines de PBLG (d_{PBLG}/L_{PBLG}), mis à part les copolymères linéaires PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ et PS₂₄-*b*-PBLG₁₃₈ où d_{PBLG}/L_{PBLG} est proche de deux, l'ensemble des diblocs et des étoiles miktoarm ont une épaisseur normalisée de la couche de PBLG supérieure à deux. Cela signifie que l'épaisseur des lamelles de PBLG est donc supérieure à celle d'une bicouche empilée d'hélice- α . Concernant l'évolution des valeurs normalisées de l'épaisseur de la couche de PS (d_{PS}/L_{PS}), nous pouvons noter que ces grandeurs sont proches de deux, quelles que soient la fraction de PBLG et l'architecture des copolymères (excepté pour le diblocs linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₃₆ où $d_{PS}/L_{PS}=2,8$). Cela correspondrait donc à une situation pour laquelle les segments de PS sont empilés ou très fortement étirés. A la lumière de cette dernière analyse, le système nous apparaît très frustré, avec les différents blocs très étirés. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les valeurs inférieures à 1 du paramètre géométrique γ , alors que cette grandeur est en principe strictement supérieure à l'unité. Des observations analogues ont été décrites par Jenekhe et Kong.²⁹ sur un système de copolymères triblocs linéaires poly(9,9 dihexylfluorene-2,7-diyl)-*b*-poly(L-glutamate de γ -benzyle) (PBLG-*b*-PHF-*b*-PBLG). Ces auteurs ont montré par AFM, que leurs copolymères s'organisaient en structures lamellaires avec une périodicité en moyenne quatre fois supérieure à la longueur moléculaire théorique des diblocs, sans pour autant expliquer de manière convaincante l'origine de ce résultat surprenant.

Pour expliquer ces différences entre les paramètres expérimentaux et moléculaires, il nous faut considérer ce phénomène d'étirement à l'interface entre les domaines de PS et de PBLG. En effet, il a été récemment montré sur des copolymères à base de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène) PS-*b*-POE que l'étirement des chaînes de polystyrène devient important sur une surface lorsque la densité de greffage réduite σ^* devient supérieure à 3,7³⁰. Cette densité réduite σ^* est indépendante de la masse molaire de la chaîne et des interactions entre la chaîne et le substrat, et est égale à :

$$\sigma^* = \sigma \pi R_g^2 \quad \text{Eq. IV - 8}$$

avec σ la densité de chaînes greffées et R_g le rayon de giration d'une chaîne.

A l'identique de ce système PS-*b*-POE, l'organisation cristalline des segments PBLG dans nos copolymères PS-*b*-PBLG selon un réseau induit des contraintes sur la conformation des chaînes de PS qui s'écartent alors d'une pelote statistique gaussienne. D'ailleurs, les mesures de Tg montrant une forte relaxation dynamique à la transition (Figure IV-17) attestent bien de cette frustration. Dans notre cas, la densité de points de jonction, σ , à l'interface PS/PBLG est fixée par le PBLG en réseau hexagonal. On trouve ainsi $\sigma^* \approx 3$ avec :

- - aire occupée par une chaîne de PBLG à l'interface = $d^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$ (avec d = distance inter-hélice = 1,5 nm) = 1,95 nm² = $1/\sigma$
- - aire projetée de la pelote gaussienne de PS (de degré de polymérisation 24) dont le R_g est calculé selon la référence 28 = $\pi R_g^2 = 5,73$ nm²

Ce calcul géométrique simple montre bien que les chaînes de PS doivent s'étirer à l'interface pour conserver une densité homogène et une interface plane. Cet étirement correspond à environ un facteur 3 par rapport à une chaîne sans contrainte en pelote statistique. D'après la figure IV-25, cet étirement est d'autant plus important que les chaînes de PS sont courtes, relativement au bloc PBLG. Si l'on interprète ces données à un niveau plus moléculaire, on pourrait penser que le système préfère courber l'interface plutôt que d'étirer les chaînes. Cependant, comme observé en particulier sur les images TEM, l'interface reste particulièrement nette et plane, montrant bien que la force motrice à l'auto-assemblage vient de l'interaction forte entre les hélices α . Ces interactions de type « bâton-bâton » forcent l'interface à rester plane, contraignant ainsi le bloc flexible PS à s'étirer fortement. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel étirement a été mis en évidence dans un système de type « rod-coil ». Cependant, la seule élancement des segments PS ne suffit pas à expliquer

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

les distances lamellaires importantes mesurées en SAXS, et ce particulièrement dans le cas des copolymères en étoile miktoarms. Nous devons ici considérer un étirement à la fois des blocs PS et PBLG à l'interface, ce qui semble tout à fait raisonnable compte tenu des contraintes topologiques rencontrées (Figure IV-26). Les taux d'étirements correspondants ($E_i = (d_i - 2L_i) / d_i$ avec i le bloc PS ou PBLG) aux blocs PS et PBLG sont regroupés dans le tableau IV-5.

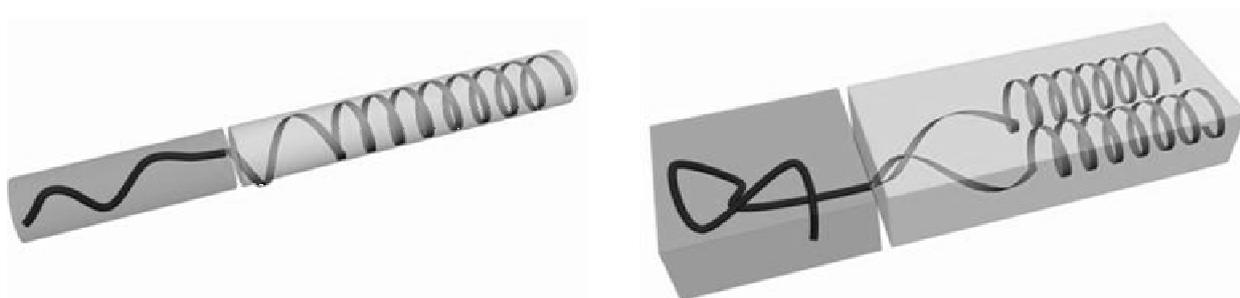


Figure IV-26 : Représentation schématique de l'étirement des blocs de PS et de PBLG au niveau du point de ramification, pour les copolymères linéaire à gauche et pour les étoiles miktoarms à droite.

	Composition	f_{PBLG} % mol	E_{PS} (%)	E_{PBLG} (%)
Linéaires	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₃₆	0,75	28	39
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₇₆	0,86	16	20
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₁₀₄	0,89	0	6
	PS ₂₄ - <i>b</i> -PBLG ₁₃₈	0,92	0	9
Miktoarms	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₁₈) ₂	0,75	9	60
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₃₆) ₂	0,85	3	57
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₅₁) ₂	0,89	0	53
	PS ₂₄ - <i>b</i> -(PBLG ₇₁) ₂	0,92	0	51

Tableau IV-5 : Taux d'étirements des blocs PS et PBLG dans la structure « hexagonale dans lamellaire ».

Nous constatons pour l'ensemble des copolymères que l'allongement des blocs de PS est moins prononcé pour les étoiles miktoarm que pour les copolymères linéaires correspondant. La présence de deux branches de PBLG dans les étoiles miktoarms, induit au niveau du point de ramification une augmentation de la surface allouée à chaque chaîne de PS, ce qui provoque un étirement moins important des blocs de polystyrène ($\sigma^* = 1.5$). À l'inverse, les segments peptidiques de PBLG sont plus allongés dans les étoiles miktoarms que dans les diblocs linéaires. Dans les étoiles miktoarms, les contraintes stériques engendrées

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

par le point de ramification perturbent la structure secondaire en hélice- α des branches de PBLG et provoque ainsi un étirement prononcé des blocs peptidiques.

A ce stade, nous avons une bonne compréhension du système et de la formation de cette structure hiérarchique de type HL observée pour tous les copolymères. Cependant, l'origine de la sur-structure périodique observée en particulier par TEM et AFM (Figure IV-22.d et Figure IV-23.c) nous est toujours inconnue. Toutefois, nous avons observé pour certains échantillons une iridescence des films obtenus par évaporation lente, alors que ni le PS ni le PBLG ne présentent une couleur intrinsèque (les films sont généralement transparents). De plus, nous avons observé que cette coloration pouvait varier avec l'angle d'orientation du film ou en fonction du solvant utilisé pour former le film (Figure IV-27).

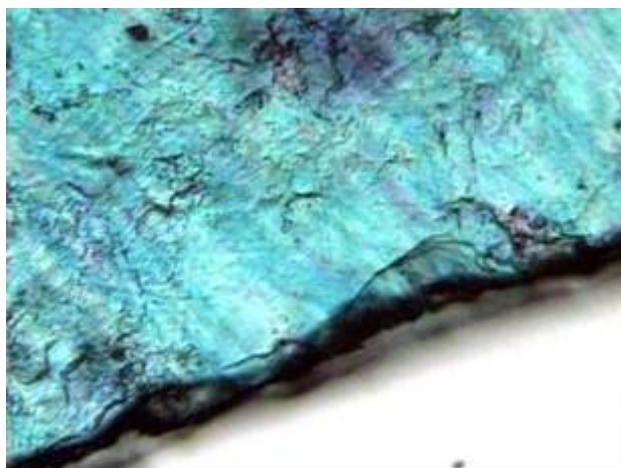
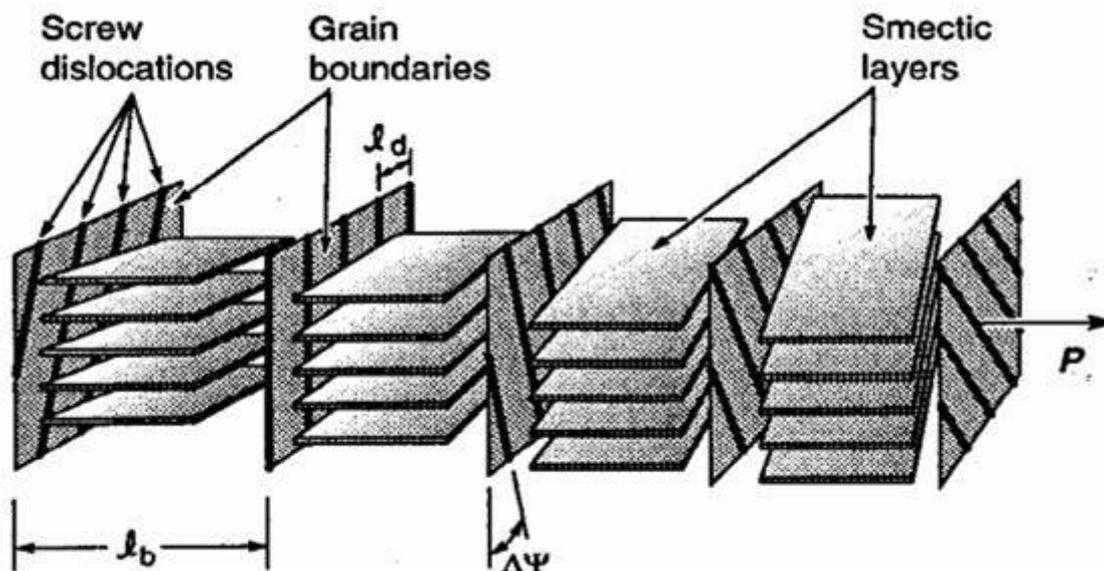


Figure IV-27 : Observation en lumière blanche d'un film de PS₂₄-b-PBLG₇₆ montrant une coloration bleutée.

