HAL
open science

Synthèse et étude des propriétés physicochimiques de copolymères à blocs PS-b-PI et PS-b-PVME linéaires et cycliques

Christelle Lefebvre

To cite this version:

Christelle Lefebvre. Synthèse et étude des propriétés physicochimiques de copolymères à blocs PS-b-PI et PS-b-PVME linéaires et cycliques. Chimie. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT : . tel-00371072

HAL Id: tel-00371072

https://theses.hal.science/tel-00371072v1

Submitted on 26 Mar 2009

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

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

N° d'ordre : 3350

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Christelle Lefebvre**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **POLYMERES**

****

Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques de copolymères à blocs PS-b-PI et PS-b-PVME linéaires et cycliques

****

Soutenue le : 20/02/07

Après avis de :

M. HEMERY Patrick	Professeur Université Paris VI	Rapporteur
M. LUTZ Pierre	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. BRISSON Alain	Professeur Université Bordeaux I	Président
M. HEMERY Patrick	Professeur Université Paris VI	Rapporteur
M. LUTZ Pierre	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
M. EISENBERG Adi	Professeur, McGill University	Examinateur
M. PUTAUX Jean-Luc	Chargé de Recherche CNRS	Examinateur
M. BORSALI Redouane	Directeur de Recherches CNRS	Examinateur
M. DEFFIEUX Alain	Directeur de Recherches CNRS	Examinateur
M. SCHAPPACHER Michel	Ingénieur de Recherche CNRS	Invité

- 2007 -

INTRODUCTION GENERALE **9**

Chapitre 1- Étude bibliographique

I. SYNTHÈSE DE MACROCYCLES **15**

I. 1. Cyclisation non contrôlée, à partir de l'équilibre linéaires/cycles **15**

I. 1. 1. Cyclisation par réaction de rétro-scission *15*

I. 1. 2. Obtention de macrocycles par la méthode d'expansion de cycles *17*

I. 1. 3. Cyclisation par condensation à l'interface *18*

I. 2. Cyclisation contrôlée **19**

I. 2. 1. Conditions de haute dilution *19*

I. 2. 2. Réaction de cyclisation bimoléculaire *20*

I. 2. 2. a. Cyclisation bimoléculaire d'homopolymères 22

I. 2. 2. b. Cas particuliers des poly(éthylène glycol)s 25

I. 2. 2. c. Cyclisation bimoléculaire de copolymères 26

I. 2. 3. Réaction de cyclisation unimoléculaire *28*

I. 2. 3. a. Cyclisation unimoléculaire d'homopolymères 28

I. 2. 3. b. Cyclisation unimoléculaire de copolymères 33

I. 2. 4. Obtention de cycles à partir de systèmes pré-cyclisés *35*

I. 2. 5. Autres architectures cycliques *37*

II. MISE EN ÉVIDENCE DE LA TOPOLOGIE CYCLIQUE **40**

II. 1. La résonance magnétique nucléaire (RMN) **40**

II. 2. La diffusion de rayonnements : la diffusion de neutrons aux petits angles et la diffusion de lumière **41**

II. 3. La viscosimétrie **43**

II. 4. La chromatographie d'exclusion stérique **47**

III. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES SPÉCIFIQUES DES CYCLES **50**

III. 1. La température de transition vitreuse **50**

III. 2. Étude rhéologique **52**

III. 3 Étude en solution des copolymères diblocs cycliques **53**

III. 3. 1. Rappels théoriques *53*

III. 3. 2. Études expérimentales sur les copolymères cycliques en solution *57*

III. 3. 3. Effet de l'ajout d'homopolymère aux solutions de macrocycles *63*

III. 4. Nano-organisation des films de copolymères diblocs cycliques **64**

III. 4. 1. Généralités sur les copolymères linéaires type flexible-flexible *64*

III. 4. 2. Études théoriques : copolymères cycliques type flexible-flexible *68*

III. 4. 3. Études expérimentales : nano-organisation de films de copolymères diblocs cycliques *70*

Chapitre 2- Synthèse

I. TECHNIQUES DE POLYMÉRISATION VIVANTES/CONTRÔLÉES **78**

I. 1. Polymérisation par voie anionique **79**

I. 2. Polymérisation par voie cationique **80**

II. SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES PS-*B*-PI LINÉAIRES *A,Ω*-HÉTÉRODIFONCTIONNELS ET CYCLIQUES **83**

II. 1. Synthèse en deux étapes des copolymères PS-*b*-PI *α,ω*-hétérodifonctionnels linéaires **83**

II. 1. 1. Synthèse du bloc polystyrène α-fonctionnel par polymérisation anionique vivante *83*

II. 1. 2. Synthèse d'un bloc poly(isoprène) α-diéthyl acétal par polymérisation anionique vivante *86*

II. 3. Formation des copolymères PS-*b*-PI *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal par couplage des deux blocs *α*-fonctionnels **87**

II. 4. Méthodes de cyclisation **90**

II. 4. 1. Essais d'introduction de la fonction dihydroxyméthyl *91*

II. 4. 2. Essai d'introduction de la fonction diéthyl acétal *93*

III. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES PS-*B*-PVME **95**

III. 1. Synthèse de copolymères PS-*b*-PVME : état de l'art **96**

III. 2. Synthèse de copolymères PS-*b*-PVME **98**

III. 2. 1. Synthèse du bloc PS α-diéthyl acétal *99*

III. 2. 2. Synthèse du bloc PVME à partir de la fonction diéthyl acétal du bloc PS *100*

III. 2. 3. Synthèse d'un oligomère PS fonctionnalisé et formation du précurseur linéaire final *104*

III. 2. 4. Cyclisation unimoléculaire *107*

III. 2. 5. Températures de transition vitreuse *112*

Chapitre 3- Auto-assemblage en solution des copolymères linéaires et cycliques

I. COPOLYMÈRES PS-*B*-PI LINÉAIRES ET CYCLIQUES 116

I. 1. Organisation des copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques en solvants sélectifs : étude à température ambiante 117

I. 1. 1. Étude par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) *117*

I. 1. 1. a. Cas des PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) linéaire et cyclique 117

I. 1. 1. b. Cas du PS_{290}-*b*-PI_{110} (ϕ_{PS} = 0,78) linéaire et cyclique dans le DMF (sélectif du PS) 130

I. 1. 1. c. Cas des copolymères tétrablocs PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (ϕ_{PS} = 0,63) linéaire et cyclique 131

I. 1. 2. Étude par Diffusion Statique de la Lumière (SLS) *134*

I. 1. 3. Étude des morphologies obtenues en solution par microscopie à force atomique (AFM) *136*

I. 2. Gonflement des micelles à température ambiante : étude par DLS 139

I. 2. 1. Recherche de solvants sélectifs du PS miscibles avec l'heptane *139*

I. 2. 2. Gonflement des micelles dans des mélanges heptane/DMF et heptane/DMA *139*

I. 2. 2. a. Ajout d'une faible quantité de DMF à l'heptane et inversement 140

I. 2. 2. b. Mélanges 95% heptane-5% DMA et 95% DMA-5% heptane 141

I. 3. Effet de température : phénomène de micellisation « anormale » 142

I. 3. 1. Comportement en température dans les différents solvants : étude par diffusion dynamique de la lumière (DLS) *143*

I. 3. 1. a. Étude en température de solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) (L) et (C) dans le DMF 143

I. 3. 1. b. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane (sélectif du bloc PI) 144

I. 3. 1. c. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le décane (sélectif du bloc PI) 151

I. 3. 1. d. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans un mélange de deux solvants sélectifs, l'un du PI, l'autre du PS 153

I. 3. 1. e. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans l'heptane 155

I. 3. 1. f. Étude en température du PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) (ϕ_{PS} = 0,78) dans l'heptane..... 156

I. 3. 1. g. Étude en température sur les PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) (ϕ_{PS} = 0,63) dans l'heptane 157

I. 3. 1. h. Étude en température sur des solutions de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) (ϕ_{PS} = 0,63) dans le DMF 161

I. 3. 2. Résultats complémentaires en DLS 161

I. 3. 3. Étude par SAXS : effet de température sur le PS_{166}-b-PI_{278} (L) dans l'heptane et le décane 166

II. COPOLYMÈRES PS-*B*-PVME LINÉAIRES ET CYCLIQUES 175

II. 1. Rappels sur le PVME et les mélanges PS/PVME en solution 175

II. 2. Formation et morphologies des micelles 176

II. 2. 1. Méthodes de préparation 176

II. 2. 2. Auto-assemblages en solution dans des alcools : étude par DLS à température ambiante 177

II. 2. 2. a. Essais préliminaires dans le THF et dans les mélanges MeOH/THF 178

II. 2. 2. b. Solutions dans les alcools 180

II. 2. 3. Étude par microscopie des auto-assemblages en solution dans des alcools : AFM 186

II. 2. 3. a. PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) dans le méthanol 186

II. 2. 3. b. PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) et (C) dans le méthanol 187

II. 2. 3. c. PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) dans EtOH 190

II. 2. 4. Effet de température sur les solutions de PS-b-PVME (L) et (C) dans EtOH et MeOH 192

II. 3. Solutions aqueuses de copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) 195

II. 3. 1. Essais de solubilisation dans l'eau 195

II. 3. 2. Solubilisation par la méthode des co-solvants dans l'eau à 5 °C : Étude par DLS 198

II. 3. 3. Étude des morphologies des micelles en solution aqueuse par microscopie à force atomique (AFM) et MET 202

II. 3. 3. a. Étude par AFM 202

II. 3. 3. b. Étude par MET 204

II. 3. 4. Effet de température sur les solutions aqueuses 219

II. 3. 4. a. Cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau 219

II. 3. 4. b. Cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) dans l'eau 222

CONCLUSIONS 224

Chapitre 4- Auto-assemblage en masse des copolymères linéaires et cycliques

I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 227

I. 1. Préparation des films de copolymères 227

I. 2. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) 229

II. COPOLYMÈRES PS-*B*-PI (L) ET (C) 230

II. 1. Cas du copolymère PS_{166}-b-PI_{278} (L) 230

II. 1. 1. Films de PS_{166}-b-PI_{278} (L) (ϕ_{PS} = 0,44) avant recuit 231

II. 1. 2. Films de PS_{166}-b-PI_{278} (L) après recuit 233

II. 2. Cas du tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) (ϕ_{PS} = 0,63) 236

II. 2. 1. Films de tétrabloc PS_{130}-b-PI_{110}-b-PS_{160}-b-PI_{107} (L) avant recuit 236

II. 2. 2. Films de tétrabloc PS_{130}-b-PI_{110}-b-PS_{160}-b-PI_{107} (L) après recuit 239

II. 3. Cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} et du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} cycliques 242

II. 3. 1. Cas du PS_{130}-b-PI_{110}-b-PS_{160}-b-PI_{107} (ϕ_{PS} = 0,63) cyclique 242

II. 3. 2. Cas du PS_{166}-b-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) cyclique 243

III. COPOLYMÈRES PS-*B*-PVME (L) ET (C) 245

III. 1. Généralités sur les copolymères PS-*b*-PVME (L) 245

III. 2. Copolymères PS-*b*-PVME (L) 246

III. 3. Copolymères PS-*b*-PVME (C) 251

CONCLUSIONS 253

Chapitre 5- Matériels et méthodes

I. SYNTHÈSE 261

I. 1. Synthèse du bloc polystyrène *α*-dihydroxyméthyl des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME : polymérisation anionique vivante 261

I. 1. 1. Préparation de l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane 261

I. 1. 2. Préparation de l'amorceur lithié et polymérisation *262*

I. 1. 3. Purification des réactifs et solvants *262*

I. 1. 4. Mode opératoire *262*

I. 2. Synthèse du bloc polystyrène *α*-diéthyl acétal des copolymères PS-*b*-PVME : polymérisation anionique vivante **263**

I. 3. Synthèse du bloc poly(isoprène) *α*-diéthyl acétal des copolymères PS-*b*-PI : Polymérisation anionique vivante **264**

I. 4. Synthèse du bloc poly(vinyl méthyl éther) *ω*-diméthyl acétal des copolymères PS-*b*-PVME : Polymérisation cationique vivante **264**

I. 5. Cyclisation **265**

II. CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES **266**

II. 1. Spectroscopie RMN **266**

II. 2. Chromatographie d'exclusion stérique CES **266**

II. 3. Microscopie à Force Atomique (AFM) **266**

II. 4. Diffusion de rayonnements **267**

II. 4. 1. Diffusion de la lumière *270*

II. 4. 1. a. La diffusion statique de la lumière-Théorie 270

II. 4. 1. b. La diffusion dynamique de la lumière-Théorie 272

II. 4. 1. c. Mesures 275

II. 4. 2. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) *275*

II. 5. La microscopie électronique en transmission (MET) **278**

II. 5. 1. Principe *278*

II. 5. 2. Observation des polymères *279*

II. 5. 3. Appareillage *279*

II. 5. 4. La cryo-microscopie électronique *279*

II. 5. 5. La cryo-coloration négative *280*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES **281**

LISTE DES ABREVIATIONS

A_2 : second coefficient du Viriel
Ac : surface par chaîne
AFM : microscopie à force atomique
BCC: cubique centré
(C) : copolymère cyclique
CAC : concentration d'agrégation critique
CES : chromatographie d'exclusion stérique
CMC : concentration micellaire critique
CMT : température critique de micellisation
DBP : dibutylphthalate
DLS : diffusion dynamique de la lumière
DMA : diméthyle acétamide
DMF : diméthyle formamide
DMP : diméthylphthalate
DP : degré de polymérisation
DPE : 1,1-diphényle éthylène
DSC : analyse enthalpique différentielle
Ip : indice de polymolécularité
L (ou e) : épaisseur de la couronne
(L) : copolymère linéaire
LCST : température critique de séparation basse
MET : microscopie électronique en transmission
$M_{micelle}$: masse malaire des micelles
Mn : masse molaire moyenne en nombre
Mp : masse molaire au pic
Mw : masse molaire moyenne en masse
P2VP : poly(2-vinyl pyridine)
PAA : poly(acide acrylique)
PB : polybutadiène
PBLG : poly(L-glutamate de γ-benzyle)
PDMS : poly(diméthyl siloxane)
PE : polyéthylène
PI : polyisoprène
PMDETA : (N,N,N',N'',N''-pentaméthyldiéthylènetriamine)
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
POE : poly(oxyde d'éthylène)
PS : polystyrène
PTHF : poly(tetrahydrofurane)
PVME : poly(méthyl vinyl éther)
R : rayon global
Rc : rayon du coeur
Rg : rayon de giration
R_H : le rayon hydrodynamique
RI : réfractomètre différentiel
RMN ^{1}H : résonance magnétique nucléaire du proton
ROMP : polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

RPA : Random Phase Approximation
SANS : diffusion des neutrons aux petits angles
SAXS : diffusion des rayons X aux petits angles
SBVE : (m,p-vinylbenzyloxy)-4-butyl vinyl éther
SCFT : théorie générale des champs auto-cohérents
SEVE : (m,p-vinylbenzyloxy)-4-éthyl vinyl éther
SLS : diffusion statique de la lumière
THF : tétrahydrofurane
TOD : température ordre-désordre
USAXS : diffusion des rayons-X aux très petits angles
UV : ultraviolet
Z : nombre d'agrégation

INTRODUCTION GENERALE

Un grand nombre de systèmes vivants se composent de petites unités de base assemblées en architectures complexes grâce à un processus d'auto-assemblage. Une meilleure connaissance de ces systèmes a donné envie aux chercheurs de tenter de reproduire ces superstructures complexes et organisées. Il est cependant impossible de les synthétiser directement. Il existe néanmoins deux stratégies permettant l'obtention de (nano)matériaux. La première consiste à façonner par le biais de moyens chimiques, mécaniques, optiques (ou autres) un matériau préexistant de manière à obtenir les propriétés visées. Il s'agit de la méthode « top-down ». La seconde approche dite « bottom-up » consiste à assembler chimiquement ou physiquement des unités de base atomiques, moléculaires ou macromoléculaires. Cette méthode nécessite peu d'étapes, et est généralement réversible contrairement à l'approche « top-down ». Le défi relève donc de la synthèse de molécules ou de macromolécules ayant la capacité de s'auto-assembler pour former des édifices complexes, aux propriétés ajustables de l'échelle nanométrique à l'échelle du centimètre.

Les copolymères à blocs sont des macromolécules parfaitement adaptées pour répondre à cet enjeu, grâce à leur faculté de s'auto-assembler en une grande variété de morphologies, tant en solution qu'en masse. De plus, de nombreux paramètres influencent les morphologies obtenues lors de ces auto-assemblages. On peut citer la nature chimique, la fraction volumique de chaque bloc, le degré de polymérisation total, la concentration, la température ou encore l'architecture de la macromolécule. En ce qui concerne ce dernier paramètre, la majorité des études portent sur des systèmes linéaires et flexibles. Mais durant ces dernières années, les travaux portant sur de nouveaux polymères à architecture semi-flexible voire rigide et à structure contrôlées se sont multipliés. Grâce au développement notamment des techniques de polymérisation « vivantes/contrôlées », des copolymères à blocs en forme d'étoiles, des copolymères greffés, des copolymères cycliques, des dendrimères, des copolymères hyperramifiés et autres architectures complexes ont pu être synthétisés. Les comportements en solution et en masse de ces différents systèmes ont été étudiés. Il apparaît que l'auto-assemblage de ces macromolécules fournit un éventail de matériaux aux propriétés variées, dans des domaines qui le sont tout autant. Leur intérêt s'étend de leurs propriétés mécaniques spécifiques à la possibilité de les utiliser comme vecteurs de principes actifs.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'architecture cyclique sur les propriétés de copolymères diblocs en solution et en masse. Des méthodes de synthèse préalablement mises au point au laboratoire ont été utilisées afin de préparer deux systèmes de copolymères diblocs cycliques différents, ainsi que leurs précurseurs linéaires.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art sur les polymères et copolymères à blocs cycliques. La synthèse des copolymères choisis sera décrite dans le second chapitre, qui détaillera les moyens mis en œuvre ainsi que les techniques de polymérisation. Chaque copolymère possède un bloc polystyrène obtenu par polymérisation anionique vivante et dont on a fait varier le degré de polymérisation pour chaque copolymère. L'un des copolymères contient comme second bloc du poly(isoprène) lui aussi préparé par polymérisation anionique. L'intérêt est alors d'étudier les conséquences de la cyclisation sur les propriétés physico-chimiques d'un copolymère « modèle », largement étudié sous sa forme linéaire. Le second copolymère contient un bloc à base de poly(vinyl méthyl éther) ou PVME, hydrophile et présentant une LCST (Lower Critical Solution Temperature) dans l'eau.

La troisième partie de ce mémoire sera consacrée à l'objectif même de ces trois années de thèse, c'est-à-dire l'étude du comportement en solution et en masse de ces copolymères cycliques. Pour déterminer l'effet de l'architecture cyclique, une étude comparative sera menée sur les copolymères diblocs linéaires, précurseurs des cycles, présentant la même masse molaire et la même composition. Les techniques employées pour mener à bien ce projet sont complémentaires et variées : diffusion de rayonnements (lumière, rayons X) et imagerie (cryo-MET, AFM).

Le dernier chapitre regroupera les modes opératoires de la synthèse des copolymères. Les techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations chimiques et physico-chimiques de nos échantillons seront également décrites.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBILOGRAPHIQUE

La synthèse de macromolécules d'architecture cyclique, ainsi que l'étude de leurs propriétés physico-chimiques ont fait l'objet de nombreux travaux, tant expérimentaux que théoriques, au cours de ces cinquante dernières années.

Deux raisons peuvent expliquer un tel engouement pour ces architectures particulières. On peut citer d'une part une volonté d' « imiter » la nature, depuis que des substances naturelles macrocycliques y ont été découvertes (ADN cyclique[1] par exemple, mais aussi l'antibiotique Valinomycine). D'autre part, les premiers calculs théoriques sur l'effet de la cyclisation de chaînes polymères ont fait état de propriétés physico-chimiques très différentes de leurs équivalents linéaires, tant à l'état solide qu'en solution.

Les méthodes d'obtention des macrocycles ont considérablement évolué depuis les premières synthèses réalisées. La première voie explorée a découlé de la mise en évidence, par Carothers[2] dans les années 30, de l'existence d'un équilibre entre chaînes linéaires et cycliques lors de différents types de réactions de polymérisation. Des oligomères cycliques de polydiméthylsiloxanes[3], de polyacétals[4], de polyesters[5], de polyéthers[6, 7] ont alors été préparés, des étapes de purification étant nécessaires pour séparer les chaînes cycliques des chaînes linéaires : les rendements sont généralement faibles et le contrôle préalable des dimensions des chaînes cycliques n'est pas possible.

Dès 1953, les cyclodextrines (α, β, γ), oligosaccharides composés de 6 à 8 unités de D-glucopyranoside et obtenus par dégradation de l'amidon, sont utilisées pour la formulation de médicaments. Mais il faudra attendre les années 80 et le développement des techniques de polymérisations « vivantes » pour s'orienter vers l'obtention de macrocycles, de polystyrène tout d'abord, présentant des paramètres structuraux contrôlés. Leur synthèse fait alors appel à une réaction de couplage des fonctions terminales α et ω d'un polymère linéaire de masse molaire préalablement définie et de faible indice de polymolécularité. Cette réaction s'effectue dans des conditions de haute dilution afin de favoriser les réactions intramoléculaires aux dépens des couplages intermoléculaires.

L'absence de bouts de chaîne et les contraintes topologiques internes aux macrocycles ainsi synthétisés sont à l'origine d'une palette de caractéristiques moléculaires et de propriétés physiques qui se démarquent de manière significative de leurs homologues linéaires. Ainsi, les

polymères cycliques ont un volume et un rayon hydrodynamiques inférieurs à celui du précurseur linéaire correspondant, et présentent de même une viscosité moindre. Tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, nombre de questions restent encore en suspens, concernant les caractères spécifiques des polymères et copolymères cycliques.

La première partie de ce chapitre présentera les deux différentes voies de synthèse des polymères cycliques alors que la deuxième s'attachera à leurs propriétés physico-chimiques, en séparant les techniques de caractérisation de la topologie cyclique, de celles permettant l'étude des propriétés spécifiques des copolymères cycliques.

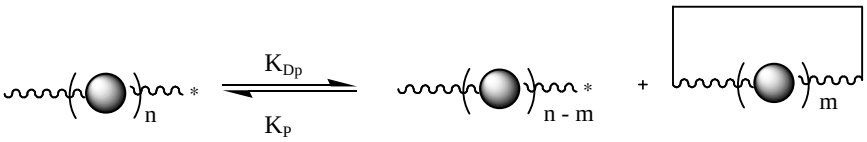
I. Synthèse de macrocycles

I. 1. Cyclisation non contrôlée, à partir de l'équilibre linéaires/cycles

La première voie d'accès à un polymère cyclique consiste à utiliser l'équilibre thermodynamique entre chaînes linéaires et cycliques. Ce processus est présent dans différents types de réactions de polymérisation : polycondensation, polymérisation par ouverture de cycles de monomères hétérocycliques (lactones, lactides, éthers cycliques, solixanes), polymérisations par ouverture de cycles de cyclo-oléfines ou encore de dépolymérisation de polymères présentant des fonctions réactives dans leur chaîne principale, hétéroatomes, doubles liaisons (polydiènes). Il s'agit d'un processus de cyclisation sous contrôle cinétique ou thermodynamique, les oligomères cycliques étant obtenus principalement par réaction de rétro-scission, ou par cyclisation en cours de polymérisation ou encore par réaction de polycondensation. Il est dans ce cas impossible de contrôler a priori la taille des cycles formés.

I. 1. 1. Cyclisation par réaction de rétro-scission

Dans le cas d'une réaction de rétro-scission, le centre actif terminal de la chaîne en propagation attaque un groupement fonctionnel de sa propre chaîne. Cette réaction conduit ainsi à la formation d'un polymère linéaire de degré de polymérisation plus faible et d'un oligomère cyclique. Elle peut aussi se produire lors de réarrangement des chaînes linéaires, en présence d'un catalyseur approprié.