L'origine d'une telle coloration peut venir soit d'une structure périodique diffractant la lumière – mais il faudrait avoir une distance caractéristique dans le domaine du visible, incompatible avec nos mesures expérimentales –, soit de la formation d'une structure hélicoïdale, dont le pas est dans le domaine du visible. La formation d'une structure hélicoïdale (type cholestérique) semble tout à fait raisonnable car le PBLG possède une chiralité intrinsèque de type lévogyre (L). D'un point de vue structurale, une structure combinant un ordre lamellaire (de type smectique A) et cholestérique correspond à une phase de type « twisted grain boundary » TGB. L'existence des phases de type TGB a été prédite théoriquement pour la première fois par Renn et Lubensky³¹ en 1988. Cette structure (Figure IV-28) est composée de domaines de couches smectiques séparés par des joints de grains équidistants et parallèles entre eux. Ces joints de grains sont constitués d'un réseau de dislocations vis parallèles entre elles. Chaque bloc de couches smectiques est incliné d'un

angle constant par rapport au bloc précédent. Ces inclinaisons successives des domaines smectiques se traduisent par la formation d'une structure hélicoïdale de type cholestérique, dont l'axe de rotation est perpendiculaire aux joints de grains et parallèle au plan des couches smectiques. Les structures TGB ont donc des propriétés communes avec les phases smectiques et les phases cholestériques. Expérimentalement, ces structures TGB ont été observées majoritairement dans des systèmes cristaux-liquides thermotropes; pour la première fois par Goodby et al. en 1989³², puis plus tard par d'autres équipes³³⁻³⁵.



FigureIV- 28 : Représentation schématique de la phase TGB proposée par Renn et Lubensky³¹.

De façon très intéressante, Tirrell et coll³⁶ ont montré qu'un homopolypeptide isomoléculaire de poly(L-glutamate de γ -benzyle), obtenu par catalyse enzymatique, s'auto-organisait en masse dans une structure de type TGB. Ces auteurs ont en effet observé que les bâtonnets rigides, monodisperses et chiraux de PBLG en conformation hélice- α , s'organisaient localement en blocs de couches smectique A et que ces blocs, sous l'action de la chiralité, formaient par torsions successives une superstructure hélicoïdale analogue à une phase cholestérique : la structure TGB. Dans leur étude, Tirrell et coll. ont également montré que sous l'action d'un champ magnétique, l'orientation forcée des hélices- α de PBLG suivant la direction du champ, avait pour conséquence d'inhiber l'effet de la chiralité et provoquer ainsi le « débobinage » de la structure hélicoïdale pour favoriser la formation d'une simple phase de type smectique A. Très récemment, Schlaad et coll.³⁷ ont évoqué la formation d'une structure TGB à partir d'un copolymère à blocs linéaire PS-*b*-PBLG, quasiment identique aux nôtres. Contrairement à nous, leurs observations ont été réalisées sur des films ultraminces (40

nm) obtenue par spin-coating et exposés ensuite plus ou moins longtemps à des vapeurs de THF. Ils ont montré que l'hypothétique formation de la phase TGB nécessitait un temps de « recuit » important, ce qui est parfaitement en accord avec notre méthode de préparation de films épais, par évaporation lente en atmosphère saturée de solvant.

Ainsi, sur cette base bibliographique et de façon à rendre compte des résultats expérimentaux observés précédemment en IRTF, WAXS, SAXS, TEM et AFM, nous proposons la structure TGB schématisée par la Figure IV-28. Dans cette organisation, l'auto-assemblage des copolymères conduit dans un premier temps à la formation d'une structure locale organisée de type hexagonale (observée en WAXS, Figure IV-19), formée par l'agencement des blocs de PBLG (en vert) en conformation hélice- α (observée en IRTF, Figure IV-18).

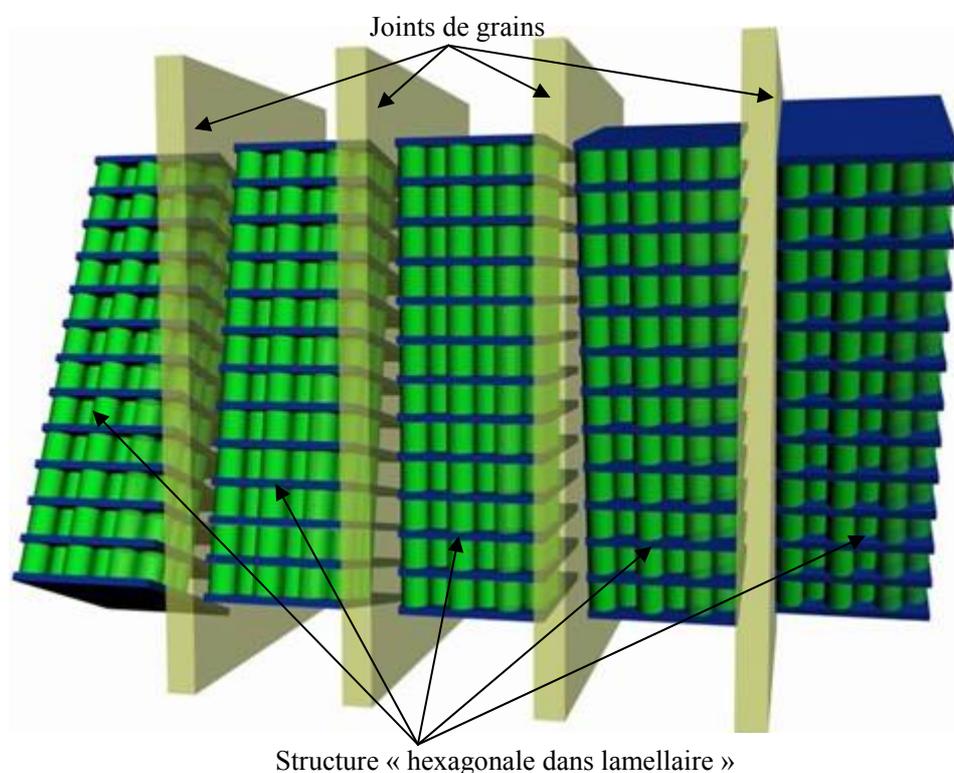


Figure IV-29 : Représentation schématique de la phase TGB proposée.

Dans un second temps, la séparation de phase intervient entre les blocs de PS et de PBLG, ce qui conduit à une organisation à plus grande échelle de type lamellaire alternant des couches de polystyrène (en bleu) et de poly(L-glutamate de γ -benzyle) (en vert). La combinaison de cette structure lamellaire avec la phase locale hexagonale correspond à la morphologie « hexagonale dans lamellaire » (HL), généralement observée dans les systèmes de copolymères diblocs linéaires polyvinyle-*b*-polypeptide protégés (cf Chapitre I)²¹⁻²⁵. Cette

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

structure lamellaire est présente en solution et se forme par séparation de phases entre les blocs PS et PBLG pendant l'évaporation du solvant, comme observé par Gallot²¹. Enfin, nous pensons que l'expression de la chiralité des blocs PBLG force le système à former cette structure TGB, la seule compatible avec la présence d'une structure lamellaire et cholestérique. Cette structure, dont les plans de joints de grains sont perpendiculaires aux plans lamellaires, correspond bien aux observations faites en AFM et en TEM.

Afin de confirmer la présence de cette structure hélicoïdale de type TGB dans nos échantillons, nous avons réalisé des expériences complémentaires de microscopie optique en lumière polarisée sur des films minces (Figure IV-30).

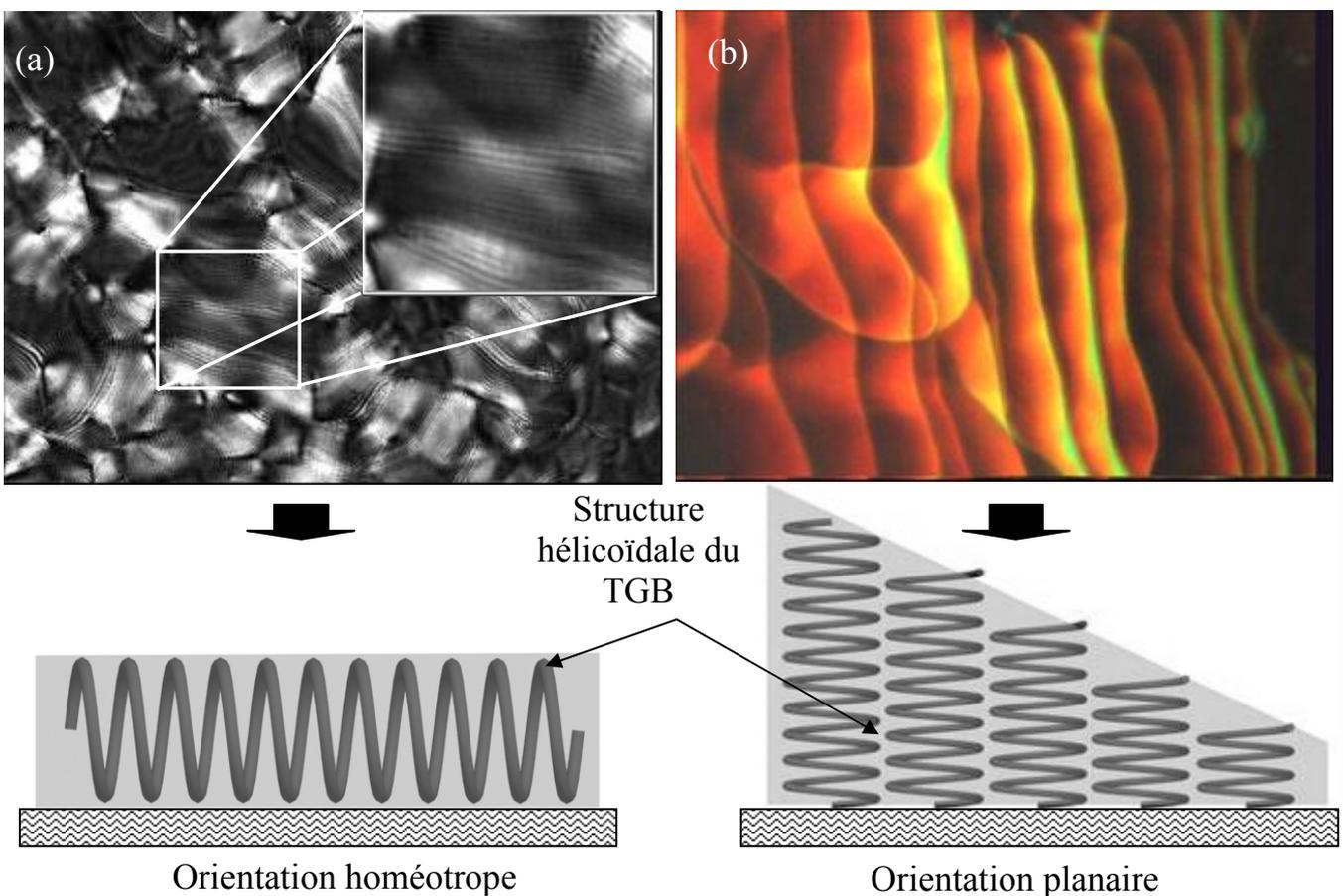


Figure IV-30 : Images de microscopie optique en lumière polarisée, (a) en transmission sur un film mince du copolymère PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ et (b) en réflexion sur un film mince du copolymère PS₂₄-*b*-PBLG₇₆.