Chaque réaction élémentaire de cet équilibre de propagation/dépropagation se caractérise par une constante de vitesse qui lui est propre. De plus, pour un système considéré, l'attaque par le centre actif terminal peut se faire à différents niveaux de la chaîne, selon l'emplacement et le nombre de fonctions réactives de la chaîne. Ces réactions élémentaires ont toutes une constante de vitesse spécifique. Le processus de rétro-scission, unimoléculaire, est en compétition avec la réaction inverse, bimoléculaire, d'ouverture de cycle. Ces deux processus ont eux-mêmes des constantes de vitesse caractéristiques. Les réactions intermoléculaires sont, bien entendu, elles aussi possibles mais n'affectent pas l'équilibre entre linéaires et cycles. Lorsque l'équilibre entre chaînes linéaires et chaînes cycliques de

différentes tailles est atteint, sous le contrôle des cinétiques de chaque réaction, le système est à l'équilibre thermodynamique. En considérant une distribution de Flory des chaînes linéaires et une statistique gaussienne, pour un système idéal, la concentration en chaînes polymères cycliques de degré de polymérisation x est proportionnelle à $x^{-5/2}$. Sauf rares exceptions, les $\overline{DP}$ des cycles obtenus sont faibles, allant des dimères à un $\overline{DP}$ de 20.

L'espèce active a trois sites d'attaque possible : le monomère, les fonctions réactives présentes dans sa propre chaîne et celles des autres chaînes polymères. Lorsque la réaction est intramoléculaire, il y a formation de macrocycles. C'est notamment le cas lors de la polymérisation cationique d'éthers cycliques, d'acétals, d'esters, d'amides siloxanes. Les différentes réactions sont en compétition et la contribution de chaque site possible dépend de sa réactivité et de sa concentration. La propagation en chaînes linéaires peut être plus ou moins rapide en comparaison avec la réaction de cyclisation selon la taille du monomère et la tension de cycle. Si la constante de vitesse de propagation est supérieure à celle de la réaction de rétro-scission, le monomère est converti sous contrôle cinétique en un polymère linéaire pur. C'est seulement si des espèces actives sont encore présentes dans le milieu en fin de réaction que des oligomères cycliques sont lentement formés. L'équilibre thermodynamique est atteint après un temps très long. Au contraire, lorsque les constantes de vitesse des réactions de rétro-scission et de propagation sont équivalentes, les linéaires et les macrocycles sont formés concomitamment, l'équilibre thermodynamique étant directement atteint. Les cycles présentant les tensions de cycles les plus faibles sont présents en plus grande quantité dans le système.

Dans le cas des polymérisations anioniques et cationiques de monomères hétérocycliques, les exemples de la formation concurrente de ces oligomères cycliques ne manquent pas. Ces réactions secondaires de rétro-scission sont par exemple présentes lors de la polymérisation anionique des cyclosiloxanes[8,9], ou encore lors de la polymérisation alkylidénique par ouverture de cyclo-oléfines[10].

Le cas des PDMS [8,9,11] cycliques a été largement étudié. Au cours de la polymérisation anionique des siloxanes, les réactivités très proches des liaisons Si-O du monomère et du polymère expliquent les réactions de rétro-scission qui accompagnent la propagation. Il peut aussi y avoir attaque des fonctions présentes dans la chaîne polymère par les centres actifs et formation d'oligomères cycliques. Lors de la polymérisation cationique de ce monomère, deux mécanismes différents peuvent se produire : la réaction de rétro-scission décrite ci-dessus et une réaction de condensation entre les bouts de chaîne conduisant à des composés cycliques. En fin de réaction, des cycles de tailles différentes coexistent, et une chromatographie

d'exclusion stérique préparative est nécessaire pour séparer les différentes familles d'oligomères. Après fractionnement, les indices de polymolécularité des familles sont étroits, et les masses molaires atteignent 4000 à 50000 g/mol. Notons que même dans les PDMS commerciaux, on trouve toujours des oligomères cycliques[11] en faible proportion. Si l'on chauffe ces polymères à 140 °C en présence d'une base, un nouvel équilibre entre cycles et linéaires est rapidement atteint et, selon les conditions de concentration, la proportion des oligomères cycliques peut être augmentée.

La formation de composés cycliques peut aussi avoir lieu lors de polymérisation par métathèse, comme c'est le cas lors de la polymérisation des cyclo-oléfines. Le mécanisme est assez mal connu. La réaction de rétro-scission se déroule en présence de catalyseurs très actifs capables de rompre à la fois des doubles liaisons cycliques et acycliques. Cette réaction peut aussi être observée lors de la polymérisation de cyclo-oléfines ayant une forte tension de cycle comme le norbornène[10]. La formation d'oligomère cyclique est favorisée à de faibles concentrations en monomère. Outre l'équilibre existant entre macromolécules linéaires et cycliques, des macrocycles peuvent aussi être obtenus par expansion de cycles lors de la polymérisation par métathèse des cyclo-oléfines. Les équilibres entre chaînes linéaires et cycliques génèrent des macrocycles de taille petite ou moyenne, présentant une distribution des masses molaires large, et qui doivent de plus être purifiés pour les séparer des polymères linéaires. La technique d'expansion de cycles combine, elle, plusieurs étapes qui permettent d'obtenir des macrocycles de $\overline{DP}$ plus élevés.

I. 1. 2. Obtention de macrocycles par la méthode d'expansion de cycles

Cette technique consiste à insérer un monomère dans un précurseur cyclique réactif. Peu de travaux y font référence. Elle requiert une absence totale de réactions de transfert ou autres réactions secondaires, en cours de polymérisation. L'exemple le plus probant d'une telle approche est l'expansion de cycle d'un complexe carbène ruthénium par polymérisation par ouverture de cycle.[12-14] L'oléfine cyclique se coordine avec le ruthénium avant insertion dans le carbène cyclique dont la taille augmente alors d'une unité monomère. Dans un premier temps, le macrocycle grandit rapidement grâce à la grande réactivité du monomère : des cycles de polyalkénamères de forte masse molaire sont formés. Une liaison métal-carbene ferme le cycle. À fort taux de conversion du monomère, des réactions de rétro-scission intramoléculaires se produisent et deviennent majoritaires. Cela entraîne l'ouverture des macrocycles formés dans le premier temps et l'obtention de cycles de plus faible $\overline{DP}$, contenant seulement des liaisons carbone-carbone. La réaction inverse, bimoléculaire,

correspondant à l'étape de propagation, conduit à la fusion des cycles. Cela a pour effet d'augmenter la masse molaire des macrocycles synthétisés, qui présentent un indice de polymolécularité proche de 2. Si le système contient des alcènes linéaires, des chaînes linéaires sont formées.

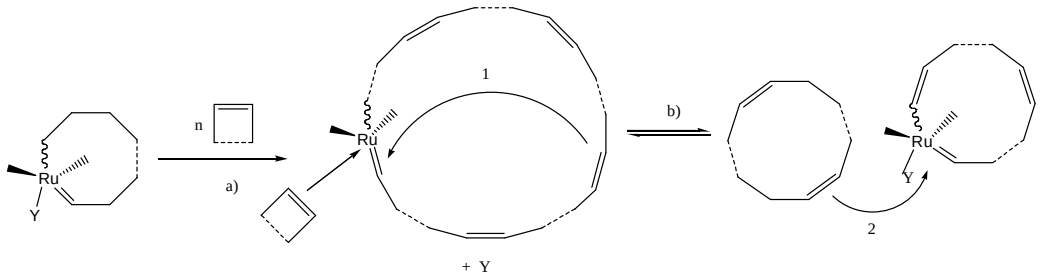


Schéma 1 : Expansion de cycle lors de la polymérisation par ouverture de cycle de cyclo-oléfines.

Wasserman et al.[15] ont décrit la formation de monocycles de plus de 120 atomes lors de la polymérisation par métathèse du cyclo-octène en présence d'un système catalytique $WCl_6/EtOH/AlEtCl_2$.

I. 1. 3. Cyclisation par condensation à l'interface

Dans le cas des polycarbonates, l'obtention d'oligomères cycliques a été réalisée par condensation à l'interface de manière à avoir la concentration en bout de chaînes la plus faible possible. Cela permet d'obtenir des pourcentages en cycles élevés. Avec cette technique, les réactions intramoléculaires sont favorisées par rapport aux réactions intermoléculaires. Les réactifs antagonistes sont en concentration élevée dans le milieu mais la concentration en espèces actives est faible à l'interface. Par exemple, des polycarbonates cycliques de masse 70000 g/mol[16] ont été synthétisés en système diphasique : une phase organique de dichloroformate de bisphénol A dans le dichlorométhane, et une phase aqueuse constituée d'une amine et de NaOH. Des polycarbonates cycliques de $\overline{DP}$ de 1 à 20 ont aussi été préparés par Brunelle et al.[17] Le chauffage de ces oligomères cycliques conduit à la formation de polycarbonates linéaires de fortes masses permettant ainsi d'éviter les problèmes d'augmentation de la viscosité observés lors de la polymérisation classique de tels composés.

Ces méthodes de synthèse ont permis d'obtenir des cycles dans le cas des systèmes présentant de tels équilibres chaînes linéaires/cycliques. Elles posent cependant le problème des mélanges des deux architectures à séparer par chromatographie d'exclusion stérique préparative. Les degrés de polymérisation des cycles ainsi obtenus sont souvent faibles ou de

valeur moyenne, et ne peuvent pas être contrôlés à l'avance. Leur indice de polymolécularité reste élevé et le rendement en cycles diminue avec l'augmentation de la masse molaire. Ces méthodes sont donc limitées et présentent surtout un intérêt au niveau de la facilité de préparation de cycles utiles pour l'exploration de certaines des propriétés caractéristiques des polymères cycliques.

Pour aller plus avant, il a fallu mettre au point des techniques spécifiques de synthèse de polymères cycliques de dimensions contrôlées, ce que nous allons exposer maintenant.

I. 2. Cyclisation contrôlée

Un macrocycle de dimension contrôlée est le résultat de la réaction de couplage des deux extrémités d'un polymère linéaire téléchélique de dimensions précises. Deux voies peuvent être envisagées. La première consiste à faire réagir les extrémités de chaîne d'un polymère α, ω-difonctionnel de masse molaire donnée et d'indice de polymolécularité faible avec une quantité stœchiométrique d'un composé difonctionnel doté de fonctions antagonistes. Il s'agit alors d'un procédé bimoléculaire. La deuxième se base sur un procédé unimoléculaire au cours duquel l'une des fonctions terminales d'un polymère α, ω-hétérodifonctionnel est activée et peut alors réagir avec la seconde.

I. 2. 1. Conditions de haute dilution

La concentration en cycles dans de tels systèmes a pu être prédite par les calculs de Jacobson et Stockmayer[18], en 1950. Ceux-ci aboutissent à la conclusion que la formation des cycles est favorisée en milieu dilué, en raison de la nature unimoléculaire du processus de cyclisation.

La probabilité de former un cycle de degré de polymérisation n dépend de la probabilité que les bouts d'une chaîne de n unités se rencontrent et donc de la probabilité de trouver ces bouts de chaînes dans un même volume τ. Cette probabilité est fonction de la concentration en molécules, de la longueur de la chaîne et de l'écart quadratique moyen entre les deux extrémités des chaînes en solution. Pour une chaîne obéissant à une statistique gaussienne, donc considérée suffisamment flexible, la probabilité de cyclisation (réaction intramoléculaire) P_{cycl} et la probabilité de condensation (réaction intermoléculaire) P_{inter} s'expriment par les équations suivantes :

$$P_{cycl} = \frac{N\tau}{V} = \frac{N_A c\tau}{M} \qquad (1)$$

$$P_{inter} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{\tau}{\langle r^2 \rangle^{3/2}} \qquad (2)$$

Où N : le nombre de macromolécules

τ : volume dans lequel a lieu la réaction entre les bouts de chaîne

V : volume total (ml)

N_A : nombre d'Avogadro

c : concentration (g/ml)

M : masse molaire (g/mol)

$\langle r^2 \rangle$: écart quadratique moyen entre les deux extrémités de la chaîne

La concentration C_{eq} pour laquelle les deux réactions sont équiprobables est définie par :

$$C_{eq} = \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle}\right)^{3/2} . \frac{M}{N_A} \ (g.L^{-1}) \qquad (3)$$

et la concentration en centres actifs :

$$[C^*] = \frac{C_{eq}}{M} \ (mol.L^{-1}) \qquad (4)$$

Le rapport de ces deux probabilités s'exprime par :

$$\frac{P_{cycl}}{P_{inter}} = \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle}\right)^{3/2} . \frac{1}{N_A [C^*]} \qquad (5)$$

Ainsi pour une concentration inférieure à C_{eq} la réaction de cyclisation est favorisée. Le pourcentage de cycles diminue par ailleurs lorsque la longueur de la chaîne linéaire augmente. Cette relation permet aussi de calculer le rendement théorique R_{cycl} en cycles :

$$R_{cycl} = 100 . \frac{P_{cycl}}{P_{cycl} + P_{inter}} \qquad (6)$$

R_{cycl} varie comme P_{cycl} et augmente lorsque la concentration en centres actifs est plus faible. Typiquement, les concentrations en centres actifs doivent être de l'ordre de 10^{-5} – 10^{-6} M. Ces relations nous indiquent également que le rendement est inversement proportionnel à la masse molaire de la chaîne polymère linéaire.

I. 2. 2. Réaction de cyclisation bimoléculaire

Cette stratégie a été suggérée en premier lieu par Casassa[19] en 1965, à la suite des travaux de Szwarc[20] sur le contrôle de la polymérisation anionique du styrène. La cyclisation

est conduite dans le prolongement de la polymérisation d'un polymère α, ω-dicarbanionique vivant, par réaction avec un composé antagoniste, sous haute dilution.

Le choix de polymérisations anionique ou cationique vivantes permet d'obtenir des précurseurs linéaires de masse molaire contrôlée et de faible indice de polymolécularité. Par cette méthode, chaînes cycliques et équivalent linéaire présentent l'avantage de posséder une même masse molaire.

Il faudra attendre 1980 pour que trois équipes, Rempp[21], Höcker[22] et Huang[23], parviennent presque simultanément à la synthèse de polystyrène cyclique, à partir de son précurseur linéaire vivant. De nombreux autres travaux ont ensuite suivi [24-29].

À partir de là, le contrôle des polymérisations anioniques s'est étendu à d'autres monomères permettant ainsi d'élargir la gamme de macrocycles disponibles : poly(2-vinylpyridine)[30-33], poly(butadiène)[34,35], poly(isoprène)[36,37], polystyrène-b-poly(diméthylsiloxane)[38-40], polystyrène-b-poly(2-vinylpyridine)[41,42], polystyrène-b-poly(butadiène)[43], poly(α-méthylstyrène)[44].

Le mécanisme réactionnel est représenté schéma 2.

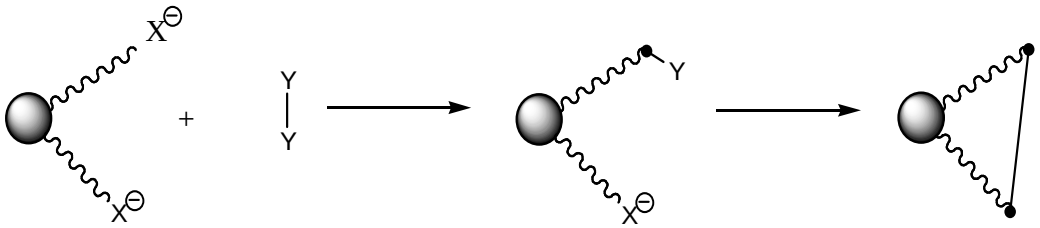


Schéma 2 : Principe de la cyclisation bimoléculaire.

Les conditions de haute dilution favorisent les réactions intramoléculaires de cyclisation et cela d'un point de vue statistique, si on s'en réfère à l'équation 6. L'expérience a démontré que la formation de polycondensats n'était pourtant pas totalement évitée (Schéma 3).

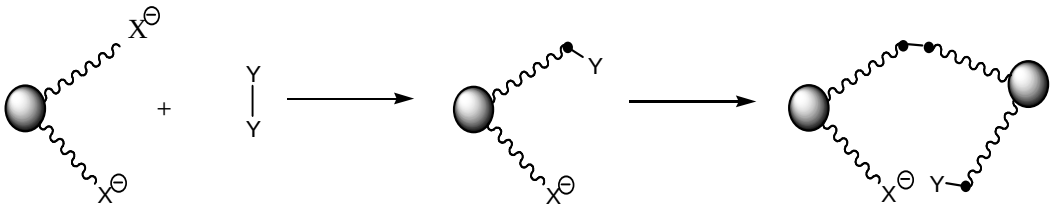


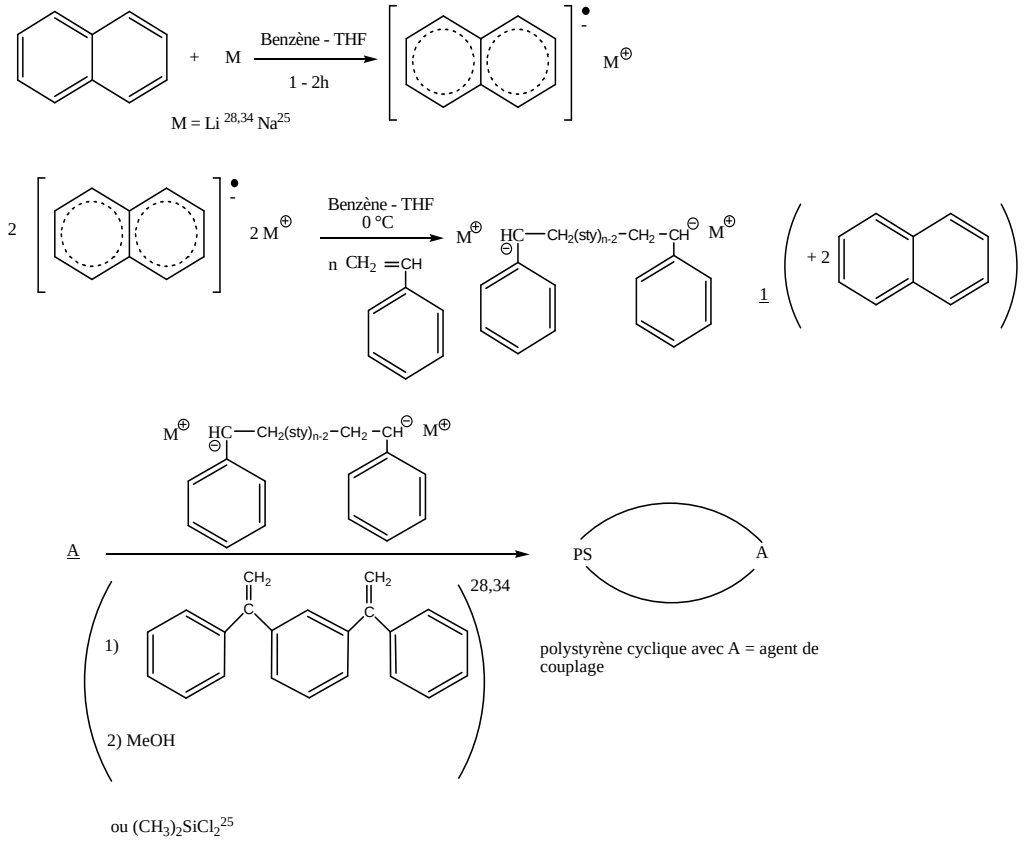
Schéma 3 : Formation de polycondensats en cours de cyclisation bimoléculaire.

I. 2. 2. a. Cyclisation bimoléculaire d'homopolymères

Selon cette méthodologie, un polymère linéaire α, ω-dicarbanionique, précurseur du composé cyclique, est synthétisé par polymérisation anionique vivante, sous atmosphère inerte, en milieu polaire (THF, THP). Dans le cas de monomères tels que styrène, α-méthyl styrène ou butadiène, l'amorçage est réalisé à l'aide d'un système naphtalène sodium, potassium ou lithium par transfert électronique au monomère. Dans le cas de la 2-vinylpyridine ou de l'isoprène, on procède par attaque nucléophile d'un organodilithien, tel que 1,4-dilithio-1,1,4,4-tétraphénylbutane par exemple.

Les deux extrémités carbanioniques sont ensuite couplées par une réaction d'addition du polymère vivant sur un agent porteur de deux sites électrophiles comme le 1,3-bis(1-phényléthényl)-benzène[28,34], schéma 2, ou le 1,2-bis(isopropényl-4-phényl)-éthane[36]. Ces deux agents électrophiles ont été utilisés lors de synthèses de monocycles de polystyrène[28], de poly(butadiène)[34] ou de poly(isoprène)[36]. Une deuxième méthode pour ce couplage consiste en une réaction de substitution nucléophile et, pour cela, un agent de couplage porteur de deux groupes terminaux labiles est nécessaire, tel que le 1,4-bis(bromométhyl)-benzène[29-32] ou le dichlorodiméthylsilane[25] (schéma 4) dans les cas du polystyrène et du poly(2-vinylpyridine).

Bien entendu, d'autres agents de couplage ont été étudiés, notamment dans le cas des polystyrènes cycliques : α,α'-dichloro-p-xylène[22], α,α'-dibromo-p-xylène[23], dibromométhane[36].



polystyrène cyclique avec A = agent de couplage

Schéma 4 : Synthèse de monocycles de polystyrène par couplage bimoléculaire direct.

Même en conditions de haute dilution (typiquement 10^{-4} à 10^{-6} M), la formation de polycondensats est inévitable et le rendement en cycles inférieur au rendement théorique donné par l'équation 6. Une explication a récemment été fournie par Hogen-Esch[45]. Il s'agit de se poser la question de la réelle bifonctionnalité du polymère linéaire précurseur. Si celle-ci n'est pas de 100%, alors la cyclisation ne peut être totale. Il est donc primordial de préparer en premier lieu un précurseur linéaire parfaitement difonctionnel. De plus, à très faibles concentrations, les fonctions carbanioniques vivantes sont le siège de réactions secondaires telles que la protonation par le solvant, surtout dans le THF, ou qui peuvent être causées par des impuretés résiduelles.[46,47] Avec des agents dihalogénés, des réactions d'échange d'halogène ou d'élimination sont également possibles sur les carbanions. L'exacte stœchiométrie doit être respectée pendant toute la durée du procédé de cyclisation, tâche rendue délicate par les faibles concentrations en chaînes polymères, nécessaires pour favoriser les réactions intramoléculaires. Cette instabilité des carbanions de polystyryllithium n'a pas permis d'obtenir des rendements en polystyrène cyclique supérieurs à 50% avec cette méthode.

Des macrocycles de masses molaires comprises entre 1500 et 300 000 g/mol ont pu être préparés mais pour les raisons exposées précédemment, des étapes de purification par fractionnement sont nécessaires, comme le montre le chromatogramme CES d'un polystyrène cyclique (Figure 1). L'indice de polymolécularité reste généralement supérieur à 1,1.

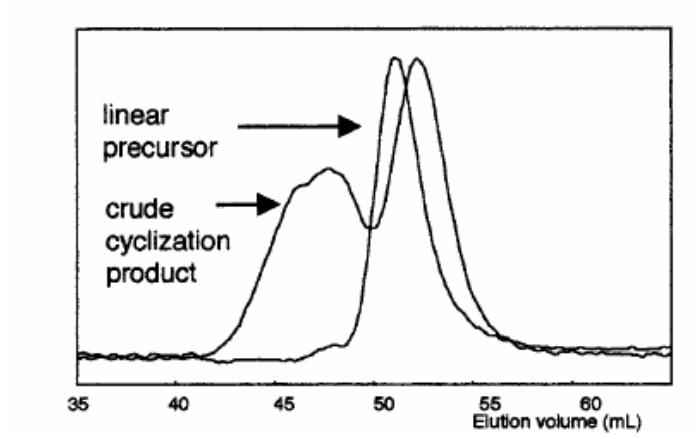


Figure 1 : CES d'un polystyrène cyclique et de son précurseur linéaire[35].

Certains auteurs font aussi état d'une production de caténanes [25] ou de nœuds mais ils ne peuvent être différenciés des polycondensats sur les chromatogrammes de CES car présentant des masses molaires multiples de celle des polymères cycliques.

Les équations vues précédemment ont montré que les conditions de haute dilution favorisaient les réactions de cyclisation, mais nous venons de voir que la stabilité du carbanion précurseur ainsi que l'exacte stœchiométrie des réactifs jouaient un rôle important.

Le choix de précurseurs linéaires dianioniques plus stables a permis d'obtenir des rendements en cycles plus importants, de l'ordre de 80 à 85 %, dans le cas de la poly(2-vinylpyridine)[32] notamment ou encore de copolymères à blocs poly(styrène-b-diméthylsiloxane) [40].

Des poly(α-méthylstyrène) cycliques ont été préparés à partir d'un précurseur linéaire amorcé par un système naphtalène lithium et en utilisant le 1,4-bis(bromométhyl)benzène comme agent de couplage, dans le THF, à –100 °C. Les cycles obtenus doivent être purifiés par précipitation sélective et les rendements varient de 25 à 75 %[48,49] pour des masses molaires comprises entre 2500 et 30 000 g/mol.

Dans le cas des poly(isoprène)s cependant, ce procédé a permis d'obtenir des rendements en cycles de l'ordre de 90 %[36]. Cela est expliqué par une plus grande stabilité du carbanion poly(isopropènyl)lithium dans un milieu peu polaire, ces synthèses ayant été réalisées dans des solvants hydrocarbonés. L'autre raison est la formation d'agrégats

intramoléculaires favorables à la cyclisation. En présence de 15 % en volume de THF, ce rendement chute à 53 %[50].

Récemment cette méthode bimoléculaire a été appliquée pour permettre la synthèse de poly(2-vinylnaphtalène) (P2VN) et de poly(9,9-diméthyl-2-vinylfluorene) (PDMVF) cycliques. Ces polymères linéaires ont été préparés par amorçage par le naphtalène potassium dans le THF à - 78 °C pour obtenir respectivement des $\overline{DP}$ de 120 et de 140 pour le P2VN et pour le PDMVF. Le couplage intermoléculaire des précurseurs linéaires a été réalisé sous haute dilution en présence de 1,4-bis(bromométhyl)benzène ou de 9,10-bis(chlorométhyl)anthracène[51-54].

I. 2. 2. b. Cas particuliers des poly(éthylène glycol)s

Il est aussi possible de former des poly(éthylène glycol)s cycliques par ce procédé. On part d'un polymère α, ω-hydroxytéléchélique tel que le poly(éthylène glycol), synthétisé par polymérisation anionique contrôlée. Les agents de couplage choisis sont le para-toluène sulfonyle TsCl et le dichlorométhane. Dans ce cas, la cyclisation comporte deux étapes successives réalisées en présence d'une base comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium. On peut résumer le processus comme suit :

a) chlorure de para-toluène sulfonyle comme agent de couplage

$- OCH_2CH_2O^-K^+ + TsCl \rightarrow - OCH_2CH_2OTs + KCl$

$- OCH_2CH_2OTs + - CH_2CH_2O^-K^+ \rightarrow - OCH_2CH_2O\ CH_2CH_2O^- + TsOK$

b) dichlorométhane comme agent de couplage

$- OCH_2CH_2O^-K^+ + CH_2CL_2 \rightarrow - OCH_2CH_2OCH_2Cl + KCl$

$- OCH_2CH_2OCH_2Cl + - CH_2CH_2O^-K^+ \rightarrow - OCH_2CH_2O\ CH2OCH2\ CH_2^- +$ KCl

Les cycles obtenus présentent des masses molaires comprises entre 1000 et 20000 g/mol. Les rendements s'échelonnent de 35 à 93 % selon la voie choisie, la nature du milieu réactionnel et une fois de plus de la longueur de la chaîne linéaire précurseur[55-57]. Le cas b permet d'obtenir les meilleurs rendements mais pose problème car la liaison acétal est susceptible de s'ouvrir en milieu acide alors que la liaison éther est chimiquement stable. Le meilleur rendement a été obtenu pour une chaîne de masse 3000 g/mol cyclisée dans un mélange de solvant – non solvant, dichlorométhane – hexane[57]. Là encore la quantité de

polycondensats formés en cours de cyclisation reste importante et une purification par précipitation sélective est nécessaire.

Des poly(oxyde d'éthylène)s (POE) cycliques ont été synthétisés par Ishizu et al.[58] par la réaction de condensation d'un poly(éthylène glycol) (PEG) α, ω-dialcoolate de sodium sur le 1,4-dibromobutane, en quantités stœchiométriques, dans le DMF à 80 °C. Le précurseur linéaire est obtenu dans le DMF par addition d'une base forte, l'hydrure de sodium, sur un PEG commercial. Même pour une concentration en PEG de 10^{-2} M, les réactions de cyclisation sont favorisées aux dépens de celles de condensation. Des POE cycliques de masses 8000 et 20000 g/mol ont ainsi été préparés.

I. 2. 2. c. Cyclisation bimoléculaire de copolymères

Des copolymères à blocs cycliques ont aussi été synthétisés grâce à cette méthode avec pour objectif de comparer les propriétés en solution et en fondu des copolymères cycliques et de leurs équivalents linéaires. Ainsi, des copolymères poly(styrène-b-diméthylsiloxane)s cycliques ont été préparés à partir de copolymères triblocs PDMS-*b*-PS-*b*-PDMS linéaires, dans le THF, en présence de dichlorodiméthylsilane[38-40]. Pour préparer le tribloc linéaire, le polystyrène est tout d'abord amorcé par un système naphtalène lithium, dans le THF à - 78 °C. De l'hexaméthylcyclotrisiloxane est ensuite ajouté au LiPSLi pour donner un tribloc PDMS-*b*-PS-*b*-PDMS vivant. La cyclisation est ensuite conduite en conditions de haute dilution. Les rendements sont alors de 70 à 80 % pour des masses molaires allant de 3000 à presque 80000 g/mol. Pour des masses molaires du précurseur linéaire plus importantes, des réactions secondaires ont été observées lors de la cyclisation. Pour s'en affranchir, le LiPSLi réagit avec le 2,2,5,5-tétraméthyl-2,5-disila-1-oxacyclopentane (EDS) suivi de l'addition de l'hexaméthylcyclotrisiloxane pour donner un tétrabloc PS-*b*-PEDS-*b*-PDMS-*b*-PEDS dont la cyclisation est effectuée de manière analogue à celle utilisée sur le tribloc. La fractionnation a été effectuée dans les deux cas par précipitation sélective dans un système THF/MeOH.

La synthèse de polystyrène – *b* – poly(2-vinylpyridine)[41,42] cycliques de masse 10000 g/mol a aussi été décrite, le copolymère linéaire ayant été amorcé par un système naphtalène lithium et le couplage réalisé ensuite dans le THF avec le 1,4-bis(bromométhyl)benzène.

La cyclisation d'un copolymère tribloc polystyrène -*b*-polybutadiène -*b*- polystyrène a été aussi réalisée par cette méthode, le précurseur linéaire ayant été amorcé par le dérivé di-lithié du 1,3-bis(1-phényléthyl)benzène suivi d'une cyclisation dans le cyclohexane avec le dichlorométhylsilane[59,28].

De même on peut mentionner une autre méthode de cyclisation d'un copolymère tribloc poly(styrène -*b*- butadiène -*b*- styrène), réalisée par Iatrou et al.[60] Dans ce cas, le bloc PBu est synthétisé par polymérisation anionique amorcée par le (1,3-phénylène)bis(3-méthyl-1-phénylpentadiène) dilithium en présence de *sec*-Butyllithium (*sec*-BuLi) à température ambiante dans le benzène. Le styrène est ajouté ensuite puis finalement une faible quantité de butadiène, de manière à obtenir trois ou quatre unités à chaque extrémité de chaînes. Les chaînes vivantes du tribloc α, ω-difonctionnel PS-*b*-PBu-*b*-PS sont ensuite cyclisées par le bis(diméthylchlorosilyl)-éthane en conditions de haute dilution. Les masses molaires des copolymères ainsi préparés sont de l'ordre de 47000 à 57000 g/mol.

Les méthodes de cyclisation par réaction bimoléculaire et réaction de condensation à l'interface ont été combinées par Ishizu[61] et al. pour cycliser des triblocs α, ω-dibromopropyl poly(isoprène-*b*-styrène-*b*-isoprène) (PI-*b*-PS-*b*-PI). Le tribloc linéaire est préparé par polymérisation anionique vivante amorcée par le naphtalène lithium dans un mélange benzène/THF. Les chaînes vivantes dianioniques sont ensuite terminées par réaction avec le 1,1-diphényléthylène (DPE) et un excès de 1,3-dibromopropane (DBP) dans le THF. Le polymère tribloc α, ω-dibromopropyl PI-*b*-PS-*b*-PI linéaire ainsi synthétisé est ensuite cyclisé. Pour cela, il est dissous dans une phase organique composée de 1,1,2-trichloroéthane et de N, N-diméthylformamide (DMF). La phase aqueuse se compose d'un mélange de 1,6-diaminohexane et d'hydroxyde de sodium comme base accepteuse de proton. Les deux phases sont maintenues à 100 °C sous forte agitation pendant 48 h. Cette méthode est très efficace et donne des rendements en cycles proches de 100 % pour une masse molaire de 20000 g/mol.

Le procédé de cyclisation bimoléculaire comporte donc deux étapes, la première aboutissant à la formation d'un intermédiaire α, ω-hétérodifonctionnel par réaction d'un polymère linéaire α, ω-difonctionnel avec un composé difonctionnel porteur de fonctions antagonistes à celles des extrémités de chaînes. La deuxième étape est celle de cyclisation proprement dite.

Une autre approche, développée en premier lieu au LCPO[62-67], a consisté en la synthèse directe d'un précurseur linéaire α, ω-hétérodifonctionnel. La cyclisation est ensuite réalisée dans le prolongement de la polymérisation.

I. 2. 3. Réaction de cyclisation unimoléculaire

Dans ce procédé, le précurseur linéaire est directement porteur de deux fonctions antagonistes stables qui vont réagir ensemble, après activation à l'aide d'un catalyseur approprié, pour conduire à la cyclisation.

I. 2. 3. a. Cyclisation unimoléculaire d'homopolymères

Des poly(éthers vinylique)s cycliques ont tout d'abord été préparés par cette méthode[62,68]. Le précurseur linéaire a été synthétisé par polymérisation cationique vivante, ce qui n'est pas possible avec le procédé bimoléculaire qui ne s'applique qu'à des polymères linéaires préparés par polymérisation anionique. Les fonctions α-styrényle et ω-iodoéther ont été choisies pour fonctionnaliser le précurseur linéaire, en raison de leur inertie chimique lors de la synthèse du polymère linéaire et de leur réactivité contrôlée par l'ajout d'un catalyseur adéquat. Ces fonctions sont introduites successivement lors de la polymérisation, la première par l'étape d'amorçage et la seconde lors de l'étape de terminaison. La polymérisation est amorcée en présence d'acide iodhydrique et d'un co-catalyseur (fréquemment $ZnCl_2$) par le 1-(m,p-vinylbenzyloxy)-4-butyl vinyl éther (SBVE) ou le 1-(m,p-vinylbenzyloxy)-4-éthyl vinyl éther (SEVE) pour obtenir du poly(2-chloroéthylvinyléther) ou du poly(dodécyl vinyl éther) fonctionnalisés α-styrényle et ω-iodoéther. Le précurseur linéaire est conservé à – 50 °C et ajouté goutte à goutte, sous forte agitation, à une solution de $SnCl_4$ en quantité catalytique dans le toluène. $SnCl_4$ est un acide de Lewis plus fort que $ZnCl_2$. Il active la fonction ω-iodoéther qui peut alors attaquer le groupement styrényle. Les masses molaires sont comprises entre 1000 et 4000 g/mol et les rendements de l'ordre de 80 %, voisin du procédé bimoléculaire.

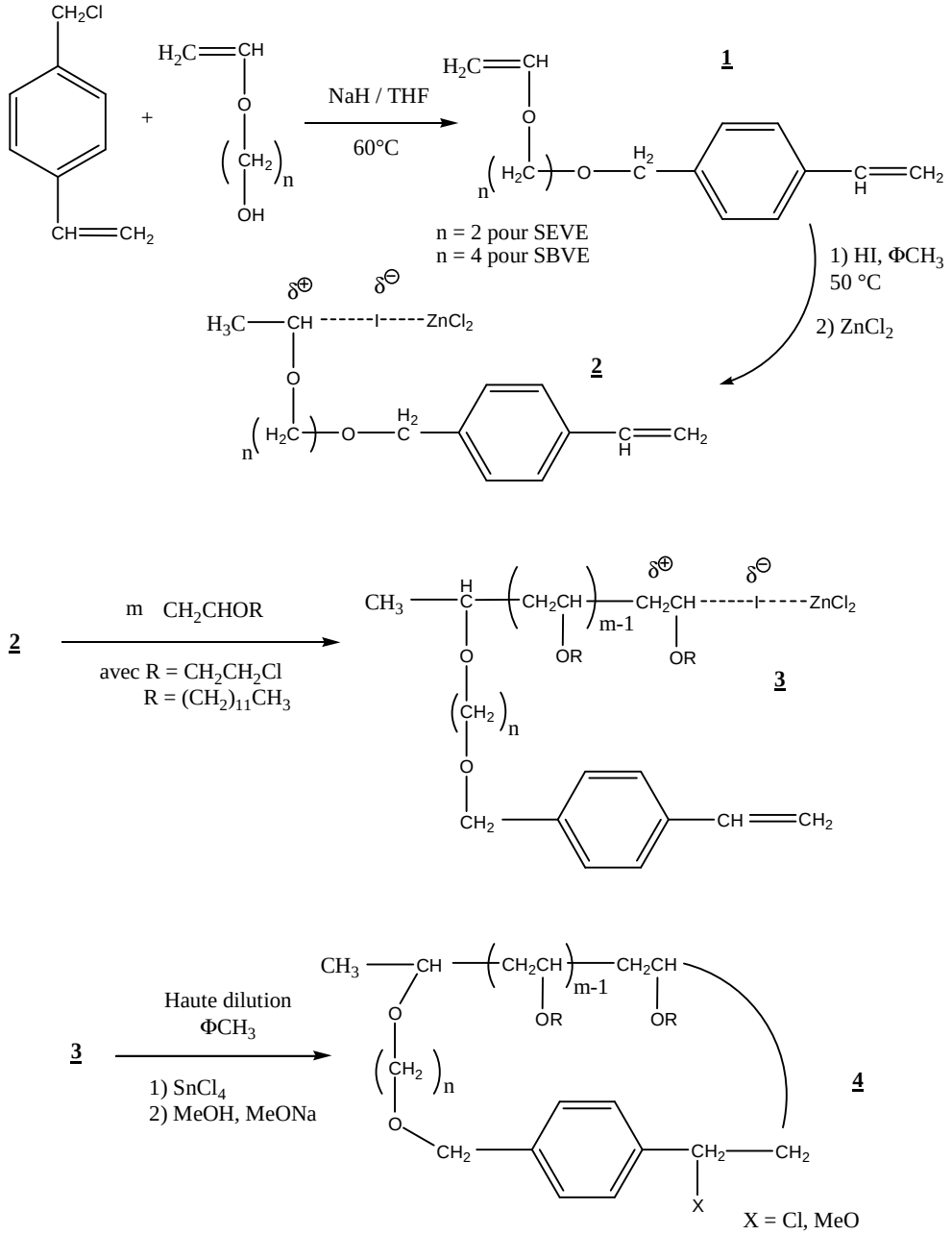
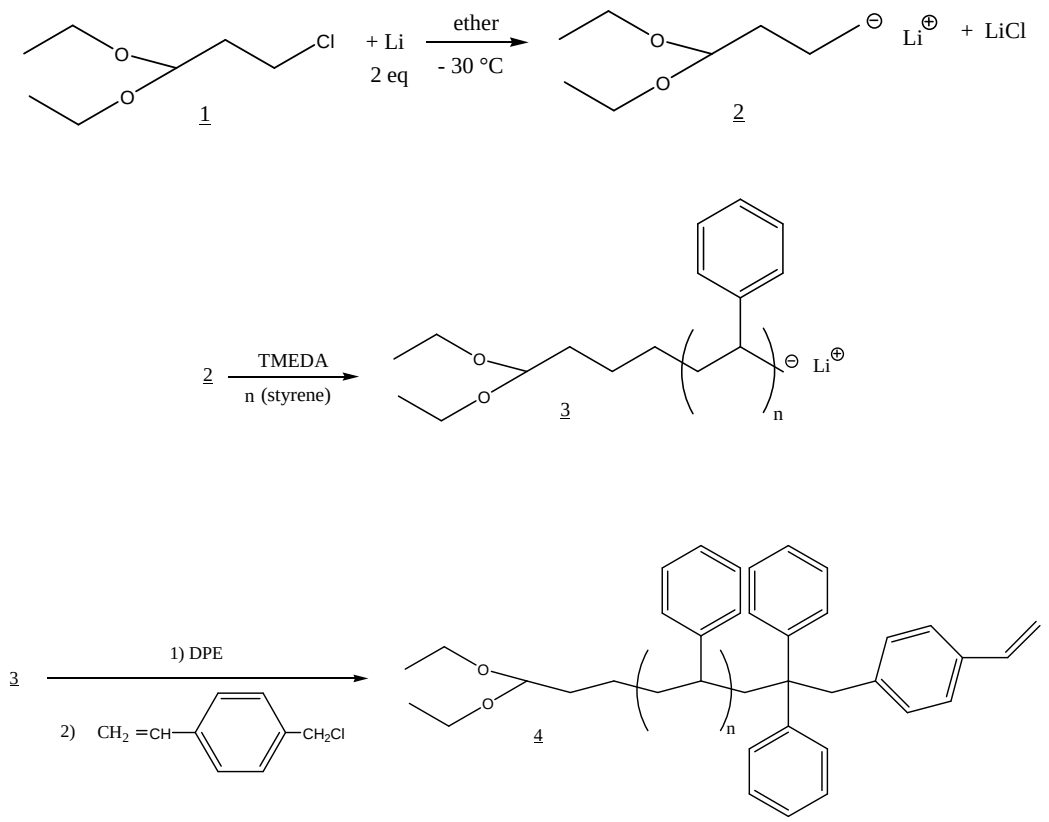


Schéma 5 : Synthèse de poly(2-chloroéthylvinyl éther) cyclique par couplage unimoléculaire.

Le procédé a ensuite été légèrement modifié en désactivant les chaînes de poly(éthers vinylique)s avec du méthanol ammoniacal, générant ainsi une fonction acétal[63] qui peut redonner naissance à une extrémité ω-iodoéther en présence de TMSI. Le centre actif est ainsi plus stable puisqu'il n'y a plus de $ZnCl_2$.

La voie de synthèse unimoléculaire a été appliquée à la préparation de polystyrènes cycliques, les fonctions terminales choisies pour le précurseur linéaire étant les fonctions α-acétal et ω-styrényle[63,69]. Un polystyrène linéaire est préparé par polymérisation anionique vivante amorcée par le 3-lithiopropionaldéhyde diéthyl acétal en milieu apolaire (benzène anhydre) en présence de la N,N,N',N'-tétraméthyl éthylène diamine (TMEDA), base de Lewis. Les chaînes vivantes sont ensuite désactivées par le p-chlorométhylstyrène. La cyclisation est ensuite conduite dans un grand volume de toluène anhydre (conditions de haute dilution), à –10 °C, contenant du $TiCl_4$ ou du $SnCl_4$ en quantité catalytique et après réactivation par le TMSI de l'extrémité acétal. Les rendements obtenus sont élevés (de l'ordre de 90 %) pour des masses molaires de 1000 à 15000 g/mol.



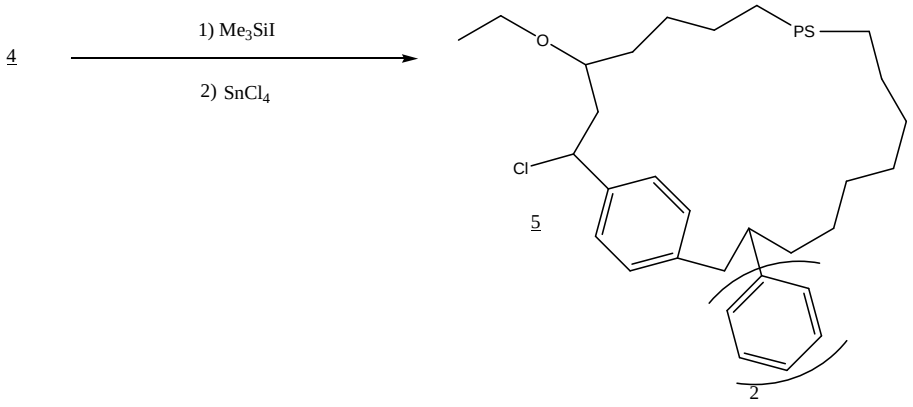
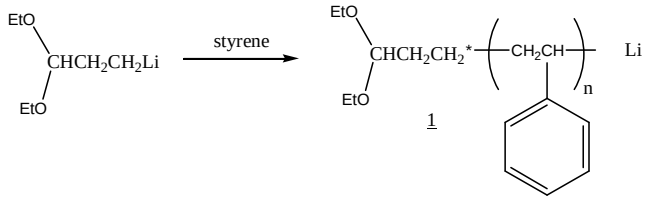


Schéma 6 : Synthèse de polystyrène cyclique.

En 1997, Kubo et al. ont cyclisé des polystyrènes α-carboxyl, ω-amino linéaires[70]. L'amorçage est effectué pour former du poly(styryl)lithium α-diéthyl acétal qui est ensuite désactivé par le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane. Cette addition n'est pas totale (rendement de 90 %), les chaînes linéaires hétérodifonctionnelles sont donc isolées sur chromatographie sur colonne de silice. La fonction acétal est ensuite transformée en fonction carboxyl. Pour cela deux étapes sont nécessaires, sans compter celles de protection puis de dé-protection de la fonction amine. Le nombre important d'étapes limite le rendement global de la polymérisation qui est alors de l'ordre de 50 %. La cyclisation est ensuite conduite dans le dichlorométhane au reflux avec comme agent de couplage le 1-méthyl-2-chloropyridinium, pour une concentration en précurseur linéaire de l'ordre de 10^{-4} (haute dilution). Les rendements n'ont pas dépassé 62 % ce qui nécessite une étape de purification par chromatographie sur colonne de silice.

D'autres travaux réalisés par Deffieux et al. ont mentionné l'utilisation de polystyrène α-acétal, ω-bis(hydroxyméthyl) linéaire synthétisé par polymérisation anionique amorcée par le 3-lithiopropionaldéhyde diéthylacétal et terminé par de l'isopropylidène-2,2-bis(hydroxyméthyl)-1-(1-chloroéthoxyéthoxy)butane. La cyclisation est ensuite réalisée en haute dilution, en présence d'acide fort, et donne des rendements en cycles de l'ordre de 90 % pour des masses molaires de 1300 à 30000 g/mol [71, 72].



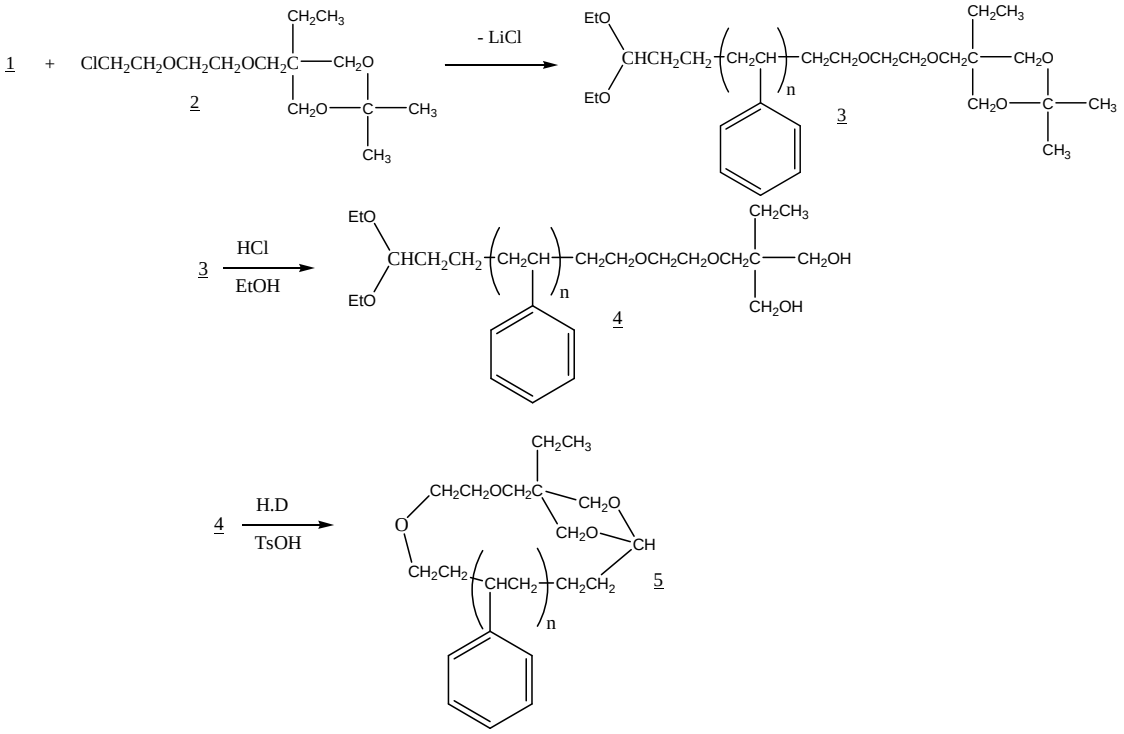


Schéma 7 : Synthèse de polystyrène cyclique par le procédé unimoléculaire.