Nous pouvons observer sur la Figure IV-30.a une texture de type « empreinte digitale » (« fingerprint »), constituée d'une succession de bandes claires et sombres, caractéristique d'une organisation cholestérique en orientation homéotrope et donc parfaitement compatible avec l'existence d'une hélice orientée parallèlement à la surface. Le pas hélicoïdale (rotation de 2π du directeur) peut alors être mesuré en considérant la périodicité de la texture empreinte digitale. Le pas de l'hélice correspond alors à l'épaisseur

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

de deux bandes claires et deux bandes sombres. Pour le composé $PS_{24}-b-PBLG_{104}$ la valeur du pas est estimée à $1,47 \mu\text{m}$. La Figure IV-30.b montre une photo prise au bord d'un film, dans un gradient d'épaisseur de droite à gauche (géométrie dite du coin de Cano). On peut noter la présence de lignes de Grandjean-Cano correspondant à des dislocations coin qui séparent deux domaines d'épaisseur différentes. Cette texture est typique d'une organisation planaire (axe hélicoïdal perpendiculaire à la surface) d'une structure hélicoïdale de type cholestérique ou TGB. Enfin, nous pouvons noter que l'orientation planaire ou homéotrope semble être fonction de l'épaisseur du film et de l'interaction du polymère avec le substrat.

Ces expériences de microscopie optique ont donc confirmé la présence d'un axe hélicoïdal dans les films que nous étudions. Afin de confirmer la présence de l'axe hélicoïdal couplé à l'ordre smectique nécessaire pour affirmer l'existence d'une structure de type TGB, nous avons à la manière de Tirell et coll³⁶, essayé de « dérouler » la structure hélicoïdale (Figure IV.31) en utilisant un champ magnétique. En effet, l'hélice- α de PBLG possède un moment dipolaire permanent important ($3,5 \text{ D}$ par résidu acide aminé³⁸) et peut donc être facilement orientée sous champ magnétique.

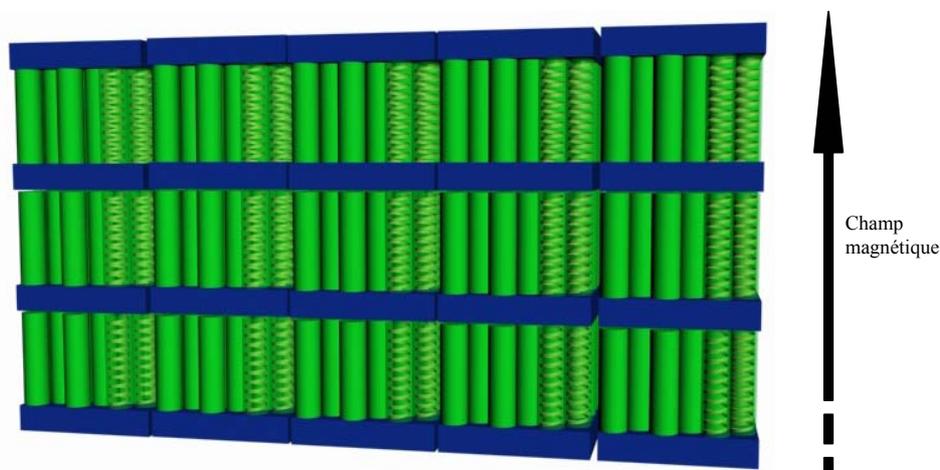


Figure IV.31 : Représentation schématique de la phase « hexagonale dans lamellaire » après « débobinage » de la structure TGB sous l'action d'un champ magnétique intense.

Des films orientés des copolymères linéaires $PS_{24}-b-PBLG_{76}$ et $PS_{24}-b-PBLG_{104}$ ont été obtenus par évaporation lente dans le champ magnétique d'une RMN (environ 7T). L'analyse par WAXS et SAXS (Figure IV.32) a ensuite été réalisée en repérant l'orientation du champ magnétique. Sur les clichés WAXS (inserts des Figures IV-32.a et IV-32.c), la présence d'arcs de diffraction équatoriaux confirme l'alignement des blocs de PBLG suivant une direction privilégiée. Les regroupements circulaires obtenus à partir de ces clichés WAXS (Figure IV-32.a et IV-32.c) présentent la même série de pics de Bragg $1q_0 : \sqrt{3}q_0 : \sqrt{4}q_0$ que

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

pour les échantillons non orientés, et sont typiques de l'arrangement de type hexagonal des blocs de PBLG en conformation hélice- α . Ceci démontre que l'alignement induit par le champ magnétique n'a pas influencé l'organisation locale des blocs de PBLG. A contrario, les profils d'intensité diffusée en SAXS (Figure IV-32.b et IV-32.d) sont totalement différents de ceux précédemment observés sur les films non orientés. En effet, dans les deux échantillons orientés, on observe maintenant un seul pic de structure peu défini, là où dans les films non orientés étaient présents 4 à 5 pics de corrélation très bien définis. De plus, dans les deux films orientés la position du pic est différente de celle du premier pic dans les films non orientés correspondant. A la vue de ces résultats, il apparaît clairement qu'après orientation sous champ magnétique, la structure lamellaire très ordonnée observée dans les films non orientés a totalement disparue et laissée place à une phase lamellaire moins bien organisée et avec un paramètre smectique de plus petite taille.

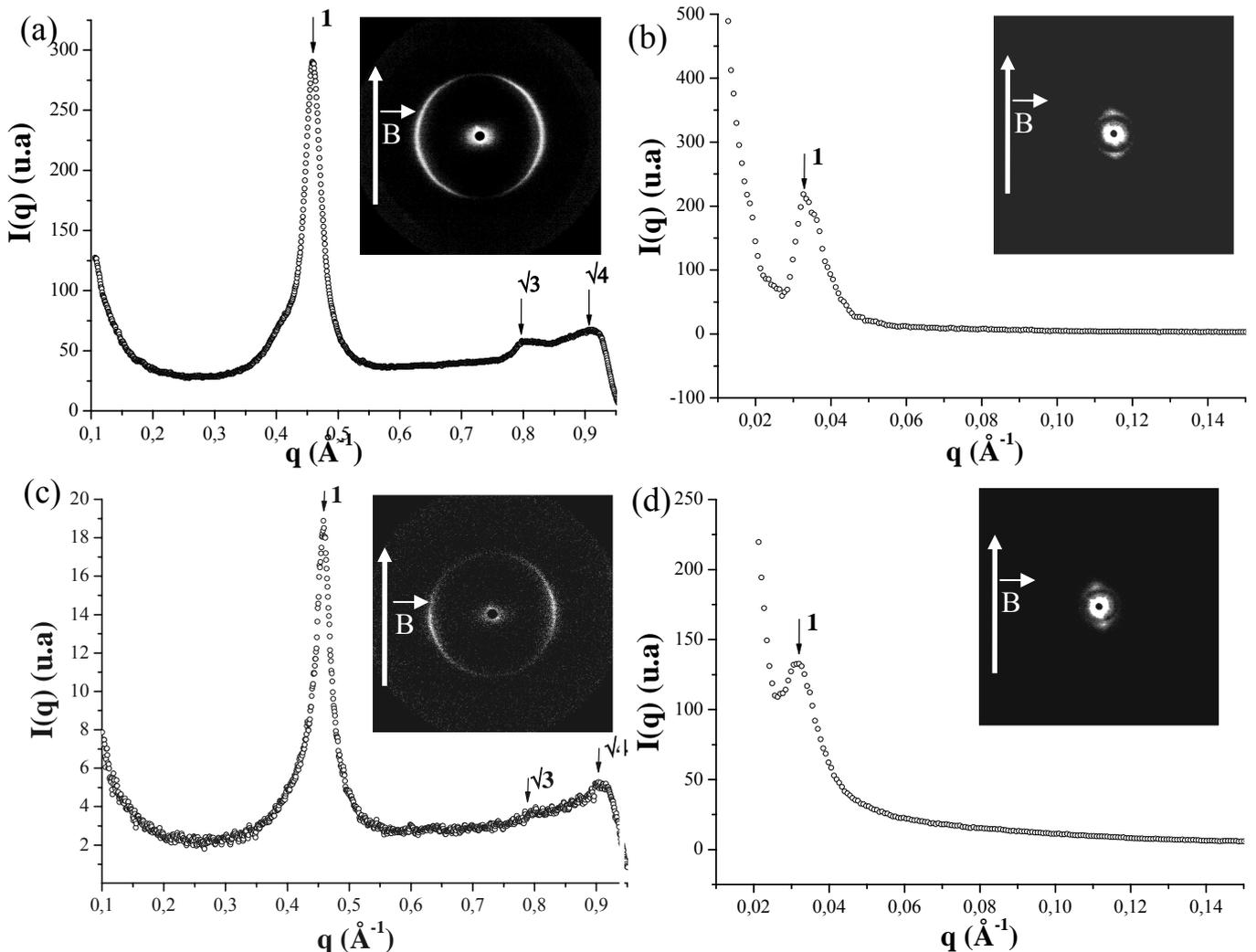


Figure IV-32 : Profils de l'intensité diffusée en WAXS et SAXS par les films orientés sous champ magnétique du copolymère $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{76}$: (a) WAXS (b) SAXS et du copolymère $\text{PS}_{24}\text{-}b\text{-PBLG}_{104}$: (c) WAXS, (d) SAXS.

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

L'orientation méridionale des pics de diffusion sur les clichés SAXS (inserts des Figures IV-32.b et IV-32.d) indique également que cette structure à grande échelle, à un directeur perpendiculaire à celui de l'organisation locale des bâtonnets de PBLG. Ce résultat confirme la morphologie « hexagonale dans lamellaire » de type empilée ou inter-digitée (Figure IV.24), où les blocs de PBLG sont perpendiculaires aux couches de PS (smectique A). Le Tableau IV-6 regroupe les paramètres caractéristiques de ces phases HL pour les copolymères linéaire PS_{24-b}-PBLG₇₆ et PS_{24-b}-PBLG₁₀₄.

Composition	f _{PBLG} % mol	structure locale (Hex)	Structure principale (Lam)						
		d _α ^(a) (Å)	d _{Lam} (Å)	d _{PBLG} (Å)	d _{PS} (Å)	L _{PBLG} (Å)	L _{PS} (Å)	L _{Tot} ^(b) (Å)	γ
PS _{24-b} -PBLG ₇₆	0,86	15	187	154	33	114	26	140	1,4
PS _{24-b} -PBLG ₁₀₄	0,89	15	202	176	26	156	26	182	1,6

(a) distance entre les chaînes de PBLG en hélice- α $d_\alpha = 4\pi/q \cdot \sqrt{3}$. (b) longueur moléculaire théorique totale : $L_{Tot} = L_{PBLG} + L_{PS}$.

Tableau IV-6 : Caractéristiques de l'organisation locale et principale au sein des films de copolymères PS-*b*-PBLG orientés sous champ magnétique.