La cyclisation d'un polystyrène *α*, *ω*-hétérodifonctionnel a aussi été réalisée de manière originale par « *click chemistry* » [73]. Un polystyrène linéaire a été synthétisé par ATRP amorcée par le propargyl 2-bromoisobutyrate avec Cu(I)Br et la N,N,N',N'', N''-pentaméthyldiéthylènetriamine comme catalyseurs. Le PS-Br linéaire réagit ensuite avec de l'azide de sodium NaN_3 pour donner un *α*-alkyne, *ω*-azido polystyrène linéaire. Celui-ci est cyclisé par action de Cu(I)Br et pyridine dans le DMF, en conditions de haute dilution. Des cycles de masses molaires de 2200 et 4200 g/mol ont été obtenus, ainsi que 2700 g/mol sur du poly(*p*-acétoxystyrène). La fonctionnalisation et la cyclisation sont presque quantitatives, ce qui permet d'éviter les lourdes étapes de purification.

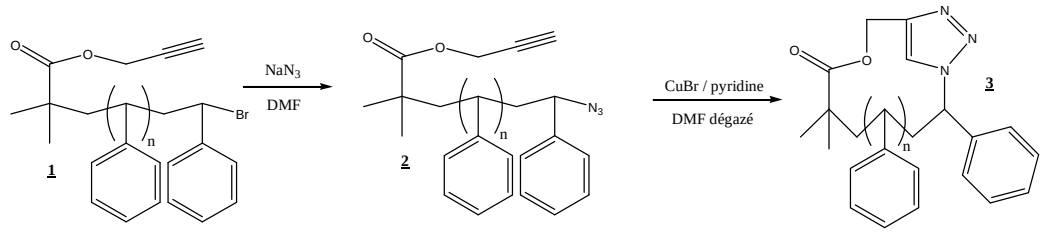


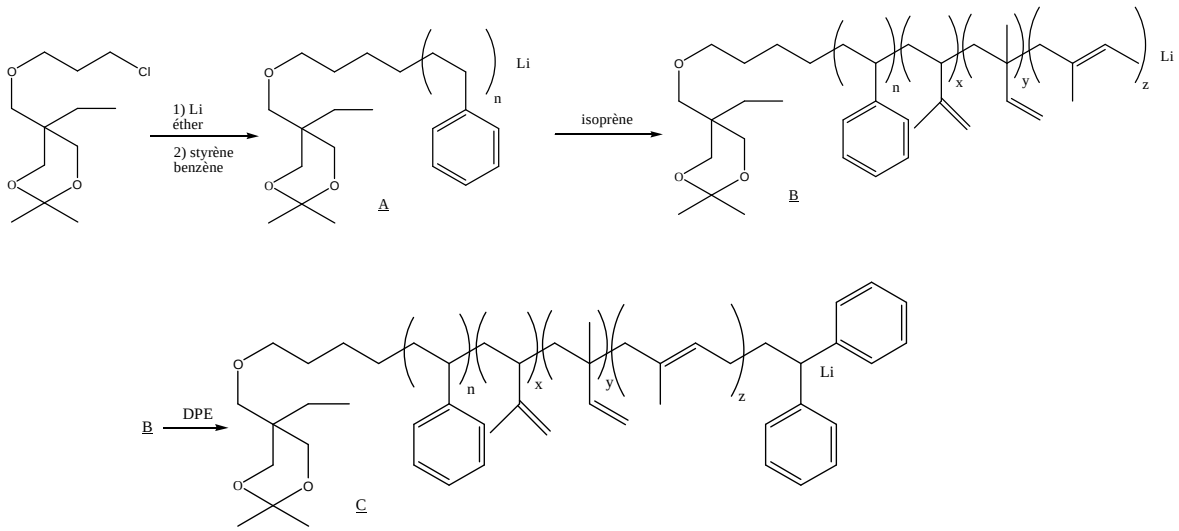
Schéma 8 : Synthèse d'un polystyrène cyclique par « *click chemistry* ».

La synthèse de cycles unimoléculaire une fois mise au point, les groupes de recherche se sont tout naturellement tournés vers la cyclisation de copolymères.

I. 2. 3. b. Cyclisation unimoléculaire de copolymères

Dans un premier lieu, des cycles de poly(styrène-*b*-chloroéthylvinyl éther) ont été préparés par Deffieux et coll. Le copolymère linéaire a été synthétisé à partir de polystyrène α-styrényl- ω-acétal[67]. La fonction acétal est ensuite transformée en fonction α-iodoéther par l'action de iodo triméthylsilyle. Le chloroéthylvinyl éther est ensuite polymérisé par voie cationique et on obtient une fonction ω-acétal à l'autre extrémité de la chaîne. La cyclisation nécessite l'ajout de $SnCl_4$. Les masses molaires obtenues sont comprises entre 4000 et 7500 g/mol.

Ils ont aussi synthétisé des poly(styrène-*b*-isoprène)s cycliques de manière analogue à la dernière synthèse de polystyrène cyclique présentée (schéma 9). La polymérisation anionique du bloc PS est amorcée par le 3-lithiopropionaldéhyde diéthylacétal, puis le bloc PI est aussi préparé par polymérisation anionique et les chaînes copolymères vivantes sont terminées par couplage avec de l'isopropylidène-2,2-bis(hydroxyméthyl)-1-(chloroéthoxyéthoxy)butane[72]. De nouveau, la cyclisation est menée en conditions de haute dilution en milieu acide fort, pour des masses de bloc PS allant de 7000 à 30000 g/mol et des $\overline{DP}$ de 70 à 100 pour le bloc PI. Le rendement en cycles se situe autour de 90 %.



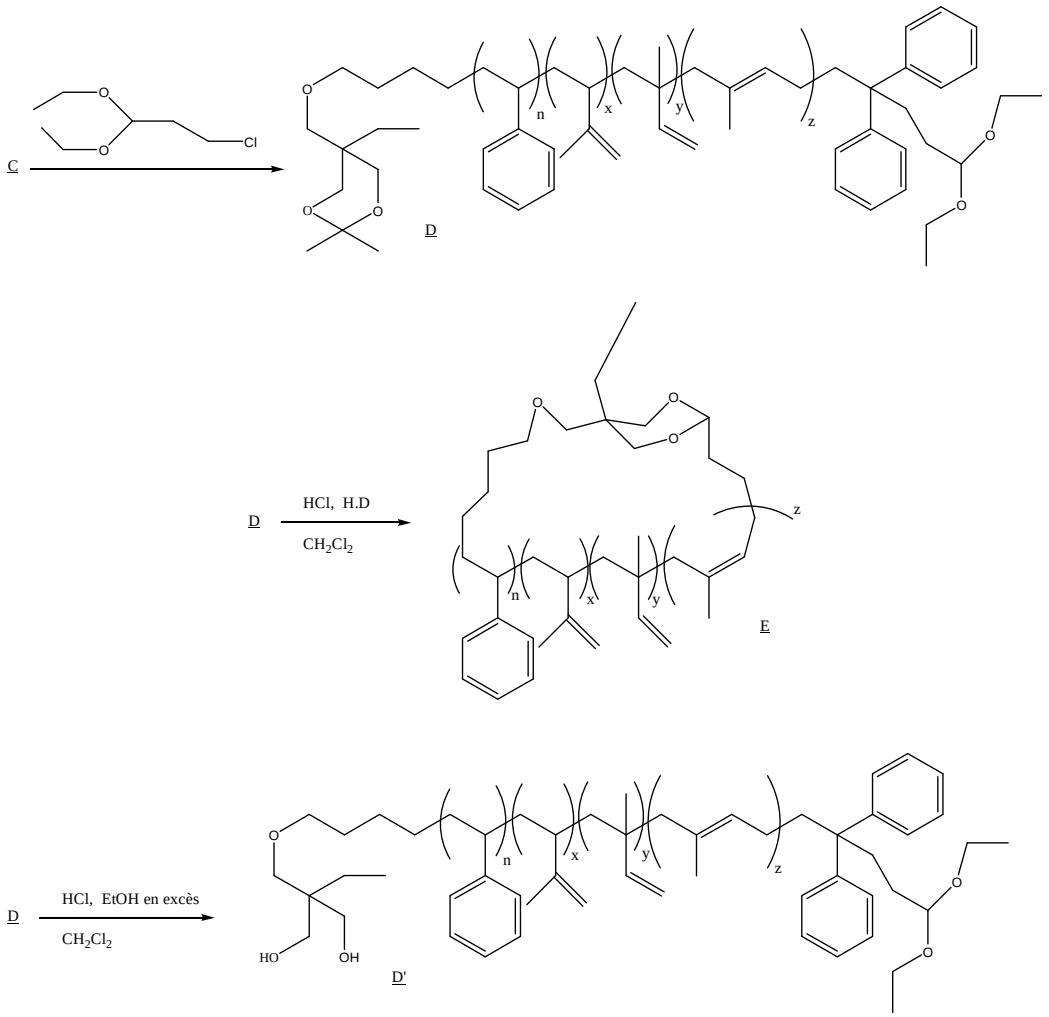


Schéma 9 : Synthèse unimoléculaire de copolymères poly(styrène-*b*-isoprène)s cycliques.

On peut aussi citer la cyclisation de copolymères tribloc linéaires polystyrène-*b*-polyisoprène-*b*-polyméthacrylate de méthyle (PS-*b*-PI-*b*-PMMA)[74]. Dans ce cas, le précurseur linéaire est synthétisé par polymérisation anionique du styrène, de l'isoprène puis du méthacrylate de méthyle, amorcée par le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-(3-bromopropyl)-1-aza-2,5-disilacyclopentane et terminée par le 4-bromo-1,1,1-triméthoxybutane. La réaction de cyclisation est une réaction intramoléculaire d'amidation entre les fonctions terminales α-amino et ω-acide carboxylique du précurseur linéaire, conduite sous haute dilution, dans le dichlorométhane en présence d'un excès de 1,3-dicyclohexylcarbodiimide, à 40 °C. Les cycles sont ensuite séparés des linéaires par évaporation progressive du solvant de manière à passer en milieu très concentré pour coupler les linéaires qui n'ont pas réagi entre eux. On obtient ainsi un mélange cycles / polymères linéaires de fortes masses.

La méthode de synthèse unimoléculaire de macrocycles de dimension contrôlée a aussi été appliquée à la préparation de copolymères diblocs de poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène)[75]. Un copolymère dibloc linéaire *α*-diéthyl acétal-*ω*-styrényle poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène) a d'abord été obtenu par polymérisation anionique vivante du styrène amorcée par le 3-lithiopropionaldéhyde diéthyl acétal dans le benzène puis ajout d'une unité d'oxyde d'éthylène sur le polystyryllithium α-diéthyl acétal ainsi préparé pour avoir un polystyrène α-diéthyl acétal-*ω*-hydroxyéthyl récupéré par précipitation dans le méthanol. L'oxyde d'éthylène est ensuite polymérisé en présence de diphényl méthyl potassium (DPMK), dans le THF conduisant au poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène) possédant une fonction *ω*-alkoxyde de potassium en bout de chaîne. Celle-ci réagit ensuite sur du *p*-chlorométhylstyrène ou du *p*-iodométhylstyrène en léger excès pour obtenir un copolymère poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène) α-diéthyl acétal-*ω*-styrényle linéaire. La cyclisation est ensuite menée en haute dilution, dans le dichlorométhane contenant des traces d'eau et/ou d'éthanol avec du $SnCl_4$. Les rendements en cycles ont tous été supérieurs à 90 %, pour des masses molaires de 2000 à 10000 g/mol.

I. 2. 4. Obtention de cycles à partir de systèmes pré-cyclisés

Il s'agit de systèmes macromoléculaires précurseurs pré-organisés grâce à des interactions électrostatiques non covalentes. Ces macromolécules portent des fonctions ioniques en bout de chaînes et tendent à former, en solvant apolaire, des agrégats au travers d'interactions coulombiennes. La dynamique des échanges entre agrégats est fonction de la concentration en polymère. Si ces macromolécules sont associées à des contre-ions divalents, les systèmes s'organisent en formes pré-cyclisées qui peuvent être transformées en cycles par formation de liaisons covalentes. Tezuka [76-83] et al. ont appliqué cette méthode en premier lieu à la cyclisation de poly(tétrahydrofurane) en partant d'un polymère linéaire porteur de groupes ammonium cycliques (N-phényl- ou N-méthylpyrrolidinium) en bouts de chaînes avec des carboxylates dans le rôle de contres-ions.

En solvant organique, en dessous de 1 g/l, les agrégats ioniques de polymères précurseurs se dissocient en systèmes assemblés intramoléculairement. En chauffant, on obtient une liaison covalente par ouverture de l'ammonium cyclique par le contre-ion carboxylate [76,78,84]. Pour des masses de 4000 à 12000 g/mol, des rendements de 90 à 95 % ont été obtenus.

Cette technique a été appliquée à la cyclisation de polystyrènes avec des précurseurs téléchéliques possédant des groupes chargés quinuclinidium en bouts de chaînes, porteurs de

contre-ions terephtalates difonctionnels[84]. La même méthode a été mise en œuvre pour cycliser des poly(oxyde d'éthylène)s avec des groupes quinuclidinium en bouts de chaînes et hexanedioates comme contre-ions.

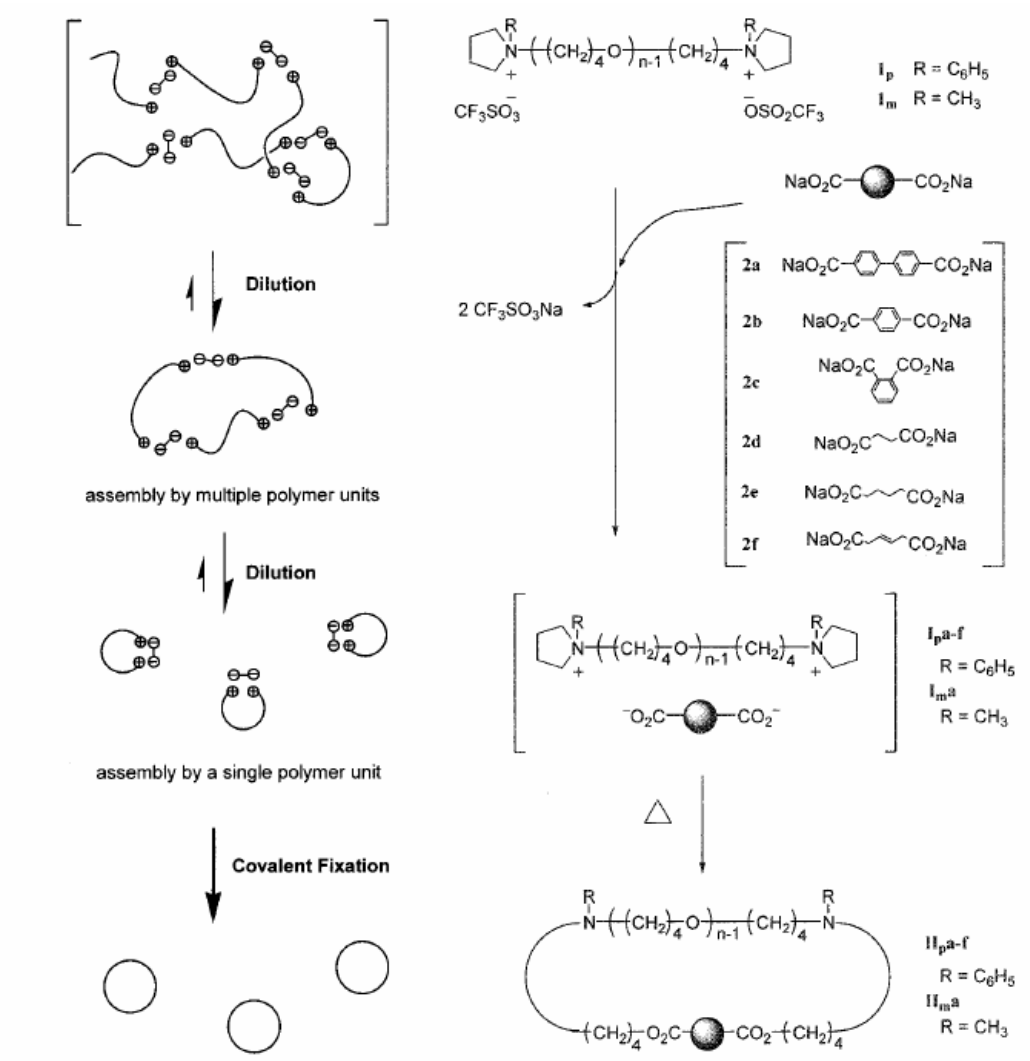


Schéma 10 : Synthèse de poly(THF) cycliques par auto-assemblage électrostatique [75].

Par cette méthode, des bicycles et des macro tricycles de poly(THF) ont aussi pu être obtenus, en remplaçant le contre-ion triflate par des contre-ions respectivement tétra et hexacarboxylates. En milieu organique dilué, il y a formation d'agrégats di- ou tri-cycliques. En chauffant, les sels ioniques se transforment en liaisons covalentes pour former des poly(THF) dicycliques et tricycliques[83-85].

Ces différentes méthodes de cyclisation de polymères (bimoléculaire, unimoléculaire, auto-assemblage électrostatique avec formation ultérieure de liaison covalente) ont aussi permis d'obtenir des architectures variées originales.

I. 2. 5. Autres architectures cycliques

Plusieurs sortes d'architectures cycliques ont été obtenues en combinant des chaînes cycliques et des chaînes linéaires. Par exemple, on peut trouver des polymères cycliques avec des chaînes linéaires pendantes, le long de leur squelette : ce sont des polymères en forme de « *têtards* ». Quirk et Ma [28,59] ont ainsi synthétisé un polymère « *têtard* » de polybutadiène avec deux chaînes de polystyrène pendantes. Pour cela, des chaînes vivantes de polystyryllithium réagissent avec du diphényléthylène double pour former une chaîne possédant deux centres actifs chargés négativement en son centre. Ces centres actifs peuvent amorcer la polymérisation anionique du butadiène. Les deux bouts de chaîne polybutadiènyllithium ainsi formés sont finalement couplés en condition de haute dilution par l'action de dichlorométhylsilane de manière à former un macrocycle de polybutadiène portant deux chaînes de polystyrène.

De même, une structure en « têtard » a été obtenue avec du polyisoprène cyclique réalisé par réaction de l'α, ω-dilithiopolyisoprène avec le 1,2-bis(isopropenyl-1,4-phényl) éthane comme agent de couplage. Il a été montré que la chaîne cyclique ainsi formée possède deux centres actifs qui peuvent donner deux bras de polyisoprène par ajout d'isoprène[50].

Des « têtards » de poly(chloro éthylvinyl éther-*b*-styrène), de masses 6000 à 9000 g/mol, ont été synthétisés par Deffieux et al [86]. Kubo et al. [87] en a réalisés de polystyrène, alors que Tezuka a obtenu de telles structures avec des poly(tétrahydrofurane)s et la méthode d'obtention de cycles par pré-cyclisation électrostatique [88].

Il est aussi possible de synthétiser des structures bicycliques ou pluricycliques, comme cela a été mentionné pour la méthode des systèmes pré-cyclisés. Des bicycles de polystyrène ont été préparés par Antonietti[89] qui a fait appel à la méthode de cyclisation bimoléculaire, en faisant réagir deux chaînes de polystyrène difonctionnel α, ω-dicarbanioniques avec un agent de couplage tétrafonctionnel tel que $SiCl_4$.

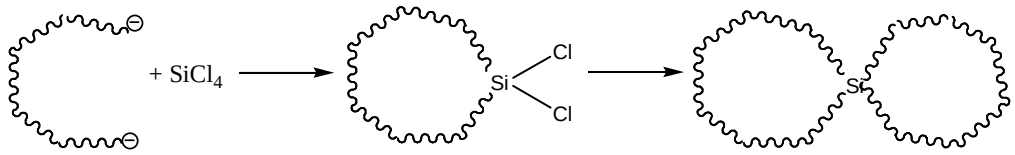
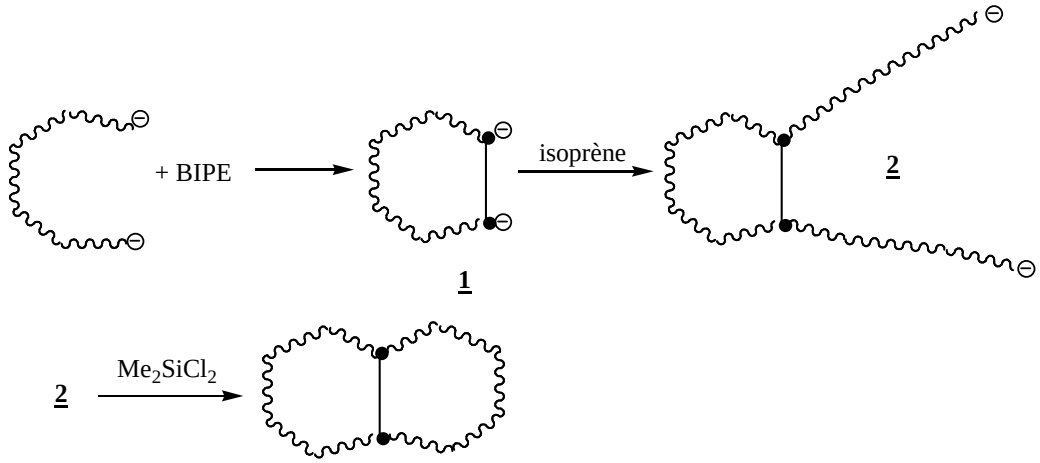


Schéma 11 : Synthèse de polystyrène bicyclique.

La même technique a été mise en œuvre par Hémery et al[50] pour synthétiser des bicycles de polyisoprène. Un polyisoprène linéaire vivant α, ω-dicarbanionique réagit avec le 1,2-bis(isopropényl-1,4-phényl)-éthane, générant ainsi deux carbanions qui peuvent ensuite amorcer la polymérisation de deux nouvelles chaînes de poly(isoprène) vivantes. Elles sont ensuite couplées avec le dichlorométhylsilane pour donner un polymère bicyclique de



poly(isoprène).

Schéma 12 : Synthèse de bicycles de poly(isoprène)s.

Dans les deux cas, les rendements restent faibles.

Deffieux et al.[90] ont synthétisé des bicycles de poly(chloro éthyl vinyl éther)s (PCEVE) par la voie unimoléculaire. L'amorceur choisi doit être hétérotétrafonctionnel, porteur de deux fonctions acétal en bouts de chaîne et de deux groupes styrényles. Les fonctions acétal sont utilisées pour la polymérisation cationique vivante du PCEVE (en présence de TMSI) pour aboutir à un polymère linéaire terminé par une fonction acétal à chaque bout de chaîne et deux groupes styrényles en milieu de chaîne. La cyclisation est ensuite conduite en haute dilution par l'action d'un acide fort de Lewis sur les fonctions acétal, qui peuvent se coupler avec les

groupes styrényles. On obtient alors des polymères en forme de « *huit* ». Les masses molaires s'échelonnent de 2500 à 6500 g/mol.

La même méthode a été appliquée pour synthétiser des PCEVE tricycliques, en partant d'un amorceur présentant trois groupes styrényles et trois groupes éther vinylique. Cette fois encore, les rendements sont élevés et il n'y a pas formation de polycondensats.

La synthèse de caténanes de polystyrène-poly(2-vinylpyridine) (PS-*cat*-P2VP), de masse 10000, a aussi été rapportée [91,92]. Un précurseur linéaire vivant P2VP α, ω-dilithium est couplé avec le 1,4-bis(bromométhylbenzène) dans le THF en présence d'un PS cyclique de masse 4500 g/mol. Les caténanes sont ensuite séparés des homopolymères par des étapes de précipitation-extraction, utilisant du méthanol et du cyclohexane alternativement.

D'autres architectures cycliques ont été préparées, comme des manacles, des cycles portant des groupes fonctionnels polymérisables, des polycycles[93,94], etc…

II. Mise en évidence de la topologie cyclique

Les méthodes classiques de caractérisation physico-chimique des polymères permettent non seulement de mettre en évidence les différences éventuelles entre architectures linéaire et cyclique mais aussi de confirmer la topologie cyclique des chaînes.

II. 1. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est surtout utilisée pour mettre en évidence la réaction de cyclisation entre les fonctions terminales d'un polymère α, ω-hétérodifonctionnel linéaire précurseur par procédé unimoléculaire [63, 64].

Dans le cas de la cyclisation de polymères linéaires précurseurs de faibles tailles ($\overline{DP}$ inférieurs à 100), la RMN du proton ^1H permet de déterminer si les signaux des protons des fonctions terminales ont disparu ou non. Par exemple, si l'on compare les spectres d'un polystyrène α-diéthyl acétal, ω-styrényl linéaire et celui de son équivalent cyclique[63,69] ou encore d'un copolymère poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène)[75] linéaire et cyclique comportant lui aussi les groupes diéthyl acétal et styrényle en bouts de chaîne, on constate que les signaux relatifs aux protons de la fonction acétal et styrényle, à 4,3 et 5,25- 5,75 ppm respectivement, ont totalement disparu dans le cas du macrocycle. On peut donc dire dans ce cas que la réaction de cyclisation est totale. Si la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ne révèle pas ensuite la présence de polycondensats, alors on pourra dire que le cycle est quasiment pur.

Dans le cas d'un copolymère poly(styrène-*b*-isoprène) α-isopropylidène-1,1-dihydroxyméthyl, ω-diéthyl acétal linéaire et de son équivalent cyclique (figure 2), le signal du proton du groupe diéthyl acétal disparaît et on remarque aussi que les signaux correspondant aux protons du bloc poly(isoprène) demeurent inchangés ce qui indique qu'il n'y a pas eu de réaction d'halogénation des doubles liaisons présentes dans ce bloc lors de la réaction de cyclisation.

Pour des masses plus importantes, il devient difficile de déterminer avec précision la proportion de chaînes linéaires n'ayant pas réagi.

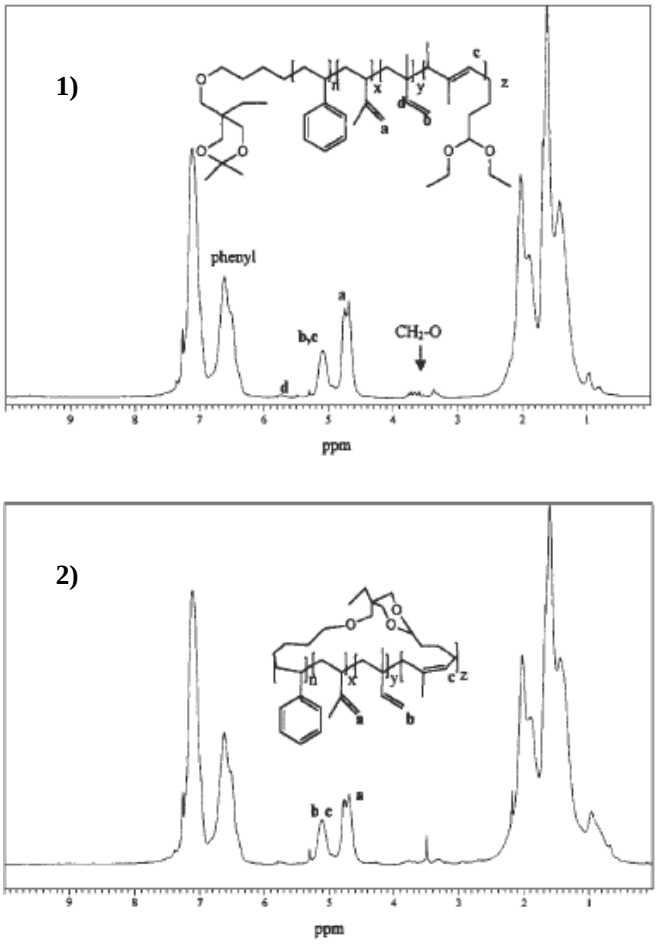


Figure 2 : Spectres RMN ^{1}H (200 MHz) d'un PS-*b*-PI α-isopropylidène-1,1-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal 1) linéaire et de 2) son équivalent cyclique (solvant $CDCl_3$) de masse M_n = 12000 g/mol [72].

II. 2. La diffusion de rayonnements : la diffusion de neutrons aux petits angles et la diffusion de lumière

Ces techniques sont utilisées pour déterminer la structure et la dynamique des systèmes macromoléculaires, et permet aussi de remonter à des informations telles que la masse molaire, le second coefficient du Viriel A_2, le facteur de forme P(q), le rayon de giration quadratique moyen des chaînes macromoléculaires, ou encore le rayon hydrodynamique. Cette technique apparaît donc comme une méthode de choix pour distinguer les architectures linéaires des cycliques. Par exemple, ces deux architectures ne présentent pas les mêmes rayons de giration en solution diluée et nous allons voir qu'il a été possible de déterminer une relation entre la

valeur du rayon de giration d'une chaîne d'architecture cyclique et celle du rayon de son précurseur linéaire.

Il faut noter aussi qu'il existe une différence entre la température thêta d'un polymère linéaire et celle de son équivalent cyclique, en solvant thêta. Ainsi, dans le cyclohexane, le polystyrène linéaire présente une température thêta de 35 °C mais celle-ci descend à 28 °C pour l'architecture cyclique à même masse molaire. Dans le cyclohexane deutéré, la température thêta du polystyrène linéaire est de 40 °C alors qu'elle diminue à 35 °C pour le polystyrène cyclique.

L'expression de la fonction de Casassa du facteur de forme d'un polystyrène cyclique en solution diluée dans le cyclohexane (solvant thêta du polystyrène) a été déterminée grâce à la diffusion statique des neutrons et s'exprime de la manière suivante[19]:

$$P_C(q) = \frac{2}{\sqrt{u}} e^{-(u/4)} \int_0^{\sqrt{u/2}} e^{x^2} dx \qquad (7)$$

avec $u = (q^2N\sigma^2)/6 = Rg.q$ où N représente le degré de polymérisation, σ la longueur du segment statistique, q le vecteur d'onde ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, λ est la longueur d'onde incidente, θ l'angle de diffusion et Rg le rayon de giration.

Dans les mêmes conditions, le facteur de forme d'une chaîne de polystyrène linéaire satisfait à la fonction de Debye[95] :

$$P_L(q) = \frac{2}{u^2}\left(e^{-u} + u - 1\right) \qquad (8)$$

On en déduit que la relation entre le rayon de giration d'une chaîne cyclique et celui de la même chaîne linéaire suivante :

$$Rg_L = \sqrt{2}\, Rg_C \qquad (9)$$

l'indice L faisant référence aux chaînes linéaires et C aux architectures cycliques.

Les travaux de Hadziioannou et al.[96] sur les propriétés thermodynamiques et hydrodynamiques des solutions diluées de polystyrènes cycliques et linéaires dans le cyclohexane ont montré un bon accord entre les valeurs des rayons de giration théoriques et expérimentales. Les comportements différents en diffusion de neutrons aux petits angles des chaînes cycliques par rapport aux chaînes linéaires peuvent être mis en évidence en traçant $q^2P(q)$ en fonction de q. Un maximum est alors observé pour les macrocycles et est dû à une densité en segments de chaînes plus forte pour les cycles. Aux angles plus grands, il n'est plus possible de différencier si un segment appartient à une chaîne cyclique ou linéaire donc les courbes tendent vers la même limite. Cependant, le comportement asymptotique des cycles

dévie légèrement des prédictions théoriques et cette déviation peut s'expliquer par la rigidité des chaînes ou des contraintes topologiques internes (Figure 3).

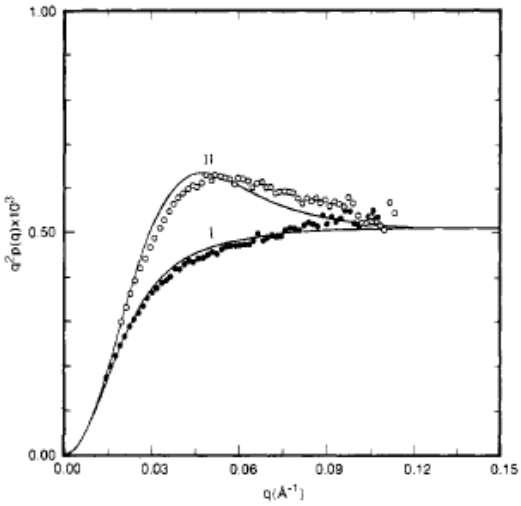


Figure 3 : Comportement asymptotique d'une particule diffusante (I) d'un polystyrène linéaire et (II) du même polystyrène cyclique [96].

La valeur du rapport $<Rg_C^2> / <Rg_L^2>$ devient égale à 0,53[26] lorsqu'on se trouve dans un bon solvant, comme l'ont montré des mesures effectuées sur des poly(diméthylsiloxane)s [97] et des poly(phényl méthyl siloxane)s[98] dans le benzène-d_6. Cette valeur traduit une meilleure expansion du polymère cyclique.

En diffusion quasi-élastique de la lumière, il a été possible de montrer, toujours à partir de polystyrènes linéaires et cycliques en solutions diluées dans le cyclohexane (solvant thêta), que le rayon hydrodynamique des précurseurs linéaires $R_{H,L}$ et celui des cycles correspondant $R_{H,C}$ obéissaient aux relations suivantes :

$$\frac{R_{H,C}}{R_{H,L}} = \frac{8}{3\pi} \qquad (10)$$

d'après les prédictions de Kirkwood[99]. Là encore, les résultats expérimentaux[96] sont en bon accord avec les prédictions théoriques [99].

II. 3. La viscosimétrie

La mesure de la viscosité intrinsèque dans les conditions thêta ou en bons solvants est très communément utilisée pour mettre en évidence l'architecture cyclique. Le rayon de giration et le volume hydrodynamique des chaînes à architecture cyclique sont inférieurs à

ceux de leurs précurseurs linéaires. La viscosité intrinsèque des cycles sera donc plus faible que celle de leurs homologues linéaires.

Selon la loi de la viscosité d'Einstein, la viscosité intrinsèque d'un polymère de masse molaire M, notée [η], varie avec le volume hydrodynamique V de la macromolécule selon :

$$[\eta] = K\left(\frac{V}{M}\right) \qquad (11)$$

où K est une constante.

Cette équation montre que le produit [η]M est une mesure directe du volume hydrodynamique. Benoît[100] a donc proposé en 1967 d'établir une courbe d'étalonnage universelle pour la chromatographie d'exclusion stérique en traçant la variation du produit [η]M en fonction du volume d'élution d'un polymère de masse molaire M et d'architecture donnée. Les polymères cycliques possédant un volume d'élution plus grand que celui de leurs précurseurs linéaires, leur viscosité intrinsèque est plus faible. Höcker[22] a pu vérifier dès 1980 que cette courbe d'étalonnage pouvait s'appliquer aussi bien aux polystyrènes linéaires que cycliques (Figure 4).

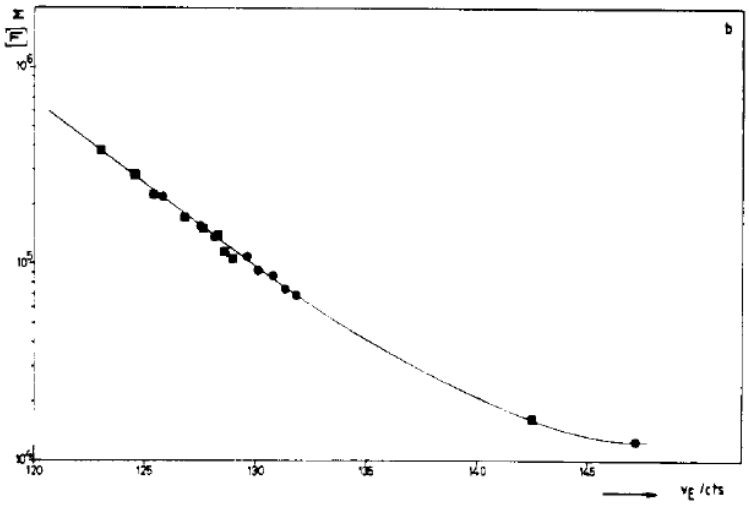


Figure 4 : courbe d'étalonnage de polystyrènes linéaires et cycliques[22].

Le rapport des viscosités intrinsèques du polymère cyclique $[\eta]_C$ et de son homologue linéaire $[\eta]_L$, noté g' a également été étudié.

a- En solvant thêta : Zimm et Bloomfield[101] ainsi que Casassa[19] ont prédit, que dans les conditions thêta, ce rapport vaut :

$$\langle g' \rangle = \frac{[\eta]_C}{[\eta]_L} = 0{,}66 \qquad (12)$$

La viscosité intrinsèque est donnée par l'expression empirique de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM^{a} \qquad (13)$$

où K et a (exposant de Mark-Houwink) sont des constantes pour un polymère, un solvant et une température donnés. Dans les conditions thêta, a vaut 0,5. Si la valeur du coefficient a_C pour un polymère cyclique est inférieure à celle du coefficient a_L de son équivalent linéaire, alors on peut dire que les cycles sont moins expansés que leurs précurseurs linéaires[102]. Dans le cas contraire ($a_C > a_L$), les cycles sont plus expansés. Comme il l'a déjà été mentionné précédemment, il existe une différence de température thêta entre le composé cyclique et son précurseur linéaire. La diffusion de la lumière a permis d'observer que la température thêta des polystyrènes cycliques était inférieure de quelques degrés à celle des équivalents linéaires. Ainsi, dans le cyclohexane, elle est de 34,5 °C pour le polystyrène linéaire et de 28,5 °C pour son homologue cyclique[26]. Dans le cyclohexane deutéré[26, 27], elles sont respectivement de 40 et 34 °C pour les polystyrènes linéaire et cyclique. Dans la décaline, il a été mesuré une température thêta de 19 °C pour les polystyrènes linéaires et de 15 °C pour les cycles [26].

Or il est important de noter que les mesures des viscosités intrinsèques, et donc du rapport g', ont été réalisées dans les conditions thêta correspondant au précurseur linéaire, et non en adaptant les conditions, pour un solvant donné, à l'architecture des chaînes étudiées. Les auteurs admettent alors que dans la gamme de masses molaires étudiées, inférieures à 40000 g/mol, les effets de ces différences de températures thêta sont négligeables. Pour des masses molaires comprises entre 10000 et 40000 $g.mol^{-1}$, des valeurs de g' proches de la valeur théorique 0,66 ont été déterminées[102]. Par contre, pour des masses molaires plus faibles, les valeurs de g' mesurées sont nettement supérieures à la valeur théorique, de l'ordre de 0,88.

Pour des POE dans le THF à 38 °C, une valeur de g' égale à 0,64 a été mesurée pour une masse de 20000 g/mol[58]. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur théorique.

Pour des polystyrènes de masses comprises entre 11100 et 185000 dans le cyclohexane à 35 °C (conditions thêta pour le linéaire), le rapport g' est compris entre 0,6 et 0,82 g/mol[103].

b- En bons solvants : dans ce cas, la valeur de g' dépend de la qualité thermodynamique du solvant, de la masse molaire du polymère et de la pureté des échantillons. Lorsque la qualité thermodynamique du solvant augmente, g' diminue, ce qui agrémente la théorie de Zimm[90,22,25,101-103]. Les résultats ne s'accordent pas en revanche en ce qui concerne l'évolution de la valeur du rapport g' avec la masse molaire. Höcker[22] et Roovers[25,102] décrivent une diminution de g' lorsque la masse molaire augmente, mais Rempp[103] décrit l'évolution contraire. Dans ce dernier cas, le résultat peut s'expliquer par la présence de chaînes linéaires dans les polymères cycliques.

Pour étudier l'impact de la pureté des cycles, des mesures de g' ont été effectuées en ajoutant des chaînes linéaires aux macrocycles. Dans le cas du polybutadiène cyclique, l'ajout de chaînes linéaires conduit à l'augmentation de la valeur de g' [33]. Des essais identiques sur des polystyrènes mènent à la même conclusion.

Les poly(diméthylsiloxane)s dans le cyclohexane ou le toluène présentent des valeurs de g' de 0,6 et 0,58 respectivement (et de 0,66 dans le THF qui est un solvant thêta, à 25 °C)[11]. Les cycles de poly(2-vinylpyridine) ont une valeur de g' de 0,63 dans le THF [32].

Il peut être intéressant de mesurer des valeurs de g' dans le cas des copolymères. Pour des poly(styrène-*b*-butadiène)s, dans le toluène à 30 °C, des valeurs de 0,73-0,75 [60] ont été obtenues, soit supérieures à la valeur théorique de 0,66. Cela peut s'expliquer par une expansion du copolymère cyclique due à l'augmentation de contacts hétérogènes entre des blocs incompatibles. Pour des triblocs poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-méthyl méthacrylate)s, dans le THF à 35 °C, une valeur de g' égale à 0,87 a été déterminée, ce qui est largement supérieur à la valeur théorique, ou celle obtenue pour le polystyrène dans le cyclohexane dans les conditions thêta (0,6-0,82) ou dans le THF (0,66-0,69), le polybutadiène dans le toluène (0,63) ou encore le poly(isoprène) dans un bon solvant (0,70)[36]. Là encore, l'augmentation des interactions due à la structure fermée peut expliquer ces résultats. Le tableau 1 résume ces différents résultats.

Tableau 1 : Valeurs de g' pour différents polymères dans différentes conditions (θ ou bon solvant).

Système cyclique	Masse molaire $g.mol^{-1}$	Solvant	Condition	g'
POE[58]	20000	THF(38 °C)	Thêta	0,64
PS[103]	11100 à 185000	Cyclohexane(35 °C)	Thêta	0,66-0,69
	-	THF	Bon solvant	0,6-0,82
PDMS[11]	800-17000	Cyclohexane	Bon solvant	0,6
	800-17000	Toluène	Bon solvant	0,58
	800-17000	THF (25 °C)	Thêta	0,66
P2VP[32]	-	THF		0,63
PI[36]	-	-	Bon solvant	0,70
PB	-	Toluène		0,63
PS-*b*-PB[60]	-	Toluène (30 °C)	Bon solvant	0,73-0,75
PS-*b*-PI-*b*-PMMA	-	THF (35 °C)		0,87

II. 4. La chromatographie d'exclusion stérique

Il s'agit de l'une des principales méthodes de caractérisation des chaînes polymères. Elle permet une séparation des chaînes en fonction de leur taille apparente ou volume hydrodynamique.

D'après la théorie, les chaînes cycliques possèdent un plus faible volume hydrodynamique que leur équivalent linéaire à masses molaires égales. En conséquence, elles présentent un volume d'élution plus élevé (Figure 5).

La cyclisation est mise en évidence par le déplacement du signal RI du polymère cyclique vers les volumes d'élution plus élevés. Le rapport <G> de la masse molaire apparente Mp_C du cycle sur celle de la chaîne linéaire de même degré de polymérisation $\overline{DP}$ (Mp_L) a été défini pour caractériser cet effet :

$$\langle G \rangle = \frac{Mp_C}{Mp_L} \qquad (14)$$

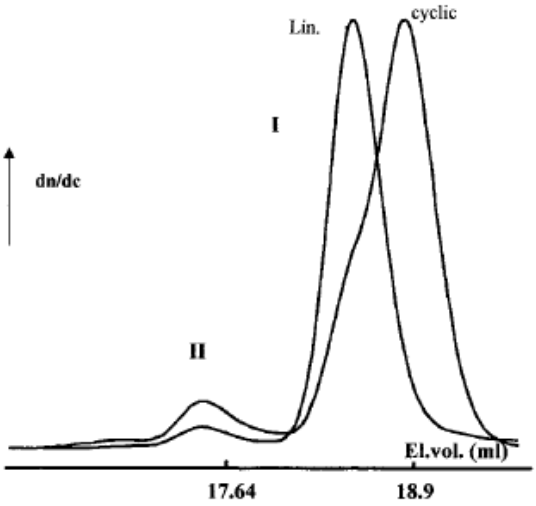


Figure 5 : Chromatogramme CES d'un polystyrène linéaire *α*-diéthyl acétal, *ω*-isopropylidène-2,2-bis(hydroxyméthyl) et de son équivalent cyclique (M_n = 31200 g/mol)[71].

La valeur de ce rapport <G> est obtenue en calculant le rapport des masses molaires apparentes des chaînes cyclique et linéaire Mp_C et Mp_l respectivement, déterminées à partir d'une courbe d'étalonnage. Il est également possible de tracer la variation du logarithme de la masse molaire M en fonction du volume d'élution Ve pour les deux types de chaînes. Le

rapport <G> correspond alors à l'écart entre les deux courbes. Comme décrit précédemment, le produit [η].M est une mesure du volume hydrodynamique et détermine la durée de rétention du polymère sur les colonnes. On peut alors exprimer la masse molaire apparente du cycle Mp_C :

$$Mp_C = Mp_L \left(\frac{[\eta]_C}{[\eta]_L} \right)^{1/1+a} \quad (15)$$

où a est le coefficient de Mark-Houwink.

Et l'expression du rapport <G> devient alors :

$$\langle G \rangle = \frac{Mp_C}{Mp_L} = \left(\frac{[\eta]_C}{[\eta]_L} \right)^{1/1+a} \quad (16)$$

Mp_L, masse molaire du polymère linéaire, correspond aussi à la masse molaire réelle de son homologue cyclique, étant donné les méthodes de synthèse utilisées.

La valeur du rapport <G> dépend de la pureté de l'échantillon, dont dépend la qualité de la mesure de la masse apparente du cycle. Par exemple, dans le cas des cyclisations par procédé bimoléculaire, la proportion de polycondensats après la réaction de cyclisation est non négligeable et des étapes de purification par précipitation sélective sont nécessaires. Il reste vraisemblablement un pourcentage non nul de polycondensats après la purification et les valeurs les plus faibles du rapport <G> obtenues expérimentalement sont alors à prendre avec précaution (0,71 – 0,74). Pour des macrocycles quasi-purs, il a été déterminé expérimentalement une valeur du rapport <G> égale à 0,77 et appelée $\langle G_{th} \rangle$. Cette valeur s'explique par le fait que, dans le cas de polystyrènes dans le THF à 25 °C par exemple, le coefficient a de Mark-houwink vaut 0,72 et si l'on considère le rapport $[\eta]_C/[\eta]_L$ quasiment égal à 0,7, alors le rapport <G> devrait être égal à 0,78 et la masse molaire apparente des cycles, obtenue par CES, est alors sous-estimée de 22 %.

Dans le cas du polystyrène, Rique-Lurbet[68] a déterminé le rapport entre la valeur du rapport <G> et la proportion de chaînes linéaires non réagies dans l'échantillon de macrocycles. Il en a été déduit le calcul de la pureté des cycles suivant :

$$R = 100.\ F_m\ .\ \frac{1 - \langle G_{exp} \rangle}{1 - \langle G_{th} \rangle} \quad (17)$$

où : F_m est la fraction massique en polymère non condensé c'est-à-dire regroupant les chaînes linéaires et cycliques, calculée à partir du rapport des aires des pics correspondant au pic principal/produit brut

$\langle G_{exp} \rangle$ est la valeur du rapport <G> déterminée expérimentalement pour l'échantillon

$<G_{th}>$ = 0,77, est la valeur du rapport <G> définie précédemment, déterminée expérimentalement pour des macrocycles quasi-purs.

S'assurer de l'architecture cyclique des macromolécules constitue une première étape importante après la réalisation des réactions de cyclisation. Mais l'extension de telles architectures aux copolymères diblocs et triblocs et la volonté de trouver des moyens de contrôler la taille et la morphologie des particules à l'échelle nanoscopique, ont permis de pousser plus loin l'investigation des propriétés physico-chimiques des macrocycles.