L'épaisseur des couches de PS et de PBLG est cette fois parfaitement en adéquation avec la taille moléculaire des deux blocs sans étirement. De plus, le paramètre géométrique γ est cohérent et indique que les deux copolymères linéaires sont partiellement inter-digités au sein de la structure HL. Ainsi, l'orientation des films par un champ magnétique, nous a permis de dérouler l'axe hélicoïdal de la structure TGB afin de favoriser et d'observer par SAXS une structure classique « hexagonale dans lamellaire ». D'un point de vue optique, il est important de noter qu'après alignement par le champ magnétique, les films ne sont plus colorés et l'observation en microscopie optique en lumière polarisée montre une texture totalement noire, caractéristique d'une phase de type smectique A orientée en géométrie homéotrope.

La présence concomitante dans les films non orientés d'une organisation lamellaire et d'une superstructure hélicoïdale de type cholestérique (l'axe cholestérique se trouvant à 90° de la normale aux couches smectiques) est la preuve de l'existence de la phase TGB. Bien que les expériences complémentaires de microscopie optique et d'orientation sous champ magnétique ont été menées uniquement sur deux copolymères linéaires, on peut raisonnablement considérer que cette structure TGB est présente dans les films de tous les copolymères quelles que soient la fraction volumique en PBLG et l'architecture. Dans le cas

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

du copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ nous connaissons à la fois le pas du TGB (1,47 μm) déterminé par microscopie optique et la dimension des blocs de couche smectique (230 nm) déterminée par AFM. On peut donc en conclure le nombre de bloc participant à un tour du TGB : $1470/230 \approx 6$.

Pourquoi ce type de structure n'a pas été observée auparavant, alors que d'autres équipes²¹⁻²⁴, mais aussi nous-même^{3, 4, 25} avons déjà étudié des copolymères de ce type ? Si l'on se réfère aux travaux de la littérature où la formation d'une structure de type TGB est soupçonnée, on se rend compte que deux conditions semblent être importantes : la présence de systèmes isomoléculaires²⁷ (ou proche) et/ou une cinétique de formation des films très lente³⁶. Concernant la polymolécularité de nos échantillons, nous pouvons dire qu'elle est très faible, comme le montre le chromatogramme CES obtenu dans le DMF à 60°C sur le copolymère PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ (Figure IV-33)

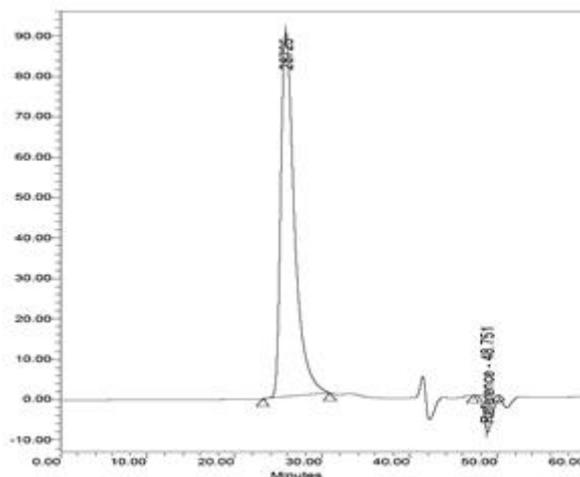


Figure IV-33 : Chromatogramme CES (DMF 60°C, LiBr 1 M) du copolymère linéaire PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ (Ip=1.15).

Pour les aspects cinétiques, les films que nous avons étudiés ont été obtenus par évaporation lente en atmosphère saturée en solvant pendant 7 à 10 jours. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, nous avons formé un film du même copolymère PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ plus rapidement (2 jours). L'intensité diffusée en SAXS par cet échantillon est présentée sur la Figure IV-34.

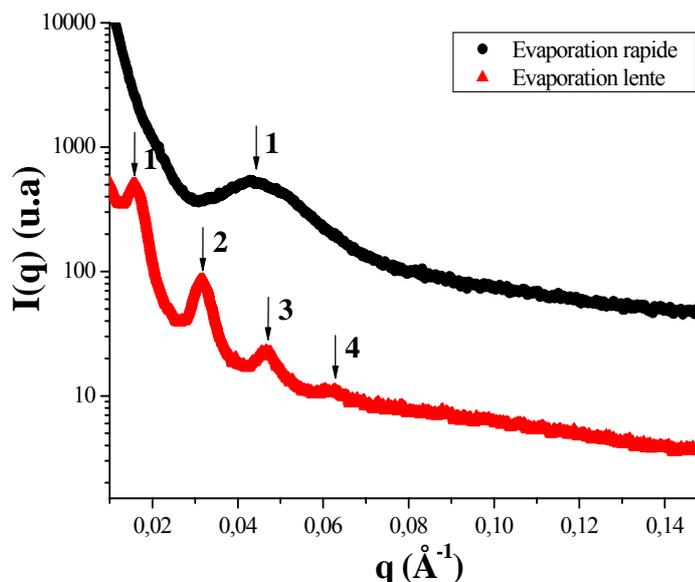


Figure IV-34 : Profils de l'intensité diffusée en SAXS par les films du copolymère PS₂₄-*b*-PBLG₁₀₄ en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant.

Cette expérience montre clairement qu'une évaporation rapide du solvant entraîne la formation d'une structure lamellaire peu ordonnée avec un pic de diffusion SAXS large et une épaisseur de couche plus faible. Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature^{3, 4, 21-25}. Nous comprenons avec ces travaux que la structure à l'équilibre thermodynamique de ces copolymères à blocs hybrides à base de polypeptide correspond à une structure de type TGB qui rend compte à la fois de la forte tendance des segments rigides de PBLG à former des interfaces planes et conserve l'expression de la chiralité liée aux hélices α . L'expression de cette chiralité permet la formation des joints de grains perpendiculaires aux couches que pour des copolymères bien définis et lorsqu'on laisse le système atteindre son état d'équilibre. On se rend aussi compte que cet état induit un fort étirement des chaînes à l'interface. Ainsi, les études réalisées précédemment correspondaient très certainement à un état cinétiquement gelé, mais pas à une structure à l'équilibre thermodynamique.

Toutefois, il faut considérer un autre travail de la littérature effectué par Thomas et al.³⁹ sur des copolymères « rod-coils » polystyrène-*b*-poly(3-(triéthoxysilyl)propyl isocyanate) PS-*b*-PIC. Ces auteurs ont aussi mis en évidence une sur-structure périodique perpendiculaire aux lamelles de copolymères sur des films minces. Cette structure périodique serait liée dans ce cas à un gradient d'évaporation du solvant, perpendiculaire à l'orientation des segments rigides formant un ordre nématique : cette structure serait analogue aux « murs de Néel » prédits dans les systèmes de cristaux-liquides. Cependant, cette structuration est obtenue sur des épaisseurs de films très faibles (quelques microns) et pour des temps d'évaporation court

(2 à 3 heures), c'est-à-dire des conditions expérimentales fondamentalement différentes des nôtres. Par ailleurs, ce type d'organisation ne prend pas en compte la chiralité des copolymères et ne semble ainsi par correspondre au mieux à nos observations.

En conclusion, des expériences de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et petits angles (SAXS) et d'imagerie AFM et TEM, réalisées sur le système « protégé » rigide-flexible PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ; 2}, nous ont laissé suggérer dans un premier temps que tous les copolymères (quelles que soient la composition et l'architecture) s'auto-assemblaient dans une structure « hexagonale dans lamellaire » (HL). Nous avons montré que les blocs de PS et de PBLG s'étiraient par rapport à leur conformation d'équilibre. Nous avons aussi mis en évidence pour la première fois une superstructure de type TGB, confirmée par des expériences de microscopie optique et de SAXS sur des échantillons non orientés et orientés par un champ magnétique. Nous avons ainsi pu mettre en évidence pour la première fois une superstructure hiérarchisée avec trois niveaux d'organisation différents : tout d'abord, une structure cristal-liquide locale avec un empilement hexagonal des PBLG ; puis une séparation de phases entre les blocs PS et PBLG donnant lieu à une microstructure lamellaire ; enfin une structure de type cholestérique à joints de grains dont le pas hélicoïdal peut se trouver dans le domaine du visible. L'ensemble de ces éléments confirme l'existence d'une phase de symétrie TGB. Ainsi, des films cholestériques iridescents peuvent être formés par auto-assemblage de ces copolymères, ces matériaux alliant dans le même temps des propriétés mécanique de biocompatibilité.

CONCLUSION.

Le comportement en phase de trois systèmes de copolymères à blocs différents a été étudié dans ce chapitre, avec l'objectif de déterminer l'effet du point de ramification des étoiles miktoarm sur le processus de microséparation de phase.

Dans le premier système de type flexible-flexible, les propriétés d'auto-assemblage de copolymères linéaires PS-*b*-PAA ont été comparées à celles d'étoiles miktoarms PS-*b*-(PAA)₂. Les résultats obtenus nous ont permis tout d'abord de recalculer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ entre le PS et le PAA à une valeur de 0,14. Ensuite, nous avons montré que les étoiles miktoarms PS-*b*-(PAA)₂ possèdent une force de ségrégation plus faible que les copolymères linéaires PS-*b*-PAA de même composition et masse molaire.

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

Enfin, en analysant des mélanges binaires PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2}+PS₆, il est apparu clairement que le pouvoir compatibilisant des étoiles miktoarms de type AB₂ vis-à-vis d'un homopolymère A est beaucoup plus faible que celui des copolymères diblocs linéaires équivalents.

Dans le deuxième système, nous avons observé et caractérisé, pour la première fois, les structures formées dans le fondu par les copolymères « déprotégés » de type rigide-flexible PS-*b*-(PGA)_{n=1 ; 2}. Quelles que soient la composition et l'architecture, nous avons observé pour tous les copolymères une morphologie hiérarchisée à deux niveaux d'organisation : la structure « hexagonale dans lamellaire » (HL). Nos résultats sont en adéquation avec ceux d'études précédentes sur des copolymères linéaires « protégés » polyvinyle-*b*-polypeptide²¹⁻²⁵ pour lesquels des phases HL ont été majoritairement observées. Ces résultats indiquent également le rôle majeur joué par les interactions attractives entre les segments rigides de PGA lors de la microséparation de phase, et minimise ainsi l'effet de la fraction volumique des blocs et du point de ramification des étoiles miktoarms.

Finalement dans le troisième système, le comportement en phase de copolymères « protégés » de type rigide-flexible PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ; 2} a été étudié. Nous avons démontré que ces copolymères forment une superstructure hiérarchisée de type « Twisted Grain Boundary » (TGB) possédant trois échelles d'organisation. A l'échelle locale, les interactions attractives entre les bâtonnets de PBLG induisent la formation d'une structure hexagonale. A une échelle intermédiaire, l'incompatibilité chimique entre les blocs PS et PBLG provoque la microséparation de phase qui conduit à la formation d'une phases HL alternant successivement des couches de PS et de PBLG. Finalement à une échelle supérieure, sous l'action de la chiralité des segments PBLG, des domaines finis de phase HL vont se torsader suivant un axe de rotation parallèle aux couches de PS et PBLG, pour former la superstructure hélicoïdale de type TGB. Cette superstructure est particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir des films colorés très facilement à partir d'une simple évaporation de solvant. De plus, cette structure TGB est obtenue pour la première fois avec des copolymères possédant une certaine polymolécularité, alors qu'elle n'avait pu être atteinte que dans le cas de cristaux-liquides moléculaires bien définis, ou pour un homopoly(γ -benzyle-L-glutamate) parfaitement isomoléculaire. Enfin, il est aussi remarquable et important de souligner que cette structure est présente dans des échantillons épais (de l'ordre du mm) et présente un ordre très grand, tant dans la portée de l'ordre que dans l'orientation des domaines.