III. Propriétés physico-chimiques spécifiques des cycles

III. 1. La température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse d'un polymère est la température à laquelle il passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.

Semlyen et al.[104] ont déterminé les températures de transition vitreuse (Tg) de poly(diméthylsiloxane)s cycliques par analyses enthalpiques différentielles en 1985. Lorsque la masse molaire diminue, la Tg des composés cycliques augmente. Lorsque les degrés de polymérisation sont élevés, les Tg des macrocycles et de leurs équivalents linéaires tendent chacun vers une même valeur asymptotique Tg(∞), celle des polymères cycliques restant légèrement supérieure à celle de leurs homologues linéaires. La même année, Roovers[105] a mesuré les Tg de polystyrènes cycliques et observé une légère diminution de la Tg des PS cycliques lorsque la masse molaire diminue, et une nette chute dans le cas des mêmes composés linéaires.

Le comportement des Tg des PDMS est particulier. En 1987, DiMarzio et Guttman [106,107] présentent leur théorie sur la variation des Tg des polymères cycliques en fonction de la masse molaire, à partir de résultats concernant les PDMS, les polystyrènes et les poly(2-vinylpyridine)s. Cette théorie repose sur l'entropie de configuration des chaînes cycliques reliée au nombre de configurations possibles des cycles. En raison de l'absence de bouts de chaînes dans ces derniers, leur entropie de configuration est plus faible. Cette entropie présente un minimum à T = Tg ce qui implique que la Tg des cycles doit toujours être supérieure à celles des polymères linéaires correspondants. Cette théorie prévoit aussi l'augmentation de la Tg des polymères linéaires avec la masse molaire tandis que celles des composés cycliques diminue (Figure 6). Cette évolution a été décrite lors de travaux de Hogen-Esch sur des polystyrènes[29], des P2VP [30-32, 108], préparés par le procédé bimoléculaire, et sur des copolymères à blocs poly(styrène-*b*-2-vinylpyridine) [41,42].

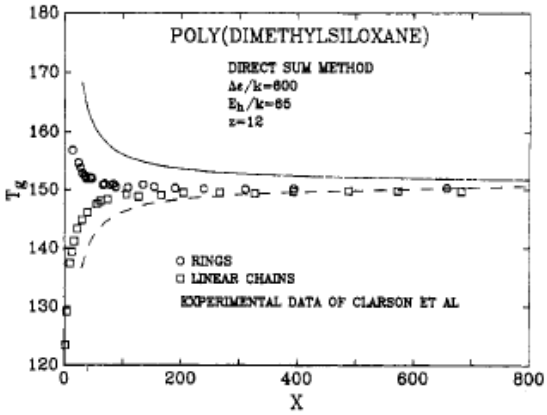


Figure 6 : Températures de transition vitreuse expérimentales (points) et théoriques (courbes) du PDMS [106].

Tous les cas étudiés ne vérifient pas la théorie de DiMazio[106]. En effet, des poly(phényl méthyl siloxane)s étudiés par Clarson et al.[109], de même que des polystyrènes cycliques et des poly(2-chloro éthyl vinyl éther) cycliques obtenus par Schappacher et al. [62, 63] grâce au procédé unimoléculaire, présentent des comportements différents. Dans ces cas, une diminution des Tg des polymères cycliques vers les très faibles masses molaires est observée, la Tg des cycles restant néanmoins supérieure à celles de leurs équivalents linéaires, du fait de l'absence de bouts de chaînes et des contraintes internes imposées par l'architecture cyclique. Le comportement des équivalents linéaires est, lui, identique à celui décrit par la théorie de DiMazio.

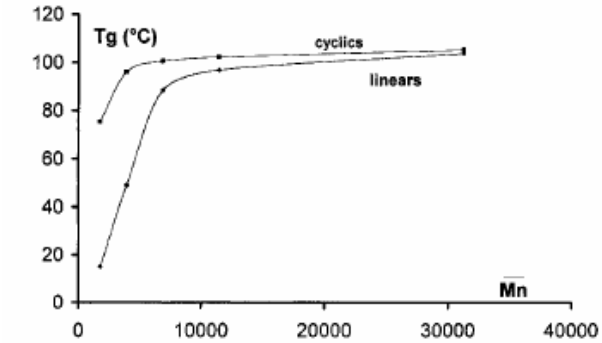


Figure 7 : Évolution des Tg de polystyrènes linéaires et cycliques en fonctions de la masse molaire[71].

Hogen-Esch[110,111] a ensuite réexaminé ses résultats pour obtenir finalement un comportement similaire pour les P2VP et les polystyrènes cyclisés par voie bimoléculaire, c'est-à-dire une diminution de la Tg des P2VP et des polystyrènes cycliques lorsque la masse

molaire diminue. Ses précédentes conclusions de 1985 ont été attribuées à l'effet du bromure de lithium formé au cours de la réaction de couplage bimoléculaire et complexé avec les cycles.

La présence de chaînes linéaires résiduelles n'explique pas cette évolution de la Tg des polymères cycliques car ce comportement a aussi été observé sur des échantillons de cycles d'une grande pureté.

III. 2. Étude rhéologique

Au milieu des années 80, les auteurs se sont intéressés au comportement viscoélatique des polymères cycliques [103,105,112-114]. Ceux-ci diffusent plus lentement, par reptation, que leurs homologues linéaires du fait de l'absence de bouts de chaîne. Des mesures dynamiques en cisaillement et en fluage ont donc été effectuées sur des PS et des poly(butadiène)s cycliques afin de déterminer des paramètres tels que le module de complaisance J, les modules de conservation G' et de perte G" et ainsi le module au plateau G^0_N.

Dans la zone viscoélastique, le module de conservation des cycles G'_C est inférieur au module de conservation G'_L des équivalents linéaires. Il en va de même pour le module de perte G" :

$$G''_C < G''_L \qquad (18)$$

Le module au plateau des cycles, $G^0_N(C)$ est égal à la moitié du module au plateau $G^0_N(L)$ des polymères linéaires correspondants :

$$G^0_N(C) = 0{,}5\ G^0_N(L) \qquad (19)$$

Il est alors possible d'accéder à la masse molaire critique Mc, masse molaire à laquelle apparaissent les premiers enchevêtrements, car celle-ci est inversement proportionnelle à G^0_N. On en déduit que la masse molaire critique des cycles est égale au double de celle des équivalents linéaires, soit :

$$Mc = \frac{\boldsymbol{cons\tan te}}{\boldsymbol{G^0{}_N}} \Rightarrow Mc\ (C) = 2\ Mc\ (L) \qquad (20)$$

La complaisance J des cycles est supérieure à celle des polymères linéaires comme l'ont montré des travaux réalisés sur des poly(butadiène)s linéaires et cycliques [112].

Dans le régime newtonien, la viscosité apparente η_0 d'un polymère linéaire varie proportionnellement à la masse molaire M ou à $M^{3,4}$. Lorsque la masse molaire est inférieure à Mc, le rapport des viscosités apparentes η_0 des polymères linéaires et cycliques η_0 (C) / η_0 (L)

est à peu près égal à 0,5. Lorsque la masse molaire est supérieure à la masse molaire critique, alors :

$$\eta_0(C) \propto M^{3,8-3,9} \text{ et } \eta_0(L) \propto M^{3,4} \quad (21)$$

Pour les polystyrènes, Mc est égale à 35000 g/mol et elle est comprise entre 24500 et 27000 g/mol pour les PDMS. La viscosité à l'état fondu des polymères cycliques est toujours inférieure à celle de leurs homologues linéaires car il y a moins d'enchevêtrements dans les systèmes cycliques puisque comme nous l'avons indiqué précédemment, Mc (C) vaut le double de Mc (L). Ainsi, pour les PS cycliques, Mc (C) est égal à 58000 g/mol.

Si l'on ajoute des chaînes linéaires aux cycles, la valeur du module au plateau et donc la viscosité à l'état fondu, augmentent [112]. Des poly(butadiène)s cycliques contenant de 20 à 25 % de chaînes linéaires, présentent la même valeur de la viscosité apparente que leurs homologues linéaires. La présence de ces chaînes linéaires augmente la densité d'enchevêtrement ce qui explique les comportements observés.

Il est aussi très intéressant d'étudier les différences de propriétés dynamiques et statiques, à l'état fondu et en solution, des copolymères diblocs cycliques et de les comparer à celles de leurs homologues linéaires.

III. 3 Étude en solution des copolymères diblocs cycliques

III. 3. 1. Rappels théoriques

Il peut être utile de rappeler quelques notions sur les auto-assemblages en solution de copolymères diblocs. Une des propriétés les plus intéressantes des copolymères diblocs A-*b*-B en solution est leur capacité à s'auto-assembler en micelles de formes diverses lorsque ceux-ci sont dissous dans un solvant sélectif de l'un des blocs, c'est-à-dire thermodynamiquement bon pour ce bloc et mauvais solvant pour l'autre bloc[115,116]. De telles micelles se caractérisent par leur structure cœur-couronne. Par exemple, dans le cas d'un copolymère amphiphile contenant un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, et dissous dans une phase aqueuse, le bloc hydrophobe forme le cœur de la micelle et le bloc hydrophile la couronne. La plupart des travaux publiés sur les propriétés physico-chimiques des copolymères concernent des systèmes linéaires.

La micellisation se produit lorsque la concentration en copolymère est supérieure à une concentration appelée concentration micellaire critique (ou c.m.c), pour une température donnée. De même, pour une concentration donnée, il est possible de définir une température de

micellisation critique (cmt). Les paramètres structuraux de ces micelles à l'état thermodynamique, c'est-à-dire leur morphologie, leur taille, les dimensions du cœur et de la couronne, le nombre d'agrégation, dépendent de facteurs[117,118] tels que la nature chimique de chaque bloc, leur taille, les interactions solvant-polymère, mais aussi la concentration, la température[115,119] et le pH[120] de la solution. Les auto-assemblages peuvent prendre des formes diverses, le plus souvent sphériques, mais aussi cylindres, vésicules, sphères creuses, etc… Il est apparu récemment que l'architecture macromoléculaire jouait aussi un rôle. Ainsi, un autre paramètre de contrôle de ces morphologies est la cyclisation[121]. Rappelons que les copolymères cycliques ne possèdent pas de bouts de chaînes.

En dessous de la cmc, les copolymères sont présents dans la solution sous forme de chaînes libres. A concentration égale à la cmc, il y a coexistence de micelles et de chaînes libres, comme dans le cas des tensioactifs de faible masse molaire. Si on augmente encore la concentration au-delà de la concentration critique de gel (cgc), alors les micelles s'ordonnent en réseaux : c'est la frontière entre le régime dilué et le régime semi-dilué.

Deux forces régissent la formation des micelles : une force attractive entre les blocs insolubles, conduisant à la formation des agrégats micellaires, et une force répulsive entre les segments solubles, ce qui empêche une croissance illimitée de la micelle. Différents facteurs peuvent influer sur la balance entre ces deux forces, au travers du contrôle de trois paramètres : (i) l'étirement des blocs formant le cœur de la micelle, les blocs étant plus ou moins étirés selon la sélectivité du solvant ; (ii) l'énergie interfaciale entre le cœur des micelles et le solvant ; (iii) les interactions entre les blocs constituant la couronne des micelles. L'équilibre entre ces différentes forces détermine la taille et la forme adoptée par les auto-assemblages des macromolécules en solution. C'est pourquoi le terme « *micelles* » est une terminologie qui regroupe des morphologies variées, allant de la sphère, pleine ou creuse, à des cylindres (creux ou non), jusqu'à des structures plus complexes telles que des vésicules.

Les micelles issues de l'auto-assemblage en solution de copolymères diblocs amphiphiles, peuvent être classées en deux catégories, directes et inverses[115], par analogie avec le cas des tensioactifs de faible masse molaire. Dans le cas d'une macromolécule composée d'un bloc hydrophile et d'un bloc hydrophobe, les micelles formées dans un solvant polaire tel que l'eau sont dites « directes », le cœur étant constitué du bloc hydrophobe et la couronne du bloc hydrophile. Dans un solvant non polaire, les micelles sont dites inverses, constituées d'un cœur hydrophile et d'une couronne hydrophobe. La longueur de chaque segment joue aussi un rôle. Si le bloc formant la couronne est plus grand que celui formant le cœur, les micelles

obtenues sont de type « *star-like* » ou dites en étoile. Si le cœur est plus grand que la couronne, on appelle ces micelles de type « *crew-cut* ».

Si la structure de ces deux types de micelles (*star-like* et *crew-cut*) diffère, il en va de même de leur méthode d'obtention[116]. Les micelles de type « *star-like* » sont obtenues généralement par dissolution directe, dans un solvant sélectif de l'un des blocs, d'un copolymère dibloc fortement asymétrique. Le solvant est thermodynamiquement bon pour le bloc le plus long. Il y a alors agrégation des segments les plus courts, insolubles, pour former le cœur des micelles, les segments longs, solubles, constituant la couronne. Ces micelles adoptent généralement une géométrie sphérique. Dans le cas des micelles « *crew-cut* », les segments insolubles sont très longs et la dissolution directe peut s'avérer impossible. La méthode dite des « co-solvants » est alors utilisée afin d'obtenir des micelles « *crew-cut* » stables. Le principe consiste à solubiliser d'abord le copolymère dans un solvant non sélectif (thermodynamiquement bon pour les deux blocs) puis à ajouter graduellement au système un solvant sélectif du bloc le plus court. Le solvant non sélectif peut ensuite être retiré du système par évaporation ou par dialyse. La géométrie de ces micelles est plus complexe que dans le cas des micelles en étoile. Les micelles *crew-cut* peuvent donner lieu à des morphologies telles que des bâtonnets, des vésicules, des lamelles, des tubules, etc… comme Eisenberg[122-132] a pu le montrer, par MET, pour des solutions aqueuses de copolymères PS-*b*-PAA, PS-*b*-POE, PS-*b*-P4VP.

Différents paramètres structuraux décrivent ces deux types de micelles. Parmi eux, on retrouve la cmc et la cmt définies précédemment, la morphologie, la masse molaire de la micelle $M_{micelle}$ qui permet de calculer, connaissant la masse molaire M d'une chaîne copolymère, le nombre d'agrégation Z c'est-à-dire le nombre de chaînes constituant une micelle ($Z = M_{micelle}/M$). Les autres paramètres structuraux sont le rayon de giration R_g de la micelle, son rayon hydrodynamique R_H, le rayon du cœur de la micelle (R_C) et l'épaisseur de sa couronne ($L = R_H - R_C$). De nombreuses techniques expérimentales permettent de déterminer ces différents paramètres[116].

Différentes théories plus ou moins complexes ont été élaborées afin d'expliquer ou de prédire le comportement des copolymères en solution. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories : celles faisant appel aux lois d'échelle, et celles utilisant les théories de champs moyens. Une étude pionnière basée sur les lois d'échelle et utilisée pour décrire des micelles *crew-cut* provient de de Gennes[133] en 1978. De Gennes prédit alors que pour un étirement uniforme des chaînes constituant le cœur de la micelle, on a :

$$R_C \approx aN_B^{2/3}(\gamma a^2/T)^{1/3} \quad \text{et} \quad Z \approx N_B\, \gamma a^2/T \tag{22}$$

où γ est la tension interfaciale entre les segments A et B et où a est la longueur du segment.

Daoud et Cotton[134] ont ensuite étudié les copolymères diblocs en bon solvant dans le cas de micelles « *star-like* » (modèle des “blobs”) et ont pu relier le rayon total de la micelle au nombre d’agrégation Z et au degré de polymérisation du bloc soluble N_A :

$$R \approx N_A^{3/5} Z^{1/5} \tag{23}$$

Zhulina et Birshtein[135] ont examiné le cas particulier des copolymères diblocs en solvant sélectif et établi quatre régimes différents selon le nombre d’unités monomères de chaque bloc du copolymère A-B. Ces résultats ont ensuite été confirmés par Halperin[136] dans le cas de micelles « *star-like* ». Ces lois d’échelle prévoient que le nombre d’agrégation Z et le rayon du cœur R_C dépendent uniquement de la taille du bloc insoluble. Les travaux se sont poursuivis jusqu'à aujourd'hui avec ceux très récents de Wu et Gao[137] sur les nanostructures coeur-couronne qui ont permis d’établir que dans un régime intermédiaire entre les micelles « *star-like* » et « *crew-cut* », R_C dépend aussi du bloc soluble. On peut aussi citer les travaux de Shusharina et al.[138,139] sur les copolymères à blocs constitués d'un bloc polyélectrolyte ainsi que d'un bloc neutre en solvant sélectif.

En ce qui concerne les théories de champs moyens, les pionniers furent Noolandi et Hong[140] en 1983. Ils ont déterminé la taille à l’équilibre et le nombre d’agrégation des micelles formées par des copolymères diblocs A-*b*-B dans un solvant sélectif, en fonction du degré de polymérisation du copolymère. Les résultats obtenus sont alors en accord avec les conclusions des lois d’échelle de de Gennes mais aussi avec les résultats expérimentaux obtenus, par SAXS et SANS, pour de tels systèmes. Whitmore[141] a ensuite complété les travaux de Noolandi[140] pour montrer que le rayon du cœur des micelles était lié à la longueur du bloc soluble par la relation suivante :

$$R_C \approx N_B^{\beta} N_A^{\mu} \tag{24}$$

avec $0{,}67<\beta<0{,}76$ et $-0{,}1<\mu<0$

De nombreuses évolutions ont été rapportées pour ces différents modèles, notamment dans le domaine des théories SCFT. Parallèlement à ces études, Leibler[142] puis Nagarajan[143] ont développé des travaux théoriques visant eux aussi à comprendre et prédire le phénomène d’auto-assemblage des copolymères dissous dans un solvant sélectif. Contrairement aux travaux de de Gennes, Leibler, Noolandi et Zhulina, mais en accord avec les théories de Gao et Whitmore, Nagarajan reconnaît une forte influence du bloc soluble sur les auto-assemblages des copolymères en solution, influence d’autant plus forte que le solvant sélectif utilisé est un

très bon solvant du bloc soluble. Ces différents travaux ont alors permis l'étude de paramètres variés, tels que la concentration micellaire critique, le nombre d'agrégation, la température[144], la polymolécularité du copolymère[145,146]. D'autres approches théoriques plus récentes se sont développées, comme les méthodes de simulation Monte carlo[147].

Le développement des méthodes de synthèse des macromolécules à architecture cyclique s'est accompagné de nombreux travaux théoriques prédisant le comportement des macrocycles en solution[121,148-153].

III. 3. 2. Études expérimentales sur les copolymères cycliques en solution

Des travaux ont été réalisés sur des copolymères PS-*b*-PI, PS-*b*-PB, PEO-*b*-PPO diblocs linéaires et cycliques dans divers solvants sélectifs[154-161]. Le système le plus étudié est bien sûr le cas des PS-*b*-PI dans l'heptane ou le décane, bons solvants du bloc poly(isoprène) mais mauvais pour le bloc polystyrène. Les études ont été conduites en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (DDL), la diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS) sous cisaillement, ou encore l'AFM, la microscopie électronique en transmission (MET) et la cryo-MET. Les travaux concernent un copolymère cyclique de $\overline{DP}$ 290 pour le bloc PS et 110 pour le bloc PI, préparé par le procédé unimoléculaire[156-161]. Dans le cas du copolymère linéaire, l'auto-assemblage se fait sous forme de micelles sphériques, monodisperses, de diamètre hydrodynamique égal à 50 nm, indépendant de la concentration dans le domaine étudié. Par contre, son équivalent cyclique (de mêmes degrés de polymérisation pour chaque bloc que le précurseur linéaire) s'auto-assemble en micelles dont la forme et la taille sont dépendantes de la concentration. En dessous de 2 mg/ml, dans l'heptane, les micelles sont sphériques de diamètre légèrement inférieur à celui des précurseurs linéaires. Par contre la polydispersité est supérieure à celle de l'homologue linéaire. Les plus petites micelles, obtenues aux faibles concentrations, correspondent à une architecture de micelle type « tournesol » (*sunflower-like*) avec un cœur en PS et une couronne de PI (Figure 8). Aux plus fortes concentrations, l'observation de micelles cylindriques allongées s'explique par le fait que les micelles « *tournesol* » peuvent s'interconnecter pour former une morphologie allongée, fortement favorisée par les interactions cœur – cœur (PS – PS). Les longueurs de ces objets atteignent le micromètre pour un diamètre de 30 nm. De plus, la taille de ces objets dépend fortement de la concentration, le rayon hydrodynamique de l'équivalent « sphère » variant de 10 nm à plusieurs centaines de nm lorsque la concentration varie de 0,01 à 0,5 % poids.

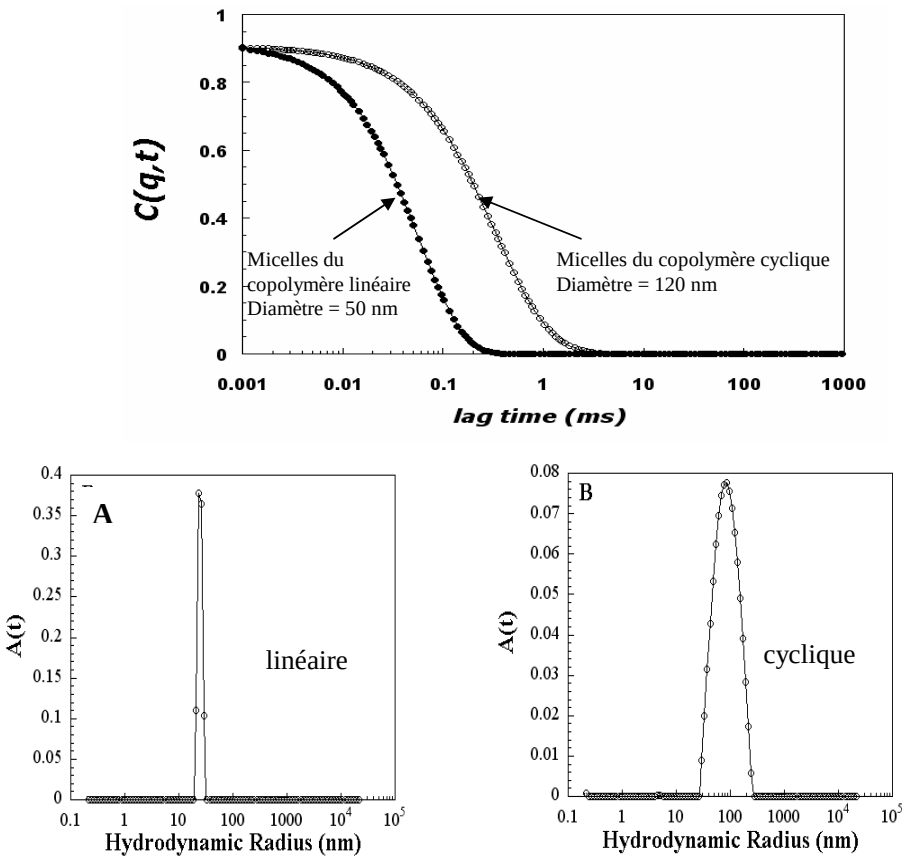


Figure 8 : Fonctions d'auto-corrélation et analyse Contin de PS_{290}-*b*-PI_{110} dans l'heptane à 0,01% [157].

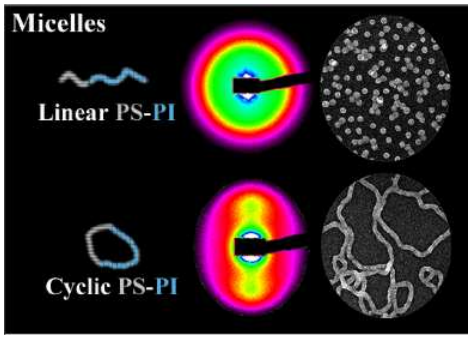


Figure 9 : Morphologie du PS_{290}-PI_{110} linéaire et cyclique dans le décane, vue par SAXS (sous cisaillement), solutions à 0,2% [156].

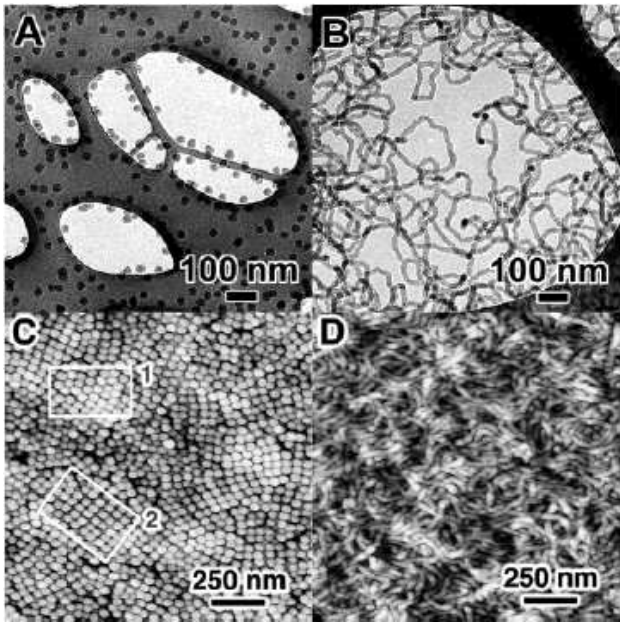


Figure 10 : Images obtenues par cryo-TEM après sublimation de l'heptane (A : PS_{290}-PI_{110} linéaire et B : cyclique, à 0,2 % dans l'heptane) et AFM (C : linéaire et D : cyclique, à 0,5 % dans l'heptane) [158].

Les figures 10C (linéaire) et 10D (cyclique) ont été obtenues par AFM. Pour les copolymères linéaires, les micelles ont une distribution de taille étroite et un diamètre moyen de 40 nm environ, ce qui confirme la DDL. Elles adoptent soit un empilement hexagonal (région 1), soit cubique (région 2). Pour les cycliques, on trouve une morphologie « *wormlike* » c'est-à-dire en forme de vers pour des solutions à 0,5 % poids, alors qu'on observe aussi des petites micelles en « tournesol » avec une concentration de 0,1 % poids.

Ces différentes techniques ont fourni les mêmes résultats même si des différences de taille apparaissent entre la DDL (50 nm pour les micelles sphériques) et la TEM (35 nm). Cette différence s'explique par le rétrécissement de la couronne de PI lors de la sublimation de l'heptane dans le microscope.

Il est possible de proposer une représentation schématique des micelles cylindriques résultant de l'assemblage des micelles « tournesol » (Figure 11).

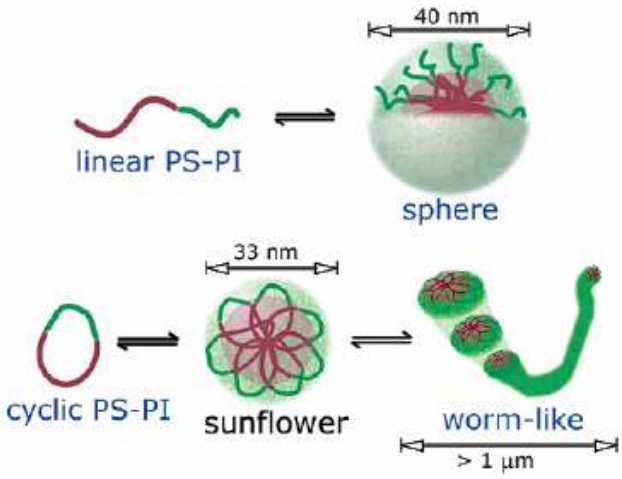


Figure 11 : Modèle schématique de la formation des micelles cylindriques [157].

Au-delà de 5 mg/ml dans l'heptane, les PS_{290}-PI_{110} cycliques forment des vésicules que l'on ne peut obtenir avec le précurseur linéaire (Figure 12). La DDL montre une augmentation de la taille des objets formés par auto-assemblage des cycles dans l'heptane et le décane avec la concentration. Le diamètre obtenu est de 640 nm dans l'heptane, mais est plus petit dans le décane, de l'ordre de 180 nm à 25 °C. Dans le cas des cycles de PS_{290}-*b*-PI_{110} , en plus de l'influence de l'architecture des macromolécules, du choix du solvant sélectif du bloc PI (heptane ou décane) et de la concentration, on peut noter, aux fortes concentrations, une influence de la température des solutions sur le rayon hydrodynamique des objets formés. En effet, dans le décane à 25 °C, le rayon hydrodynamique mesure 90 nm mais augmente à 173 nm pour une température de 10 °C. Le rayon hydrodynamique du précurseur linéaire ne dépend ni de la concentration dans la gamme étudiée, ni de la température. La dépendance angulaire en DDL a montré que les objets formés par les cycles ne pouvaient être sphériques et qu'ils étaient de plus polydisperses. La cryo-TEM a permis d'apporter des informations complémentaires sur les morphologies présentes en solution mais aussi sur leur mécanisme de formation. A 2 mg/ml dans l'heptane, il y a coexistence des micelles cylindriques (« *worm-like* ») et de vésicules de diamètre de quelques centaines de nm. L'épaisseur de la bicouche des vésicules est égale au diamètre des micelles allongées « *worm-like* », c'est-à-dire 20 nm. Les images ont aussi révélé la présence en solution, à 5 mg/ml dans l'heptane, d'assemblages en forme de pieuvre qui consistent en des vésicules incomplètes connectées à plusieurs cylindres (Figures 12b et 12c). Dans le décane par contre, les micelles cylindriques sont présentes mais aucune vésicule n'a été observée, même pour une concentration de 8 mg/ml.

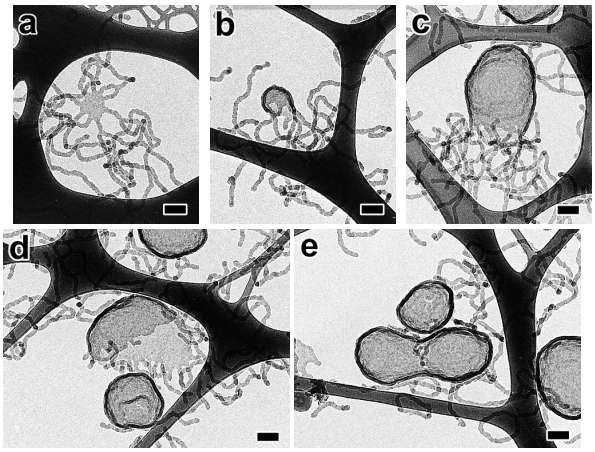


Figure 12 : Formation de vésicules dans le cas de PS_{290}-PI_{110} cycliques à 5 g.L^{-1} dans l'heptane[159].

Des copolymères cycliques de PS-*b*-PB[155] ont été synthétisés selon une méthode décrite précédemment, à partir de copolymères triblocs PS-*b*-PB-*b*-PS ($\overline{DP}_{PS}$ = 207 et $\overline{DP}_{PB}$ = 426), le bloc PS étant deutéré ou non. L'étude des micelles de ces copolymères linéaires et cycliques a été menée par DDL et diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) pour des solutions dans le décane (bon solvant du bloc PB) et dans le diméthylformamide (DMF, bon solvant du bloc PS). Dans le décane, les micelles sont composées d'un cœur de PS et d'une couronne de PB et c'est l'inverse qui se produit par dissolution dans le DMF (Schéma 13).

Les copolymères cycliques proviennent de la cyclisation par procédé bimoléculaire de copolymères triblocs PS-*b*-PB-*b*-PS linéaires. Des diblocs linéaires PS-*b*-PB de masse molaire voisine de celles des copolymères linéaires PS-*b*-PB-*b*-PS et de leurs équivalents cycliques diblocs PS-*b*-Pb ont aussi été préparés afin de comparer les comportements en solution. Dans le décane, pour un copolymère quasi-symétrique (fraction volumique en PS de 56 %), il apparaît que le nombre d'agrégation du tribloc linéaire est le plus élevé, celui de son équivalent cyclique dibloc étant le plus faible. Les micelles de cycles sont monodisperses et il y a formation de boucles, le cœur contenant 100 % du polystyrène. Les micelles du dibloc linéaire sont des micelles en étoile, conformément à la théorie de Daoud et Cotton. Dans le cas du tribloc, il y a 63 % de micelles contenant 100 % du polystyrène au cœur de la micelle (boucles dans le cœur et la couronne) et 37 % de cas pour lesquels seulement la moitié du PS se trouve dans le cœur, l'autre moitié pendant en dehors, ce qui augmente le nombre d'agrégation. La couronne des micelles de dibloc linéaire est la plus épaisse, celle des cycles la plus mince, celle des triblocs linéaires possédant une épaisseur intermédiaire. Le rayon hydrodynamique du dibloc linéaire vaut alors 28,4 nm, celui du cycle 26,8 et celui du tribloc linéaire 31,6 nm. Dans le DMF, les micelles de cycles ont un cœur constitué de 100 % de PB

sous forme de boucles et il en est de même pour la couronne de PS. Les micelles de dibloc et de tribloc linéaires sont des micelles type « *star-like* ». Les nombres d'agrégation mesurés suivent l'ordre suivant :

$$Z_D > Z_T > Z_C$$

où les indices D, T et C représentent respectivement les diblocs linéaires, les triblocs linéaires et les cycles. Les cycles ont un rayon hydrodynamique de 23,2 nm, les diblocs linéaires de 30,1 nm et les triblocs de 26,4 nm.

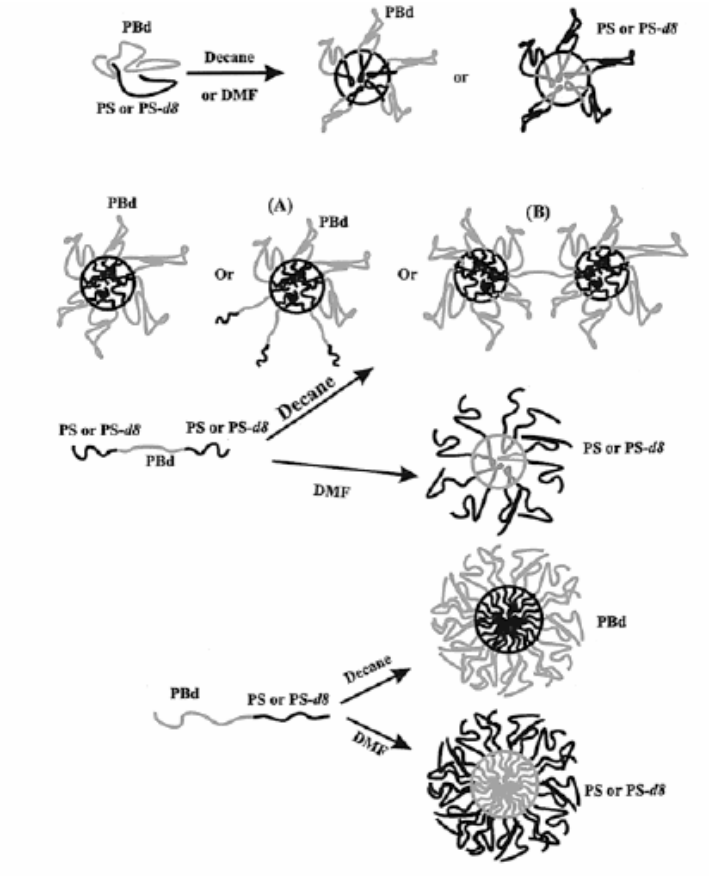


Schéma 13 : Auto-assemblage en solution de copolymères linéaires diblocs PS-*b*-PB et triblocs PS-*b*-PB-*b*-PS et de l'équivalent cyclique dibloc [155].

Le cas de copolymères PEO-*b*-PPO cycliques, synthétisés à partir de copolymères triblocs linéaires PEO-*b*-PPO-*b*-PEO, a aussi été étudié, pour des solutions dans l'eau. Il apparaît que les cmc des copolymères diblocs cycliques sont équivalentes ou légèrement inférieures à celles du tribloc linéaire précurseur. La dépendance en température de ces cmc est faible dans le cas des cycles, comparativement à celle des triblocs linéaires.

III. 3. 3. Effet de l'ajout d'homopolymère aux solutions de macrocycles

L'effet de l'ajout d'homopolymère PS de faible masse molaire à une solution de PS_{290}-*b*-PI_{110} a aussi été étudié[160]. Dans le cas du copolymère linéaire et cyclique, on observe par DDL une augmentation de la taille des micelles par ajout d'homopolymère PS aux solutions dans l'heptane et cette augmentation est si importante qu'elle ne peut être imputée au seul gonflement des micelles. L' ajout de PS à une solution de PS_{290}-*b*-PI_{110} linéaire (noté (L)) dans l'heptane a pour effet de passer des micelles sphériques à des micelles cylindriques, de même diamètre que les micelles sphériques (Figure 13). Dans le cas de l'équivalent cyclique (PS_{290}-*b*-PI_{110} (C)) en solution dans l'heptane, on passe des cylindres à des vésicules (Figure 14). Une telle transition cylindres-vésicules a été rapportée par Eisenberg et al.[123] lors de la modification de la composition de copolymères diblocs de PS-*b*-PAA ou encore par Bates et al.[162,163] lors de travaux portant sur des PB-*b*-PEO, par augmentation de la fraction volumique en PEO.

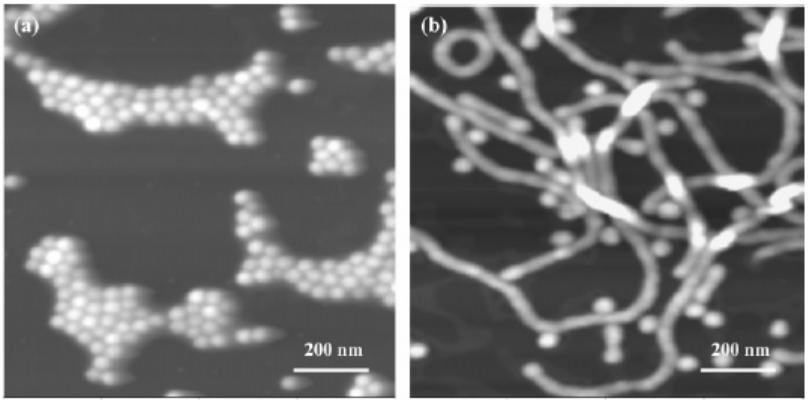


Figure 13 : AFM solutions de PS_{290}-PI_{110} (L) à 3 mg/ml dans l'heptane (a) sans ajout d'homo PS (b) avec 2 % de PS [160].

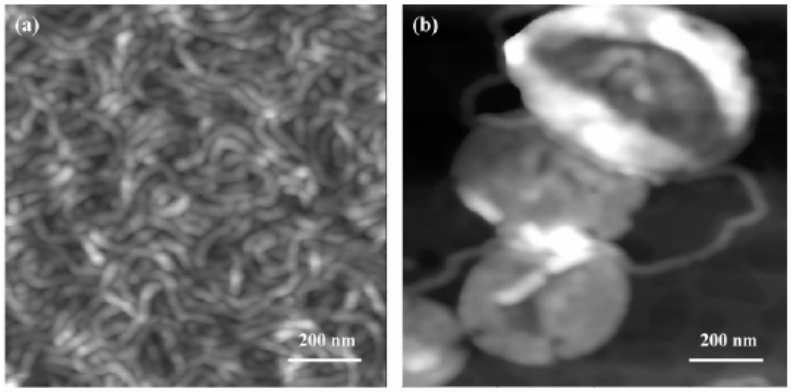


Figure 14 : AFM solutions de PS_{290}-PI_{110} (C) à 3 mg/ml dans l'heptane (a) sans ajout d'homo PS (b) avec 2 % de PS [160].

III. 4. Nano-organisation des films de copolymères diblocs cycliques

Les polymères sont généralement incompatibles entre eux. Lorsqu'on synthétise un copolymère, on lie donc, par une liaison covalente, deux blocs chimiquement incompatibles. L'enthalpie libre du système est alors modifiée. La copolymérisation donne lieu à une ségrégation de phase à l'état solide, le système est déstabilisé, à cause de deux contributions énergétiques : celle caractérisée par le paramètre d'interaction χ (ou paramètre de Flory – Huggins) entre les unités monomères, paramètre caractérisant l'incompatibilité entre les blocs, et une contribution entropique due au confinement et à la frustration de la chaîne et liée au degré de polymérisation total N. Ce phénomène confère donc à la chaîne copolymère des propriétés conformationnelles spécifiques. En jouant sur de nouvelles combinaisons de blocs, on peut modifier le diagramme de phase « classique », obtenu notamment pour les systèmes les plus étudiés types flexibles ou semi-flexibles, dits « coil-coil ». De tels systèmes ont des énergies de cohésion similaire et c'est l'incompatibilité entre les blocs qui contrôle la séparation de phases.

Par contre, en introduisant une asymétrie conformationelle, en augmentant la rigidité de l'un des blocs voire même des deux par exemple, avec des copolymères de type rigide – flexible (« *rod-coil* »), on obtient de nouvelles morphologies[164,165]. Une autre méthode consiste à augmenter les contraintes entropiques internes en jouant sur l'architecture des chaînes copolymères, par cyclisation notamment.

III. 4. 1. Généralités sur les copolymères linéaires type flexible-flexible

En ce qui concerne l'auto-assemblage en masse, le cas le plus simple et le plus décrit dans la littérature, concerne des copolymères linéaires de type flexible-flexible ou encore « coil-coil », comme par exemple les copolymères de PS-*b*-PI. Ces systèmes se composent de deux blocs chimiquement incompatibles. Le diagramme de phase d'un tel système est bien connu[166]. La microséparation de phases, engendrée par le couplage énergétiquement défavorable de deux blocs incompatibles, fournit toute une variété de morphologies (Figure 15).

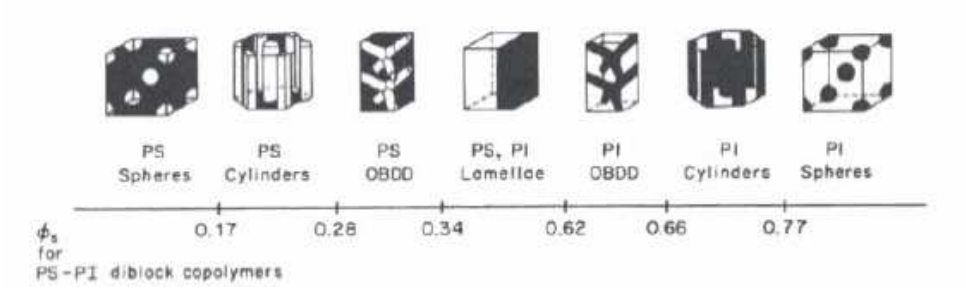


Figure 15 : les différentes phases obtenues dans le cas d'un copolymère PS-*b*-PI linéaire[166].

C'est la liaison covalente entre les deux blocs qui empêchent une séparation de phases macroscopique, que l'on peut observer dans le cas d'un mélange d'homopolymères incompatibles. La microséparation de phases est alors nécessaire pour que les interactions répulsives entre les blocs incompatibles soient minimales, et elle se produit sur une distance de l'ordre de la taille des blocs. Plusieurs chaînes du copolymère dibloc peuvent mettre en commun leurs blocs respectifs. Comme nous l'avons déjà dit, la ségrégation de phase est gouvernée par le paramètre de Flory-Huggins, χ_{AB} qui mesure l'incompatibilité entre les blocs A et B d'un copolymère A-*b*-B. Si la valeur du paramètre χ_{AB} est positive, alors les blocs sont incompatibles, ce qui représente la majorité des cas. Un χ_{AB} négatif traduit une compatibilité des blocs. χ_{AB} est inversement proportionnel à la température (T) et peut être exprimé de la façon suivante :

$$\chi_{AB} = \boldsymbol{a} + \frac{\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{T}} \qquad (25)$$

où a et b sont des paramètres propres au système étudié.

Il est aussi important de rappeler que deux autres facteurs jouent sur la microséparation de phases : le degré de polymérisation total du copolymère, N ($N = N_A + N_B$ avec N_A et N_B degrés de polymérisation respectivement des blocs A et B), et les fractions volumiques en chacun des blocs, notées f_A et f_B ($f_A + f_B = 1$).

Le paramètre réduit $\chi_{AB}N$ a ainsi été introduit pour déterminer le pouvoir compatibilisant du copolymère à blocs. Il définit les domaines de compatibilité et d'incompatibilité des deux blocs et dépend aussi de f, fraction volumique de l'un des blocs. Le système est compatible lorsque $\chi_{AB}N$ est inférieur à une valeur critique $(\chi_{AB}N)_C$. On se trouve alors dans un état désordonné. Dans le domaine d'incompatibilité (forte ségrégation $\chi_{AB}N > (\chi_{AB}N)_C$), et selon la valeur de $\chi_{AB}N$, il y a formation d'une structure ordonnée, le système pouvant s'organiser en une grande variété de morphologies (cubique faces centrées, hexagonale, gyroïde, lamellaire)[164,167]. Pour $\chi_{AB}N = (\chi_{AB}N)_C$, on se situe à la frontière entre les

domaines ordonné et désordonné, c'est la transition ordre-désordre. Les différentes morphologies obtenues dans le domaine ordonné sont fonction de la fraction volumique de chaque bloc. Par exemple, pour un copolymère symétrique (f_A=f_B), une morphologie lamellaire est observée, qui se compose d'une succession de couches A et B. Lorsque f_A augmente, des morphologies cylindriques puis sphériques sont formées, et constituées du bloc B au cœur et d'une matrice continue de bloc A. La position des frontières entre ces différentes phases, et les phases elles-mêmes, dépendent du régime de ségrégation. Trois régimes peuvent être définis grâce au paramètre réduit $\chi_{AB}N$: (i) le domaine de faible ségrégation : $\chi_{AB}N \leq 10$, (ii) le domaine des fortes ségrégations $\chi_{AB}N > 100$, (iii) un domaine intermédiaire pour lequel $10 < \chi_{AB}N < 100$.

Plusieurs théories ont été élaborées depuis la fin des années 60[168-170] afin de modéliser ces trois régimes. En 1975, Helfand[171-173] développe la théorie générale des champs moyens ou SCFT (Self-Consistent Field Theory), outil préalablement utilisé pour prédire les propriétés interfaciales entre deux homopolymères et qui permettra ensuite de modéliser le diagramme de phases des copolymères à blocs linéaires de type flexible-flexible. Différentes étapes ont conduit au premier diagramme de phases d'un copolymère à blocs linéaire de type « coil-coil », par la modélisation du régime de faible ségrégation d'une part, et de forte ségrégation d'autre part.

En 1980, Leibler[174] est le premier à modéliser le régime de faible ségrégation en utilisant la théorie des champs moyens fondée sur l'Approximation de la phase aléatoire RPA (« *Random Phase Approximation* »). Ses travaux sont ensuite repris par Fredrickson et Helfand[175] qui introduisent la notion de fluctuation de composition afin de décrire la transition ordre-désordre. Plusieurs auteurs, Olvera de la Cruz[176], Hamley[177], Tang [178], ont par la suite complété la théorie des champs moyens esquissée par Leibler[174]. Dans ce régime de faible ségrégation, dans le cas d'un copolymère symétrique (f_A = 0,5), le paramètre réduit critique $(\chi_{AB}N)_C$ est égal à 10,5 pour une architecture linéaire. Entre la phase désordonnée et la phase lamellaire (Figure 16), une transition directe du deuxième ordre est prédite alors qu'une transition d'ordre 1 entre la phase désordonnée et la phase cubique BCC (Body Centred Cubic) est attendue pour les autres compositions. Les transitions ordre-ordre sont possibles par modification du paramètre réduit $\chi_{AB}N$ et/ou de la fraction volumique des blocs. La périodicité des structures varie dans ce régime comme $N^{1/2}$.

Helfand et Wasserman[171-173] ont, les premiers, modélisé le régime de forte ségrégation ($\chi_{AB}N > 100$) en introduisant dans la théorie SCFT l'approximation d'une faible épaisseur d'interface entre les blocs microségrégés, alors que cette même interface est large dans le cas

du régime de faible ségrégation. Semenov[179] a quant à lui développé un modèle pour $\chi_{AB}N \rightarrow \infty$ dont les résultats sont en accord avec ceux de Helfand et Wasserman. Dans le domaine de forte ségrégation, les frontières entre les phases sont des lignes verticales donc indépendantes du paramètre $\chi_{AB}N$. Le passage d'une morphologie à une autre est possible par simple modification de la fraction volumique en chaque bloc. La périodicité des structures varie en $N^{2/3}$ ce qui implique que les blocs sont plus étirés que la configuration gaussienne non perturbée, adoptée à l'état fondu ou encore dans le régime de faible ségrégation.