Références Bibliographiques.

1. Gurkaynak, A.; Tubert, F.; Yang, J.; Matyas, J.; Spencer, J. L.; Gryte, C. C. *J. Polym. Sci. Part A : Polym Chem* **1996**, 34, 349.
2. Block, H., *Poly(γ -benzyl L-glutamate) and other glutamic acid containing polymers*. Gordon et Breach Science Publishers: New York, 1983.
3. Klok, H.-A.; Langenwalter, J. F.; Lecommandoux, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 7819.
4. Lecommandoux, S.; Achard, M.-F.; Langenwalter, J. F.; Klok, H.-A. *Macromolecules* **2001**, 34, 9100.
5. Wanatabe, J.; Uematsu, I. *Polymer* **1984**, 25, 1711.
6. Bendejacq, D. Université Paris 6, 2002.
7. Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y.-L.; Register, R. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 6645.
8. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
9. Grason, G. M.; Kamien, R. D. *Macromolecules* **2004**, 37.
10. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
11. Cruz, M. O.; Sanchez, C. I. *Macromolecules* **1986**, 19, 2501.
12. Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Tselikas, Y.; Erukhimovich, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 3090.
13. Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pakula, T.; Fischer, W. E. *Macromolecules* **1994**, 27, 7735.
14. Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honecker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 4063.
15. Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, 24, 240.
16. Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 2645.
17. Johnson, W. C.; Tonic, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4389.
18. Myer, Y. P. *Macromolecules* **1969**, 2, 624.
19. Lee, N. H.; Frank, W. C. *Langmuir* **2003**, 19, 1295.
20. Wu, X.; Yang, S.; Njus, J. M.; Nagarajan, R.; Cholli, A. L.; Samuelson, L. A.; Kumar, J. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1214.
21. Gallot, B. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 21, 1035.
22. Schlaad, H.; Antonietti, M. *Eur. Phys. J. E.* **2003**, 10, 17.
23. Schlaad, H.; Kukula, H.; Smarsly, B.; Antonietti, M.; Pakula, T. *Polymer* **2002**, 43, 5321.
24. Schlaad, H.; Smarsly, B.; Losik, M. *Macromolecules* **2004**, 37, 2210.
25. Babin, J.; Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S.; Klok, H.-A.; Achard, M.-F. *Faraday Discuss.* **2005**, 128, 179.
26. Duke, R. W.; Du Pre, D. B.; Hines, W. A.; Samulski, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3094.
27. Yu, S. M.; Conticello, V. P.; Zhang, G.; Kayser, C.; Fournier, M. J.; Mason, T. L.; Tirell, D. A. *Nature* **1997**, 389, 167.
28. Fetters, L.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 4639.
29. Kong, X.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2004**, 37, 8180.
30. Chen, W. Y.; Zheng, J. X.; Cheng, S. Z. D.; Li, C. Y.; Huang, P.; Zhu, L.; Xiong, H.; Ge, Q.; Guo, Y.; Quirk, R. P.; Lotz, B.; Deng, L.; WU, C.; Thomas, E. L. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 28301.
31. Renn, S. R.; Lunbelsky, T. C. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 2132.
32. Goodby, J. W.; Waugh, M. A.; Stein, S. M.; Chin, E.; Pindak, R.; Patel, J. S. *Nature* **1989**, 337, 449.

Chapitre IV : Auto-assemblage en masse des étoiles copolymères de type « miktoarm »

33. Lavrentovich, O. D.; Nastishin, Y. A.; Kulishov, V. I.; Narkevich, Y. S.; Tolochko, A. S.; Shiyanovskii, S. V. *Europhys. Lett.* **1990**, 13, 313.
34. Navailles, L.; Barois, P.; Nguyen, H. T. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 545.
35. Nguyen, H. T.; Bouchta, A.; Navailles, L.; Barois, P.; Isaert, N.; Twieg, R. J.; Maaroufi, A.; Destrade, C. *J. Phys. II (France)* **1992**, 2, 1889.
36. He, S.-J.; Lee, C.; Gido, S. P.; Yu, S. M.; Tirell, D. A. *Macromolecules* **1998**, 31, 9387.
37. Ludwigs, S.; Krausch, G.; Reiter, G.; Losik, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. *Macromolecules* **2005**, 38, 7532.
38. Hol, W. G. J.; Vanduijnen, P. T.; Berendsen, H. J. C. *Nature(London)* **1978**, 273, 443.
39. Park, J., -W.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 585.

Chapitre V

Partie expérimentale

Dans ce dernier chapitre nous décrivons les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires utilisés durant cette étude. Dans un premier temps, nous considérerons les méthodes de synthèse mises en œuvre pour préparer les copolymères étudiés pendant ce travail de thèse. Par la suite le lecteur trouvera un ensemble d'informations pratiques relatives aux techniques d'analyse et de caractérisation.

A\ Synthèse.

A-1 Synthèse du précurseur ω -bromo-polystyrène (PS(Br)) par ATRP.

Les blocs précurseurs ω -bromo-polystyrène (PS(Br)) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome. Le monomère styrène ainsi que le diméthyle formamide (DMF) sont séchés durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH_2), puis distillés sous vide avant d'être utilisés. L'amorceur ((1-bromoethyl)benzene, Aldrich), le CuBr (Aldrich), la 2,2'-dipyridyl (BIPY, Aldrich) ont été utilisés sans purification particulière. Une polymérisation typique du précurseur $\text{PS}_{24}(\text{Br})$ consiste dans un premier temps à introduire sous flux d'azote dans un appareillage de type Schlenk, préalablement flammé, séché sous vide dynamique et muni d'un barreau aimanté, les réactifs suivants :

- 2,48 g ($1,73 \cdot 10^{-2}$ mol) de CuBr (1 équivalent).
- 5,42 g ($3,46 \cdot 10^{-2}$ mol) de BIPY (2 équivalents).
- 8 ml de DMF (10 % en volume).
- 2,36 ml ($1,73 \cdot 10^{-2}$ mol) de (1-Bromoethyl)benzène (1 équivalent).
- 80 ml (0.69 mol) de styrene (40 équivalents).

Le mélange réactionnel est alors dégazé trois fois minimum par une série de cycles congélation/vide dynamique/décongélation, afin d'éliminer l'oxygène dissout. Lorsque la solution marron est revenue à température ambiante, le schlenk est placé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C sous forte agitation. Après 135 minutes la réaction est arrêtée en plongeant le milieu réactionnel dans l'azote liquide. La solution est ensuite diluée dans du THF et passée sur colonne d'alumine neutre de manière à éliminer les sels de cuivre. Le polymère est ensuite précipité deux fois dans un excès de méthanol, filtré et séché sous vide dynamique à 50°C pendant 24 heures. La conversion en monomère est de 61%. Le polystyrène est ensuite caractérisé par CES et RMN ^1H : RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 4,5 (large s, 1H, $\text{CH}(\text{ph})\text{-Br}$), 2,2-1,2 (m, protons aliphatiques), 1 (m, CH_3 amorceur). CES (DMF): $M_n = 2450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,08$.

A-2 Fonctionnalisation.

A-2-1 Synthèse des macroamorceurs PS(OH)_{n=2,3}.

La préparation des macroamorceurs PS(OH)_{n=2,3} est réalisée par une réaction de substitution nucléophile de PS(Br). Typiquement, la procédure de fonctionnalisation pour obtenir un polystyrène avec deux fonctions terminales hydroxyle géminées se fait comme suit. Le DMF est séché durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH₂), puis distillé sous vide avant d'être utilisé. La diéthanol amine (Aldrich) est utilisée sans purification particulière. Dans un ballon préalablement flammé et séché sous vide dynamique, 20 g de ω -bromo-polystyrène (PS(Br), $9,2 \cdot 10^{-3}$ mol, $M_n = 2175$ g.mol⁻¹, $M_w/M_n = 1,1$) sont dissous dans 100 ml de DMF et 26,33 ml (30 équivalents par fonction Br, 0,276 mol) de diéthanol amine sont ajoutés. Après cinq jours sous agitation à température ambiante, le polymère est précipité deux fois dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 24 h. L'analyse par CCM (SiO₂: CH₂Cl₂) révèle la présence de PS non fonctionnalisé. Ces impuretés sont donc éliminées par chromatographie « flash » sur colonne de silice. Dans un premier temps, le PS non fonctionnalisé est séparé en utilisant du dichlorométhane comme éluant. Ensuite l'éluant est changé pour du THF et le polymère ω, ω' -Bis(hydroxy) polystyrène est collecté. Un rendement de 75% est obtenu pour cette étape de fonctionnalisation. Le polymère est caractérisé par RMN ¹H, CES, et MALDI-TOF : RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 3,3 (m, 4H, 2 CH₂-OH), 2,2-1,2 (m, protons aliphatiques), 1 (m, CH₃ amorceur).

A-2-2 Synthèse des macroamorceurs PS(Br)_{n=2,3}.

La synthèse des macroamorceurs PS(Br)_{n=2,3} est réalisée par une réaction d'estérification de PS(OH)₂. Typiquement, la procédure de fonctionnalisation pour obtenir un polystyrène avec deux fonctions terminales géminées bromo se fait comme suit. Le THF est séché durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH₂), puis distillé sous vide avant d'être utilisé. Le bromure de 2-bromoisobutyrate (Aldrich) et la triéthyleamine sont utilisés sans purification particulière. Dans un ballon de 250 ml préalablement flammé et séché sous vide dynamique, du PS avec deux fonctions terminales hydroxyles, PS(OH)₂ (10 g, $4,44 \cdot 10^{-3}$ mol), est dissout avec du THF (120 ml) et de la triéthyleamine (5 équivalent par fonction OH, 6,17 ml). Une solution de 2-bromoisobutyrate dans du THF (5 équivalents par fonction OH, 5,48 ml, $4,44 \cdot 10^{-2}$ mol dans 10 ml de THF) est ensuite ajoutée goutte à goutte à 0 °C pendant 10 minutes. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, les sels insolubles d'ammonium sont éliminés par filtration et le THF est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu

est dissout dans du dichlorométhane est lavé trois fois avec une solution aqueuse de carbonate de potassium (K_2CO_3). La phase organique est récupérée puis séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$). La solution est ensuite passée sur colonne de silice est précipitée dans un excès de méthanol. Le macroamorceur ω,ω' -Bis(bromo) polystyrène est récupéré avec un rendement de 92% et caractérisé par RMN 1H et CES : RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 4-3,8 (m, 4H, $2 \times CH_2OCO$), 3,2-3 (large, 1H, $CH-N$), 2,9-1,2 (m, protons aliphatiques et $C(CH_3)_2Br$), 1 (m, CH_3 amorceur).

A-2-3 Synthèse des macroamorcesurs $PS(NH_2)_{n=1;2}$.

La préparation des macroamorcesurs $PS_{24}(NH_2)_{n=1;2}$ est réalisée à travers une réaction de substitution nucléophile de $PS(Br)$. Typiquement, la procédure de fonctionnalisation pour obtenir un polystyrène avec deux fonctions terminales géminées amines primaires est la suivante. Le DMF est séché durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH_2), puis distillé sous vide avant d'être utilisé. La tris(2-aminoéthyl)amine (Aldrich) est utilisée sans purification particulière. Dans un ballon préalablement flammé et séché sous vide dynamique, 12g de ω -bromo-polystyrène ($PS(Br)$, $4,9 \cdot 10^{-3}$ mol, $M_n = 2450$ g.mol $^{-1}$, $M_w/M_n = 1,08$) sont dissout dans 100 ml de DMF et 21 ml (30 équivalents par $PS(Br)$, 0,147 mol) de tris(2-aminoéthyl)amine sont ajoutés. Après cinq jours sous agitation à température ambiante, le polymère est précipité deux fois dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 24 h. L'analyse par CCM ($SiO_2: CH_2Cl_2$) révèle la présence de PS non fonctionnalisé. Ces impuretés sont donc éliminées par une précipitation sélective. Tous d'abord le polymère est dissout dans du cyclohexane puis dix gouttes d'acide chlorhydrique concentré (35%) sont ajoutées afin de quaterniser les amines. Ensuite de l'hexane est ajouté lentement à la solution jusqu'à la précipitation des blocs polystyrènes possédant des fonctions amines quaternisées en bout de chaîne. Le polymère fonctionnalisé est dissout avec du dichlorométhane puis lavé trois fois avec une solution aqueuse saturée de K_2CO_3 . La phase organique est séché sur sulfate de magnésium puis filtrée et précipité dans un excès de méthanol. Le macroamorceur ω,ω' -Bis(NH_2) polystyrène est récupéré avec un rendement de 78% et caractérisé par RMN 1H , CES, et MALDI-TOF : RMN 1H ($CDCl_3$) δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 3,2-3 (large, 1H, $CH-NH$), 2,7-2,5 (m, 4H, $2 \times CH_2NH_2$), 2,5-2,2 (m, 8H, $2 \times CH_2CH_2NH_2$ et $NHCH_2CH_2N$), 2,2-1,2 (m, protons aliphatiques), 1 (m, CH_3 amorceur). CES (THF): $M_n = 2360$ g.mol $^{-1}$, $M_w/M_n = 1.08$.

A-3 Synthèse des copolymères PS-*b*-(PtBA)_{n=1 ; 2 ; 3} et PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2}.

A-3-1 Formation des blocs PtBA par ATRP.

La copolymérisation des blocs de poly(acrylate de *tert*-butyle) a été réalisée par ATRP. Le monomère acrylate de *tert*-butyle et le DMF sont séchés durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH₂), puis distillés sous vide avant d'être utilisés. Le CuBr (Aldrich) et la N,N,N',N'',N'''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) ont été utilisés sans purification particulière. Une polymérisation typique de l'étoile miktoarm PS₂₀-*b*-(PtBA₄₀)₂ consiste dans un premier temps à introduire sous flux d'azote dans un schlenk, préalablement flammé, séché sous vide dynamique et muni d'un barreau aimanté, les réactifs suivants :

- CuBr (230 mg, $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 2 équivalents)
- PMDETA (335 μ L, $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol, 2 équivalents)
- PS(Br)₂ (2 g, $8 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 équivalent)
- DMF (5,27 ml, 25% en volume)
- Acrylate de *tert*-butyle (21,1 ml, $1,44 \cdot 10^{-1}$ mol, 180 équivalents)

Le mélange réactionnel est alors dégazé trois fois minimum par une série de cycles congélation/vide dynamique/décongélation, afin d'éliminer l'oxygène dissout. Lorsque la solution verte est revenue à température ambiante, le schlenk est placé dans un bain d'huile thermostaté à 60°C sous forte agitation. Après 45 minutes la réaction est arrêtée en plongeant le milieu réactionnel dans l'azote liquide. La solution est ensuite diluée dans du THF et passé sur colonne d'alumine neutre de manière à éliminer les sels de cuivre. Le polymère est ensuite précipité deux fois dans un mélange méthanol/eau (80/20), filtré et séché sous vide dynamique à 50°C pendant 24 heures. La conversion en monomère est de 37%. La détection UV de la CES révèle la présence de macroamorceur PS(Br)₂ résiduel. Les étoiles miktoarms sont séparées des résidus de macroamorceurs apolaires par chromatographie sur colonne de silice avec pour éluant un mélange toluène/heptane (70/30). Le copolymère pur est caractérisé par RMN ¹H et CES : RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,2 (s, CHCOOtBA), 1,8 (m, CH₂ du PtBA et CH du PS), 1,5-1,3 (m, C(CH₃)₃ du PtBA et CH₂ du PS) 1 (m, CH₃ amorceur). CES (THF): $M_n = 13310 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,17$.

A-3-2 Déprotection.

Les copolymères à blocs amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} sont obtenus par hydrolyse acide des précurseurs PS-*b*-(PtBA)_{n=1 ; 2}. Les conditions de déprotection typiques de l'étoile

miktoarm PS₂₀-*b*-(PAA₄₀)₂ sont les suivantes. Le dichlorométhane est séché durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH₂), puis distillé sous vide avant d'être utilisé. L'acide trifluoroacétique (TFA) est utilisé sans purification particulière. Dans un ballon préalablement flammé et séché sous vide dynamique, 8 g de l'étoile PS₂₀-*b*-(PtBA₄₀)₂ ($M_n = 12850 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $6,22\cdot 10^{-4} \text{ mol}$) sont dissout dans 50 ml de CH₂Cl₂. Ensuite 19,4 ml de TFA (5 équivalents par fonction *tert*-butyle, 0,25 mol) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante. Au fur et à mesure de la déprotection le polymère précipite. En fin de réaction le polymère est filtré, lavé trois fois avec du dichlorométhane et séché sous vide dynamique pendant 48 h. L'étoile amphiphile PS₂₀-*b*-(PAA₄₀)₂ est finalement caractérisée par RMN ¹H et infra-rouge : RMN ¹H (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 10,2-9,6 (large, COOH), 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 2,7-1,2 (m, protons aliphatiques), 1 (m, CH₃ amorceur).

A-4 Synthèse des copolymères PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ;2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1 ;2}.

A-4-1 Formation des blocs PBLG.

La copolymérisation des blocs de poly(L-glutamate de γ -benzyle) a été réalisée par polymérisation par ouverture de cycle de NCA. Typiquement, la procédure de polymérisation pour obtenir l'étoile miktoarm PS₂₄-*b*-(PBLG₃₆)₂ est la suivante. Le dichlorométhane est séché durant une nuit sur hydrure de calcium (CaH₂), puis distillé sous vide avant d'être utilisé. Le NCA de L-glutamate de γ benzyle (3,26 g, $1,24\cdot 10^{-2} \text{ mol}$, 70 équivalents par PS(NH₂)₂) est pesé dans une boîte à gants puis dissout dans 23 ml de CH₂Cl₂. Dans un autre ballon le macroamorceur PS(NH₂)₂ (0,45 g, $1,77\cdot 10^{-4} \text{ mol}$) est solubilisé dans 10 ml de CH₂Cl₂ puis transféré par canule sur la solution de monomère. Le mélange réactionnel est dégazé puis agité pendant 24 h à température ambiante. Le copolymère est récupéré par précipitation dans l'éther éthylique et séché sous vide dynamique. La conversion en monomère est de 97 %. Les copolymères sont caractérisé par RMN ¹H et CES : RMN ¹H (CDCl₃, TFA: 80, 20) δ (ppm): 8,1-.7,8 (m, 1H, CHNHCO), 7,5-6,3 (m, 5H aromatique), 5,3-5 (m, 2H, CH₂-Ph), 4,7-.4,5 (m, 1H, CHNHCO), 2,7-1,2 (m, protons aliphatiques), 1 (m, CH₃ amorceurs). CES (DMF): $M_n = 7460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.26$.

A-4-2 Déprotection.

Les copolymères à blocs amphiphiles PS-*b*-(PGA)_{n=1 ;2} sont obtenus par hydrolyse acide des précurseurs PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ;2}. Les conditions de déprotection typiques de l'étoile

miktoarm PS₂₄-*b*-(PGA₃₆)₂ sont les suivantes. L'acide trifluoroacétique (TFA) et l'acide bromhydrique (HBr) sont utilisés sans purification particulière. Dans un ballon préalablement flammé et séché sous vide dynamique, 0.8g de l'étoile PS₂₄-*b*-(PBLG₃₆)₂ ($M_n = 18500 \text{ g.mol}^{-1}$, $4,32.10^{-5} \text{ mol}$) est dissout dans 8ml de TFA. Ensuite 3ml d'une solution HBr/acide acétique, 33 wt%, (3 équivalents par fonction acide, $1,55.10^{-2} \text{ mol}$) sont ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. Le polymère est précipité dans de l'éther éthylique, filtré, et lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les sels de HBr. La poudre est séchée sous vide dynamique pendant 48 heures puis caractérisée par RMN ¹H: (DMSO-*d*₆) δ (ppm): 10,2-9,6 (large, COOH), 8,5-7,8 (large, 1H, CHNHCO), 7,3-6,3 (m, 5H aromatique), 4,4-3,7 (m, 1H, CHNHCO) 2,7-1,2 (m, proton aliphatique), 1 (m, CH₃ amorceur).

A-5 Synthèse des copolymères PS-*b*-(POE)₂.

La copolymérisation des blocs poly(oxyde d'éthylène) est réalisée par polymérisation anionique « vivante » de l'oxyde d'éthylène. Ce type de polymérisation étant très sensible à la présence d'impuretés protoniques, elle exige des conditions de pureté maximales. Tous les montages utilisés sont donc équipés de robinets étanches en PTFE et sont flammés sous vide. L'oxyde d'éthylène est condensé à -30°C, séché sur sodium pendant 3 heures et cryo-distillé dans une burette graduée. Le THF est séché sur CaH₂, puis distillé et stocké sur sodium/benzophénone. Il est ensuite cryo-distillé dans une burette graduée juste avant son utilisation. Le dioxane est séché sur CaH₂ puis distillé dans une burette. Pour éviter la présence d'eau, le macroamorceur PS(OH)₂ (2,04g, $M_n = 2580 \text{ g.mol}^{-1}$, $7,9.10^{-4} \text{ mol}$) est lyophilisé plusieurs fois avec du dioxane puis il est dissout avec le THF (50ml). Par la suite 70 % des fonctions hydroxyles sont déprotonées par ajout de diméthylephényle potassium ([DPMK]=0,44 mol/L, 2,5 ml). L'oxyde d'éthylène est finalement ajouté à 0°C (70 équivalents par PS(OH)₂, 3ml, $5,45.10^{-2} \text{ mol}$). Après 7 h de réaction le ballon est placé dans un bain d'huile à 40°C pendant 24 heures. Les chaînes de POE vivantes sont désactivées par ajout de méthanol dégazé. Le copolymère à blocs est précipité dans le l'éther éthylique puis séché sous vide dynamique. Il est caractérisé par RMN ¹H et CES. La conversion en monomère est de 97%.

B\ Techniques d'analyse et de caractérisation

B-1 Chromatographie d'exclusion stérique CES.

B-1-1 THF.

Pour les blocs de polystyrène fonctionnalisé et les copolymères PS-*b*-(PtBA)_{n=1 ;2 ;3} et PS-*b*-(POE)₂, les analyses ont été réalisées à température ambiante dans le THF avec un débit de 1 ml/min. Le système d'analyse comporte une colonne de PSS (8×300 mm, 5 μm), un détecteur par réfractométrie différentielle (VARIAN RI-4), un détecteur d'absorption UV à 254 nm (JASCO 875) et une pompe WATERS de type 880-PU. Le dispositif est calibré à l'aide de standard de polystyrène linéaire. Dans le cas des copolymères PS-*b*-(PtBA)_{n=1 ;2 ;3} les masses obtenues ne sont donc pas des valeurs absolues mais des quantités relatives. Nous pouvons cependant déterminer l'indice de polymolécularité I_p , appelé aussi indice de polymétrie, égal au rapport de la masse molaire moyenne en poids sur celle moyenne en nombre : $I_p = M_w / M_n$.

B-1-2 DMF.

Pour les copolymères PS-*b*-(PBLG)_{n=1 ;2} les analyses ont été réalisées dans un premier temps à température ambiante dans le DMF avec un débit de 0,7 ml/min. Le système d'analyse est équipé de trois colonnes TSK (7,8×30 cm, 5 μm, G2000, G3000, and G4000 HHR avec une taille de pore respectivement de 250, 1500, and 10 000 Å) et un détecteur par réfractométrie différentielle (Jasco, RI-1530). Là encore, le dispositif est calibré à l'aide de standard de polystyrène linéaire. Nous avons pu constater la présence de traînées sur les chromatogrammes liées à des interactions entre le gel des colonnes et le bloc peptidique PBLG. Afin d'éliminer ces interactions, nous avons effectué d'autres analyses dans le DMF à 60°C en présence de LiBr avec un débit de 1 ml/min. Pour cela nous avons utilisé un appareil de marque WATERS (Alliance GPCV2000) constitué de trois colonnes de porosités différentes (7,8×30 cm, 5 μm, G2000, G3000, and G4000 HHR avec une taille de pore respectivement de 250, 1500, and 10 000 Å) et d'une double détection : un réfractomètre différentiel couplé à un détecteur viscosimétrique.

B-2 Analyses spectroscopiques.

B-2-1 Spectroscopie RMN.

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) a été réalisée généralement à 400 MHz sur un appareil BRUKER AC400 et à température ambiante. Le chloroforme deutérié (CDCl_3) a été utilisé comme solvant pour les polystyrènes fonctionnalisés et les copolymères $\text{PS-}b\text{-(PtBA)}_{n=1;2;3}$, $\text{PS-}b\text{-(PBLG)}_{n=1;2}$ et $\text{PS-}b\text{-(POE)}_2$. L'analyse RMN des copolymères déprotégés $\text{PS-}b\text{-(PAA)}_{n=1;2}$ et $\text{PS-}b\text{-(PGA)}_{n=1;2}$ a nécessité l'emploi de diméthyle sulfoxyde deutérié ($\text{DMSO } d^6$). Dans tous les cas, les solutions de concentration de l'ordre de 50 mg/ml ont été placées dans des tubes de 5 mm de diamètre.

B-2-2 Spectroscopie IRTF.

Les spectres infrarouge ont été obtenus avec un spectromètre BRUKER Tensor 37 présentant un faisceau de 0,6 mm de diamètre, une résolution de 4 cm^{-1} et un domaine spectral compris entre 7400 cm^{-1} et 375 cm^{-1} . Les différents échantillons ont été analysés qualitativement après évaporation d'une goutte de solution à 0,5 mg/ml sur une cellule ATR. Les spectres obtenus ont, dans tous les cas, été corrigés par un « blanc ».

B-2-3 Spectroscopie de Fluorescence.

Les analyses de spectroscopie de fluorescence ont été réalisées avec un spectromètre SAFAS Spectrofluorometer FLX en utilisant le pyrène comme sonde fluorescente. Les spectres d'excitation ainsi que les spectres d'émission ont été mesurés pour des échantillons contenant une concentration fixée de la sonde ($6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) et des concentrations variables en copolymère ($10^{-7} \text{ M} < \text{Cp} < 10^{-4} \text{ M}$). Les solutions sont placées dans des cuves en quartz rectangulaires de 1 cm^2 et dégazée pendant 10 min avec de l'azote afin d'éliminer l'oxygène dissout dans l'eau. Pour les spectres d'excitation, les échantillons sont exposés aux longueurs d'ondes allant de 300 nm à 360 nm (par pas de 0,5 nm) et l'intensité est collectée (sur 0,1 seconde) à 371 nm. Dans le cas des spectres d'émission, les solutions sont excités à 334 nm et l'intensité est collectée entre 360 nm et 410 nm par pas de 0,5 nm (acquisition pendant 0,5 secondes).

B-2-4 Spectroscopie de masse MALDI-TOF.

La spectrométrie de masse MALDI-TOF a été réalisée sur un appareil Micromass TofSpec E équipé d'un laser azote opérant à 337 nm et pourvu d'un potentiel d'accélération

de 20 kV. Les spectres obtenus représentent une moyenne de 100 impacts laser. Les solutions de polymère (10 g.L^{-1}) sont préparées dans le THF. La solution de matrice (1,8-dithranol-9(10H)-anthracenone, dithranol) est également dissoute dans le THF. Les solutions de polymère ($2 \text{ }\mu\text{L}$) sont mélangées avec $20 \text{ }\mu\text{L}$ de solution de matrice et $2 \text{ }\mu\text{L}$ d'une solution de iodure de sodium (10 g.L^{-1} dans le méthanol) est ajoutés pour favoriser l'ionisation. La solution finale ($1 \text{ }\mu\text{L}$) est déposée sur le porte échantillon et les solvants sont évaporés à l'air libre à température ambiante.

B-6 Dichroïsme Circulaire.

L'analyse de la structure secondaire des blocs peptidiques a été effectuée par dichroïsme circulaire ultraviolet (CD-UV). Les spectres sont mesurés avec un dichrographe JOBIN-YVON CD6-Spec sur des solutions de $0,2 \text{ mg/ml}$, placées dans des cellules en quartz ayant un trajet optique de $0,1 \text{ mm}$. Les mesures sont effectuées à température ambiante, en fonction du pH de la solution. Le pH est déterminé à l'aide d'un pH-mètre Mettler Toledo MP120 équipé d'une électrode InLab 413 du même constructeur. Le domaine spectral est compris entre 190nm et 360 nm , le temps d'intégration pour chaque point est de 1 seconde et le pas de $0,5\text{nm}$. Le spectre CD final représente une moyenne d'au moins trois acquisitions. La concentration des solutions ainsi que le trajet optique des cellules ont été optimisés afin de limiter l'absorption très importante du bloc polystyrène dans cette gamme de longueur d'onde.

B-7 Techniques de microscopie.

B-7-1 Microscopie Electronique à Transmission.

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été obtenus sur un microscope JEOL JEM100S opérant à 100kV pour l'étude en solution et sur un microscope PHILIPS CM12 à 120kV pour l'étude en phase solide. Pour l'étude en solution, les échantillons sont préparés de la manière suivante : une goutte de solution ($20 \text{ }\mu\text{L}$) de concentration $0,1 \text{ mg/mL}$ est placée pendant 2 minutes sur une grille de microscopie électronique adaptée (400 mesh, grille en cuivre recouverte successivement de carbone et d'un film hydrophile de « Formvar » ; Electron Microscopy Sciences). Ensuite l'excès de solution est enlevé à l'aide de papier absorbant et immédiatement une goutte d'acétate d'uranyle en solution aqueuse est ajoutée sur la grille. ($20 \text{ }\mu\text{L}$ à 2 mg/ml). Puis rapidement, l'excès de solution sur la grille est une nouvelle fois éliminé à l'aide de papier absorbant et

une nouvelle goutte d'acétate d'uranyle est déposée sur la grille pendant 30 secondes. Finalement, la totalité de la solution est enlevée et la grille est laissée à l'air libre à température ambiante pour sécher. L'acétate d'uranyle se dépose autour des objets et apporte ainsi un contraste négatif. Pour l'étude en phase solide les échantillons ont été préparés par ultra-microtomie (ICS Strasbourg, Martin Brinkman) suivant trois étapes : une première taille de l'échantillon à la lame de rasoir, une coupe grossière au couteau de verre et enfin une coupe fine au couteau diamant. Pour réaliser les coupes nous avons utilisés un ultra-microtome EMFCS de LEICA à température ambiante. Les coupes ultra-fines (40 nm) sont récupérées sur un lit d'eau puis transférées sur une grille de microscopie. Elles sont ensuite séchées sur papier filtre et teinté au tétr oxyde de ruthénium. Celui-ci réagit plus rapidement sur les cycles benzéniques du polystyrène amorphe que ceux du PBLG cristallin et permet d'obtenir plus de contraste en MET pour les domaines PS. Enfin, un film conducteur de carbone est déposé sur la grille afin d'éviter l'accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'observation en MET.

B-7-2 Microscopie à Force Atomique.

Les images de microscopie à force atomique ont été obtenues sur un microscope NanoScope IIIa Multimode de DIGITAL INSTRUMENTS en mode contacts. L'originalité de la méthode de préparation des échantillons (ICS Strasbourg, Martin Brinkman) permet d'observer les structures organisées dans des films épais (>1mm). Cette méthode consiste à décaper puis à polir très finement la surface du film avec un appareil d'ultra-microtomie EMFCS de LEICA.

B-8 Analyses Enthalpique Différentielle et mécanique dynamique.

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle ont été obtenus avec un appareil de mesure de PERKIN ELMER DSC, sous courant continu d'azote et d'argon. Le calibrage a été réalisé à partir d'un échantillon d'indium ($T_m=156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_m=28,4 \text{ J/g}$). Les mesures ont été effectuées en imposant des variations continues de températures de 0°C à 180°C et une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les analyses mécanique dynamique ont quant à elles été réalisées sur un appareil de type PERKIN ELMER AMD 7 en mode compression (géométrie disque parallèle de diamètre 5 mm). Les mesures ont été effectuées entre 0°C et 180°C , avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et une fréquence de sollicitation mécanique de 1 Hz.

B-9 Diffusion de rayonnements.

B-9-1 Diffusion de la lumière.

Les mesures de diffusion de la lumière statiques et dynamiques ont été effectuées avec le goniomètre ALV5000 Laser de ALV. La source du rayonnement est un laser hélium-néon (35mW) dont la longueur d'onde est égale à 632,8 nm. Il est équipé d'un corrélateur ALV-5000/EPP Multiple Tau Digital possédant un temps d'échantillonnage initial de 125 ns. Les mesures ont été réalisées à 25°C grâce à un bain thermostaté. Avant chaque mesure, les solutions sont filtrées avec des filtres Millipore en acétate de cellulose de 0,45µm afin d'éliminer toutes impuretés et placées dans les cellules de diffusion de 1 cm de diamètre. La concentration en polymère après la filtration est déterminée par spectroscopie UV-visible.

B-9-1-1 Diffusion statique de la lumière.

L'intensité diffusée a été mesurée entre 50° et 140° par pas de 10°. Chaque mesure correspond à 3 accumulations de 5 secondes et chacune est répétée automatiquement si l'erreur entre les trois mesures est supérieure à 5%. Toutes les intensités diffusées ont été normalisées par le toluène, utilisé comme standard, et corrigées par l'intensité du solvant qui est soustraite du signal obtenu. Les diagrammes de Zimm sont tracés à l'aide du logiciel ALV/Static and Dynamic FIT and PLOT.

B-9-1-2 Diffusion dynamique de la lumière.

Les mesures ont été effectuées à différents angles ($50^\circ \leq \theta \leq 130^\circ$) et sur une période de 300 secondes par angle. Les fonctions de corrélation ont été traitées soit par la méthode CONTIN soit par la méthode des cumulants. Le programme utilisé pour faire ces traitements est le logiciel d'acquisition et de contrôle de ALV : ALV-5000E.

B-9-2 Diffusion des Rayons-X aux Petits Angles.

La diffusion des rayons X aux petits angles a été effectuées sur un appareil Nanostar SAXS System de BRUKER équipé d'une source de rayons X (Cu-K α =1,54Å) travaillant à 45 kV et 30 mA (CRPP, Marie-France Achard). Les intensités diffusées sont collectées sur un détecteur bidimensionnel Hightstar de SIEMENS. La distance entre l'échantillon et le détecteur peut être réglée à 23 cm ou 105 cm suivant le domaine de q que l'on veut explorer. La calibration angulaire pour chaque configuration est faite avec un échantillon de bécéate d'argent. Les profils SAXS sont corrigés en tenant compte de la transmission de

l'échantillon et du faisceau vide. Les films sont préparés par évaporation lente d'une solution de copolymère de concentration de 1% en masse. Les films sont ensuite placés sous vide dynamique pendant 4 jours afin d'éliminer les dernières traces de solvant. Aucun recuit n'est réalisé.

B-9-3 Diffusion des Neutrons aux Petits Angles.

Les expériences de SANS ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA) à Saclay sur le spectromètre PACE, avec la collaboration d'Annie Brûlet. Ce spectromètre est caractérisé par :

- Un sélecteur mécanique de longueur d'onde ($2\text{Å} < \lambda < 40\text{Å}$; $\Delta\lambda/\lambda=10\%$).
- La taille du faisceau de neutrons sur l'échantillon : $0,7*0,7\text{ cm}^2$.
- Un détecteur multicanal au BF_3 formé de 30 anneaux concentriques de 1 cm épaisseur ($3\text{ cm} < r < 30\text{ cm}$) qui peut être déplacé à une distance de l'échantillon variant entre 1 et 5 mètres.

Trois configurations différentes ont été utilisées de manière à obtenir une gamme de vecteur de diffusion q la plus large possible :

- Petits q : $\lambda=17\text{Å}$, distance=4,57m ; ($3,2.10^{-3}\text{ Å}^{-1} < q < 2,6.10^{-2}\text{ Å}^{-1}$) ; temps d'acquisition 3h.
- Moyens q : $\lambda=6\text{Å}$, distance=2,87m ; ($4,6.10^{-2}\text{ Å}^{-1} < q < 3,7.10^{-1}\text{ Å}^{-1}$) ; temps d'acquisition 20 min.
- grands q : $\lambda=5\text{Å}$, distance=1,07m ; ($1,4.10^{-2}\text{ Å}^{-1} < q < 1,2.10^{-1}\text{ Å}^{-1}$) ; temps d'acquisition 15 min.

Les échantillons sont placés dans des cellules de quartz (Hellma), de géométrie rectangulaire et d'épaisseur 1mm, 2mm ou 5mm. Les mesures sont réalisées à température ambiante (25°C). Après acquisition, les spectres ont été traités grâce au programme PAsidur (LLB) de façon à être normalisés et exprimés en unités absolues (cm^{-1}). Afin d'éliminer les termes de diffusion autres que celui de l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures de références pour chaque configuration :

- Mesure avec une cellule vide.
- Mesure avec une cellule remplie d'eau légère (H_2O).
- Mesure avec une cellule remplie de solvant (D_2O).
- Mesure de transmission de chaque échantillon.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif principal d'observer l'influence de l'architecture des copolymères à blocs sur les propriétés d'auto-assemblage en solution et en masse. Nous nous sommes pour cela intéressés à une classe spéciale de copolymère à blocs : les étoiles miktoarms. De part la présence d'un point de ramification unique entre les branches polymères de nature et/ou de composition chimique différentes, ce type d'étoile est, en effet, le modèle le plus simple des copolymères ramifiés. Une étude approfondie du comportement de ces étoiles pouvait ainsi permettre une meilleure compréhension du comportement de copolymères ramifiés plus complexe comme les copolymères greffés, les dendrimères ou bien encore les polymères hyperramifiés.

De manière à positionner notre étude dans le contexte scientifique, nous avons au cours du premier chapitre fait le bilan des travaux dédiés aux étoiles de type « miktoarm ». Nous avons tout d'abord répertorié les différentes voies de synthèse permettant d'élaborer les étoiles miktoarms. Nous avons pu constater que les méthodes de polymérisation ionique, notamment celles basées sur la désactivation de chaînes « actives » sur des agents de ramifications (voie convergente), sont majoritairement les plus employées pour synthétiser ces copolymères ramifiés. Il est apparu qu'une telle stratégie de synthèse est bien adaptée pour les polymères tels que le PS et les polydiènes, mais qu'elle est plus difficilement transposable au développement d'architectures ramifiées à base d'autres chaînes polymères. Nous avons également montré que l'application récente des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée à l'ingénierie macromoléculaire permet de développer de nouvelles étoiles miktoarms. La seconde partie de cette étude bibliographique était dédiée aux propriétés d'auto-assemblage en masse et en solution des étoiles miktoarms. En masse, l'analyse des études théoriques et expérimentales, nous a montré que le processus de microséparation de phase peut être très affecté par des facteurs tels l'architecture des étoiles et la rigidité des blocs. En solution, nous avons constaté l'absence de prédiction théorique sur la micellisation des étoiles miktoarms, et également le faible nombre d'études expérimentales dédiées à ses systèmes notamment en milieu aqueux. Finalement, cet état de l'art sur les étoiles miktoarms a confirmé le caractère innovant de nos travaux, en révélant l'absence d'étude sur des étoiles PS-*b*-(PAA)₂, PS-*b*-(PGA)₂ et PS-*b*-(PBLG)₂.

Afin d'élaborer des étoiles miktoarms innovantes nous avons employé, dans le deuxième chapitre, une méthode de synthèse originale et « versatile » récemment développée

Conclusion Générale

au laboratoire. Dans la première étape de cette approche, nous avons synthétisé par ATRP un bloc commun de polystyrène hautement fonctionnel. Lors de la seconde étape, la modification sélective d'une des extrémités du précurseur PS(Br) nous a permis de préparer des macroamorceurs de polystyrène fonctionnalisés par différentes fonctions réactives géminées, à savoir des fonctions bromo esters, des fonctions amines primaires et des fonctions hydroxyles primaires. Ces macroamorceurs PS(Br)₂, PS(NH₂)₂ et PS(OH)₂ ont été ensuite employés pour obtenir respectivement des étoiles miktoarms amphiphiles PS-*b*-(PAA)₂, PS-*b*-(PGA)₂ et PS-*b*-(PEO)₂ très bien définies. Cette démarche a également été appliquée pour obtenir des copolymères linéaires PS-*b*-PAA et PS-*b*-PGA de mêmes composition et masse molaire que les étoiles miktoarms.

Dans le troisième chapitre, la micellisation des copolymères amphiphiles PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1 ; 2} a été étudiée. Nous avons montré que des micelles sphériques étaient obtenues par auto-assemblage, lorsque les copolymères étaient dissout dans l'eau basique et ce quelles que soient la composition où l'architecture. Les mesures de CAC par spectroscopie de fluorescence ont, cependant, révélé une stabilité accrue des micelles de copolymères linéaires comparés aux micelles d'étoiles miktoarms ($CAC_{\text{linéaires}} < CAC_{\text{miktoarms}}$). L'étude de la structure interne de ces micelles par SLS et SANS a montré, également, que les paramètres structuraux R_c , Z et Ac étaient fortement influencés par l'architecture des copolymères ($R_{c\text{linéaires}} > R_{c\text{miktoarms}}$, $Z_{\text{linéaires}} > Z_{\text{miktoarms}}$, $Ac_{\text{linéaires}} < Ac_{\text{miktoarms}}$). Finalement, l'analyse des tailles de ces micelles sous l'effet de deux stimuli externes (pH et force ionique) a montré que les copolymères PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} et PS-*b*-(PGA)_{n=1 ; 2} réagissent différemment. Les premiers copolymères ont certes réagit à une modulation du pH, mais cette réaction a été annulée en présence de sel. A contrario, pour les copolymères à base de polypeptide, la dimension des micelles a pu être modulée par le pH quelle que soit la force ionique de la solution.

Le comportement en phase de trois systèmes de copolymères à blocs différents a été étudié dans le quatrième Chapitre.

Dans le système PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2} de type flexible-flexible, les premiers résultats obtenus nous ont permis tout d'abord de réévaluer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ entre le PS et le PAA à une valeur de 0,14. Ensuite, nous avons montré que les étoiles miktoarms PS-*b*-(PAA)₂ possédaient une force de ségrégation plus faible que les copolymères linéaires PS-*b*-PAA de même composition et masse molaire. Enfin, en analysant des mélanges binaires PS-*b*-(PAA)_{n=1 ; 2}+PS₆, il est apparu clairement que le pouvoir

Conclusion Générale

compatibilisant des étoiles miktoarms de type AB_2 vis-à-vis d'un homopolymère A était beaucoup plus faible que celui des copolymères diblocs linéaires équivalents.

Dans le deuxième système, nous avons observé et caractérisé, pour la première fois, les structures formées dans le fondu par les copolymères « déprotégés » de type rigide-flexible $PS-b-(PGA)_{n=1;2}$. Quelles que soient la composition et l'architecture, nous avons observé pour tous les copolymères une morphologie hiérarchisée à deux niveaux d'organisation : la structure « hexagonale dans lamellaire » (HL). Ces résultats indiquent le rôle majeur joué par les interactions attractives entre les segments rigide de PGA lors de la microséparation de phase, et minimise ainsi l'effet de la fraction volumique des blocs et du point de ramification des étoiles miktoarms.

Finalement dans le troisième système $PS-b-(PBLG)_{n=1;2}$, nous avons démontré que ces copolymères formaient une superstructure hiérarchisée de type TGB possédant trois échelles d'organisation. A l'échelle locale, les interactions attractives entre les bâtonnets de PBLG induisent la formation d'une structure hexagonale. A une échelle intermédiaire, l'incompatibilité chimique entre les blocs PS et PBLG provoque la microséparation de phase qui conduit à la formation d'une phases HL alternant successivement des couches de PS et de PBLG. Finalement, à une échelle supérieure, sous l'action de la chiralité des segments PBLG, des domaines finis de phase HL vont se torsader suivant un axe de rotation parallèle aux couches de PS et PBLG, pour former la superstructure hélicoïdale de type TGB.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, du point de vue de la synthèse, il serait intéressant de changer le bloc hydrophobe de polystyrène, par un bloc hydrophobe plus « mou » (de faible tg, comme le poly (acrylate de n-butyle) par exemple) de manière à obtenir, notamment en solution, des objets non figés capables d'évoluer en fonction de la concentration, du pH et de la force ionique. On pourrait également envisager de remplacer ce bloc hydrophobe par un bloc hydrophile, ce qui nous donnerait accès à des étoiles miktoarms double hydrophiles. La méthode de synthèse développée dans ce travail, pourrait également nous permettre d'élaborer facilement des étoiles AB_2 avec des branches B différentes du PAA, PEO et PGA. Enfin, il serait intéressant de pouvoir augmenter la fonctionnalité des étoiles, de manière à pouvoir observer l'effet du nombre de branches sur le comportement en solution et en masse.