Au cours des années 90, les modèles théoriques correspondant respectivement aux régimes de faible et de forte ségrégation ont été regroupés par Matsen[180,181] permettant d'obtenir le premier diagramme de phase théorique d'un copolymère à blocs linéaire, de type flexible-flexible (Figure 16). Pour se faire, aucune des approximations habituelles n'a été utilisée pour la résolution des équations de la théorie SCFT.

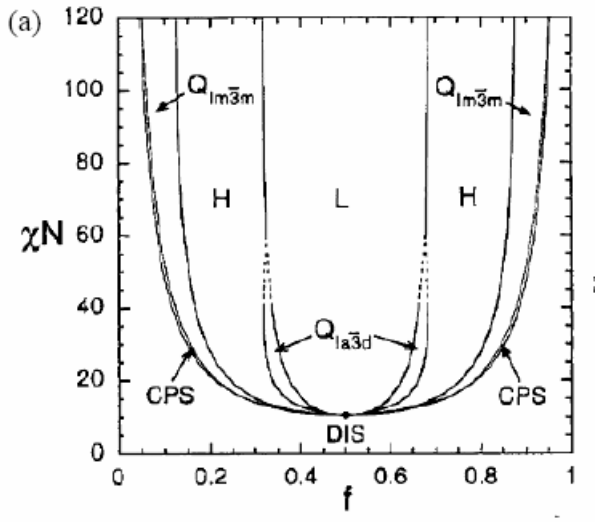


Figure 16 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère linéaire symétrique type flexible-flexible[166].

On retrouve sur ce diagramme les domaines ordonné et désordonné, séparés par une frontière correspondant à la transition ordre-désordre, et à l'intérieur du domaine ordonné, différentes morphologies, lamellaire, cubique, hexagonale, cubique faces centrées. On trouve aussi des morphologies complexes telles que des phases gyroïde ou cubique bicontinue. Proche du point critique, les frontières entre les phases sont courbes. Cela rend possible des transitions ordre-ordre thermodynamiquement induite, aux abords de la transition ordre-désordre.

Le diagramme de phase expérimental d'un copolymère linéaire de PS-*b*-PI a été obtenu par Khandpur et Bates[182] (Figure 17) et apparaît en très bonne adéquation avec le modèle théorique. La théorie SCFT a encore été améliorée jusqu'à très récemment, avec les travaux de Matsen ou Rasmussen[183,184] et d'autres méthodes prédictives ont été développées ces dernières années telles la méthode Monte Carlo.

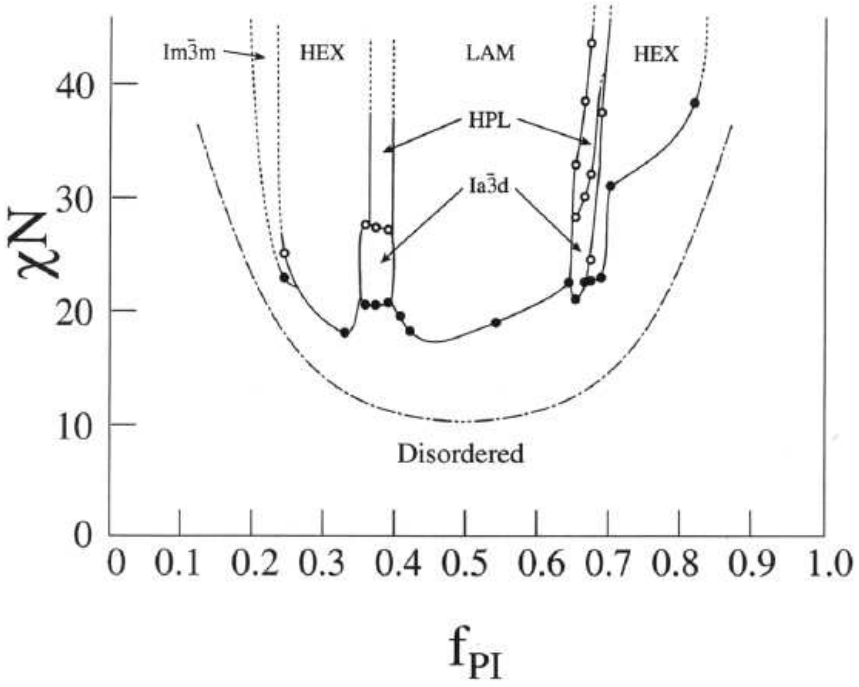


Figure 17 : Diagramme de phase expérimental d'un copolymère PS-*b*-PI [182].

III. 4. 2. Études théoriques : copolymères cycliques type flexible-flexible

En modifiant l'architecture, par cyclisation par exemple, on modifie le paramètre réduit critique $(\chi_{AB}N)_C$. Par exemple, $\chi_{AB}N$ est plus grand pour un copolymère à blocs cyclique que pour son précurseur linéaire : le pouvoir de compatibilisation du cycle est donc plus important.

Dans le cas de ces mêmes copolymères cycliques, des prédictions théoriques sont disponibles [121,190-193] avec peu de résultats expérimentaux [185-189]. Utilisant la théorie de Leibler, en négligeant les contraintes topologiques spécifiques aux copolymères cycliques, Marko[190] et Borsali[121,148-152] ont prédit, pour un copolymère cyclique symétrique, une transition ordre/désordre pour un $(\chi_{AB}N)_C$ de 17,8 et un produit q_mR_{gt} de 2,88. Cette valeur du paramètre $(\chi_{AB}N)_C$ est 1,7 fois plus élevée que pour le précurseur linéaire pour lequel le passage de la phase désordonnée à une phase ordonnée se produit pour un couple ($\chi_{AB}N_C$; q_mR_{gt}) égal à (10,5 ;1,95). Marko[190] a aussi déterminé que l'épaisseur de la structure lamellaire dans le

régime de forte ségrégation était 0,63 fois plus faible pour les cycles que celle de leurs homologues linéaires. Reprenant les travaux de Marko, Morozov[191] a réussi à établir le diagramme de phase théorique d'un copolymère à blocs cyclique de type flexible-flexible (Figure 18).

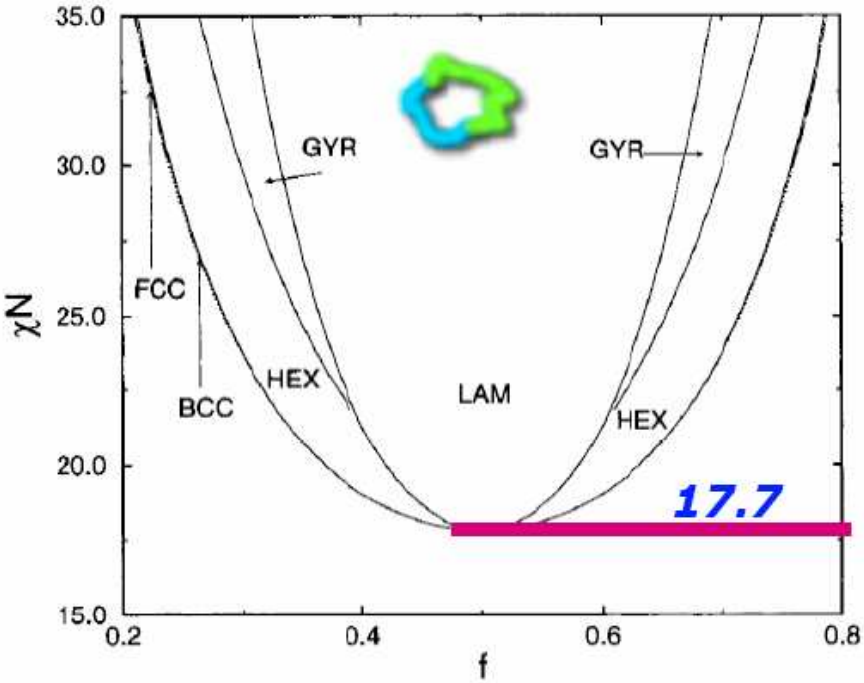


Figure 18 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère flexible-flexible cyclique[191].

La méthode Monte Carlo[192] et la méthode de simulation de dynamique moléculaire discontinue (DMD)[193] prédisent une transition ordre-désordre pour un paramètre $(\chi_{AB}N)_C$ compris entre 40 et 45, pour un degré de polymérisation total de 20. La différence avec les résultats de Marko peut s'expliquer par le choix pour les simulations numériques d'une longueur de chaînes finie. De telles méthodes ont, elles aussi, permis de simuler le diagramme de phase d'un copolymère cyclique de type flexible-flexible qui s'avère comparable à celui obtenu dans le cas d'un copolymère linéaire de même type mais de degré de polymérisation total deux fois moindre. Des phases lamellaires (LAM), lamelles perforées (PL), hexagonales (HEX), BCC ont été trouvées.

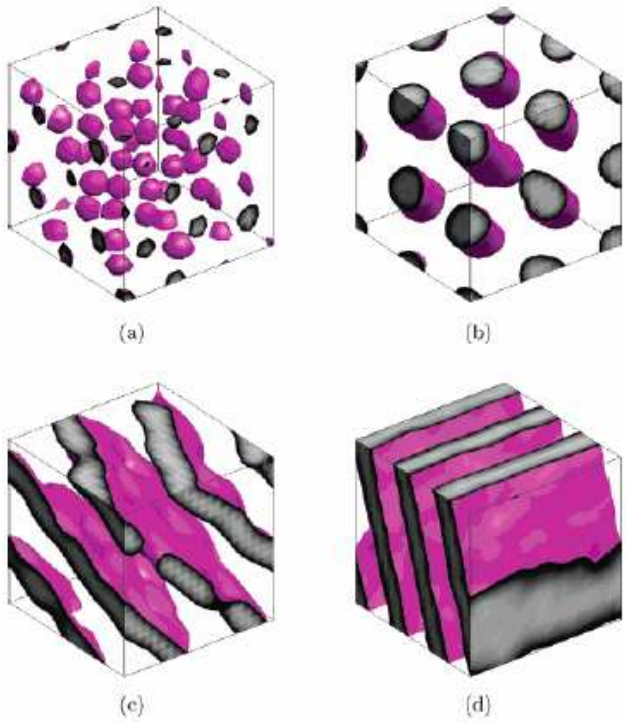


Figure 19 : Meso-structures simulées pour un copolymère à blocs cyclique avec N = 20 : (a) BCC pour f = 0,1 et $\chi_{AB}N$ = 260 ; (b) HEX à f = 0,3 et $\chi_{AB}N$ = 180 ; (c) PL à f = 0,35 et $\chi_{AB}N$ = 110 ; (d) LAM à f = 0,5 et $\chi_{AB}N$ = 60 [193].

III. 4. 3. Études expérimentales : nano-organisation de films de copolymères diblocs cycliques

Peu de résultats expérimentaux sont disponibles[185-189], les travaux sur les copolymères PS-*b*-PI cycliques étant les plus nombreux. Takano et al.[187] ont comparé les morphologies d'un copolymère tribloc linéaire PS-*b*-PI-*b*-PS avec celles de son équivalent dibloc cyclique. La cyclisation est réalisée selon le procédé bimoléculaire décrit ultérieurement, par préparation d'un précurseur linéaire tribloc α, ω-diphényléthylène, le naphtalène potassium étant ensuite utilisé comme agent de couplage. Trois copolymères cycliques de PS-*b*-PI de fractions volumiques respectives, en PI, de 0,13, 0,30 et 0,49 ont été étudiés par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et microscopie électronique à transmission (TEM), de même que leurs équivalents linéaires. Pour chaque composition, les structures observées pour le tribloc linéaire et le dibloc cyclique correspondant sont les mêmes. Des sphères de PI dans une matrice PS sont obtenues pour une fraction volumique en PI (ϕ_{PI}) égale à 0,13. Pour ϕ_{PI} = 0,30, des cylindres de PI dans une matrice de PS sont obtenus, alors que la composition ϕ_{PI} = 0,49 donne une structure lamellaire (Figure 20). Ces structures ont été déterminées à la fois par

SAXS et TEM et les résultats coïncident. La distance caractéristique D d'une structure peut être exprimée par les relations suivantes :

$$D = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{2\pi}{q_{max}} \text{ dans le cas d'une structure sphérique} \quad (26)$$

$$D = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} \frac{2\pi}{q_{max}} \text{ pour les cylindres} \quad (27)$$

$$D = \frac{2\pi}{q_{max}} \text{ pour une structure lamellaire} \quad (28)$$

avec q le vecteur d'onde (= $4\pi \sin(\theta/\lambda)$), q_{max} la position du premier pic et λ est la longueur d'onde des rayons X, 2θ l'angle de diffusion.

La distance caractéristique de la structure obtenue pour un cycle est inférieure dans les trois cas à celle correspondant au précurseur linéaire. Cela peut s'expliquer par une différence de conformation des chaînes en masse, les copolymères cycliques présentant des boucles.

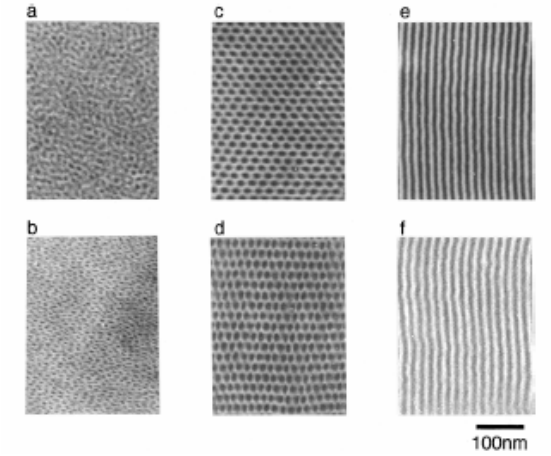


Figure 20 : Images TEM obtenues pour des copolymères triblocs PS-*b*-PI-*b*-PS et leurs équivalents cycliques fractionnés : a) linéaire et b) cyclique avec ϕ_{PI} = 0,13 ; c) linéaire et d) cyclique avec ϕ_{PI} = 0,30 ; e) linéaire et f) cyclique avec ϕ_{PI} = 0,49 [187].

Matsushita et Takano ont ensuite étudié quatre copolymères diblocs cycliques de PS-*b*-PI ainsi que leurs précurseurs linéaires triblocs PS-*b*-PI-*b*-PS respectifs, possédant tous une fraction volumique en PS quasiment égale à 0,5 mais de masses molaires différentes donc de degrés de polymérisation en chaque bloc différents[188]. Les quatre paires (dibloc cyclique/précurseur linéaire tribloc) ont été examinées par MET et SAXS. Les copolymères ont été obtenus de la même manière que pour l'étude décrite dans le paragraphe précédent [187].

Chaque composé cyclique a quasiment la même masse molaire que son précurseur tribloc linéaire, mais les copolymères cycliques présentent des puretés différentes. Les films ont été préparés à partir d'un bon solvant de chaque bloc, le tétrahydrofurane (THF) par évaporation pendant quatre jours à température ambiante puis ils ont subi un recuit à 150 °C pendant une semaine. Cette température se situe bien au-dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs.

Tous les copolymères étudiés présentent une structure lamellaire qualitativement similaire. La différence se situe au niveau des valeurs des longueurs caractéristiques. Pour chaque paire cyclique/linéaire, la longueur caractéristique de la structure lamellaire du copolymère cyclique est inférieure à celle de son homologue tribloc linéaire. Les rapports entre la longueur caractéristique du cycle (D_C) et celle de son équivalent linéaire (D_l) ont des valeurs autour de 0,9 en accord avec l'étude précédente. Les auteurs ont tracé l'évolution de la longueur caractéristique avec la masse molaire et dans les deux cas, cycle et équivalent linéaire, la longueur caractéristique augmente avec la masse molaire, selon une loi en $D = kM^{\alpha}$ avec α égal à 0,59 pour les cycles et 0,68 pour les linéaires (Figure 21). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques pour lesquelles :

$$D_C \propto M^{3/5} \quad (29)$$

$$D_l \propto M^{2/3} \quad (30)$$

Cela signifie que la dimension de la chaîne copolymère dans la direction perpendiculaire à l'interface des microdomaines lamellaires est plus petite dans le cas du copolymère cyclique que dans celui de son homologue linéaire. Cela provient de la conformation des chaînes cycliques qui adopte des boucles.

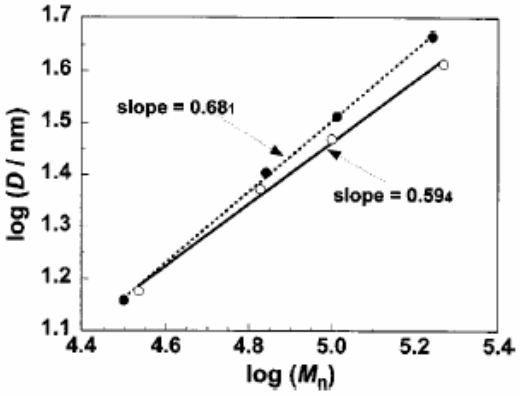


Figure 21 : Évolution des longueurs caractéristiques avec la masse molaire du copolymère à blocs, dans le cas des cycles (cercles vides) et des linéaires (cercles pleins)[188].

Les équipes de Borsali et Deffieux[189] ont étudié la microséparation de phases d'un copolymère linéaire diblocs PS_{290}-*b*-PI_{110} de fraction volumique en PS égale à 0,78, et celle de son équivalent linéaire possédant exactement les mêmes degrés de polymérisation en chaque bloc. La cyclisation a été réalisée par le procédé unimoléculaire mis au point par Deffieux et coll.[71,72]. Pour cette composition, la structure obtenue à partir du copolymère cyclique est différente de celle observée dans le cas de l'équivalent linéaire. Alors que le PS_{290}-*b*-PI_{110} linéaire s'organise en une structure hexagonale cylindrique de PI dans une matrice de PS, de longueur caractéristique D = 260 Å. Son équivalent cyclique s'organise faiblement, en sphères de PI dans une matrice de PS, avec une distance caractéristique de 190 Å. Une telle phase est dite de type « liquide », comme une solution micellaire. L'effet de la température sur la microséparation de phases a ensuite été étudié, et la température de transition ordre-désordre (ODT) a été déterminée (Figure 22).

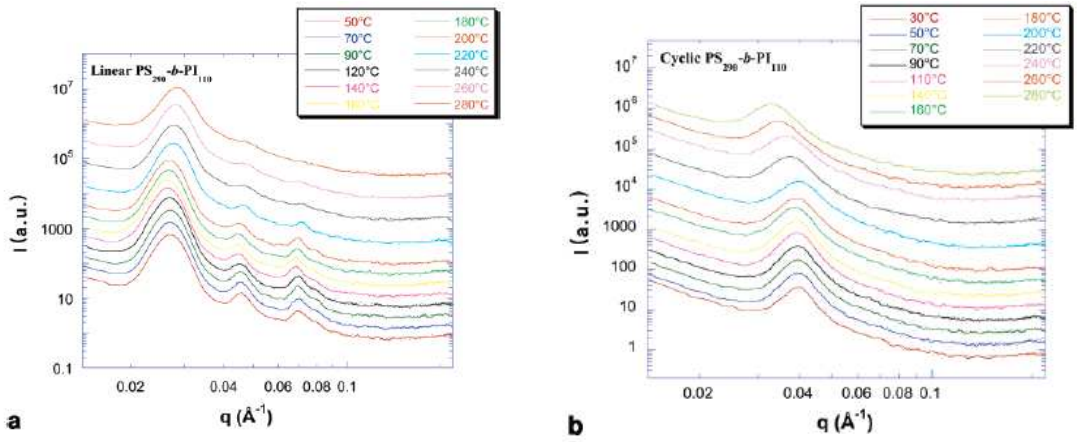


Figure 22 : Évolution de l'intensité en SAXS en fonction de la température : a) PS_{290}-*b*-PI_{110} linéaire ; b) PS_{290}-*b*-PI_{110} cyclique [189].

La température ODT est de 450 K dans le cas du copolymère linéaire, et de 430 K pour ce même copolymère cyclique. Ces valeurs permettent de déterminer un paramètre réduit critique $(\chi_{AB}N)_C$ de 22,5 pour le copolymère linéaire, en bon accord avec la valeur théorique[174] ($(\chi_{AB}N)_C$ = 22). Pour le copolymère cyclique, une valeur de 24,5 a été calculée, alors que la théorie prédit une valeur de 35[190]. Cette différence peut s'expliquer notamment par le fait que les théoriciens ont considéré, pour leurs calculs, le paramètre de Flory-Huggins χ_{AB} des cycles comme suivant la même loi en température que dans le cas des linéaires. Or du fait des contraintes entropiques de l'architecture cyclique, cette hypothèse est discutable. Donc ce copolymère fortement asymétrique s'organise différemment qu'il soit cyclique ou linéaire, avec une fois de plus une distance caractéristique pour le cycle inférieure à celle du linéaire.

De plus, la variation des distances caractéristiques avec la température montre que l'interdigitation à l'interface est plus importante dans le cas du copolymère linéaire que dans celui de l'équivalent cyclique. L'enchevêtrement de chaînes à l'interface peut en effet se produire dans le cas du copolymère linéaire parce qu'il possède des bouts de chaînes. Le cycle, lui, ne comporte pas de bouts de chaînes. La distance caractéristique du linéaire décroît lorsque la température augmente, les bouts de chaînes étant plus mobiles cela favorise l'interdigitation. Par contre, D_C augmente avec la température, l'absence de bouts de chaînes créant des domaines plus grands, plus difficiles à interdigiter (Figure 23).

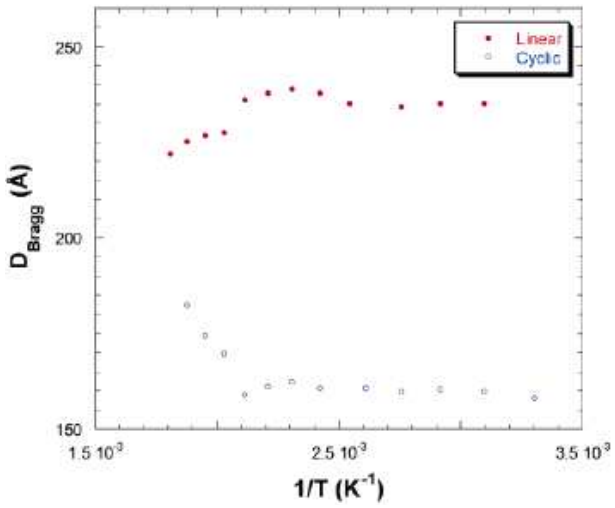


Figure 23 : Évolution avec la température de la distance caractéristique des structures obtenues dans le cas du copolymère linéaire et dans celui du cycle correspondant [189].

D'autres investigations du même type ont été menées sur des copolymères triblocs linéaires PS-*b*-P2VP-*b*-PS[185], PS-*b*-PDMS-*b*-PS[185], PS-*b*-PB-*b*-PS[186] et leurs équivalents diblocs cycliques. Les PS-*b*-P2VP-*b*-PS et PS-*b*-PDMS-*b*-PS linéaires et leurs homologues diblocs PS-*b*-P2VP et PS-*b*-PDMS cycliques (mêmes masses que le précurseur linéaire) ont été étudiés pour une fraction volumique en PS de 0,5, en faisant varier les masses molaires. Dans tous les cas, ces copolymères symétriques linéaires et cycliques ont donné une structure lamellaire de distance caractéristique dans le cas des cycles inférieure à celle du précurseur linéaire correspondant[185].

Des copolymères linéaires triblocs de PS-*b*-PB-*b*-PS[186] de cinq fractions volumiques différentes en PS ont été caractérisés par MET et en SAXS, de même que leurs équivalents cycliques respectifs. Pour des fractions volumiques en PS (ϕ_{PS}) de 0,11, 0,24 et 0,51, des

structures sphériques aléatoires, cylindriques et lamellaires ont respectivement été observées, à la fois pour le copolymère linéaire et pour le copolymère cyclique correspondant. Dans ces trois cas, la distance caractéristique est inférieure pour le cycle. Par contre, pour ϕ_{PS} = 0,40, le linéaire donne une structure cylindrique alors qu'une structure lamellaire est obtenue pour son homologue cyclique. Pour ϕ_{PS} = 0,70, une phase gyroïde est obtenue avec le linéaire et une structure cylindrique pour le cycle correspondant. Relier chimiquement les bouts de chaînes lors de la cyclisation augmente la tendance pour l'interface de se courber dans le sens qui l'éloigne de la jonction(Schéma 14).

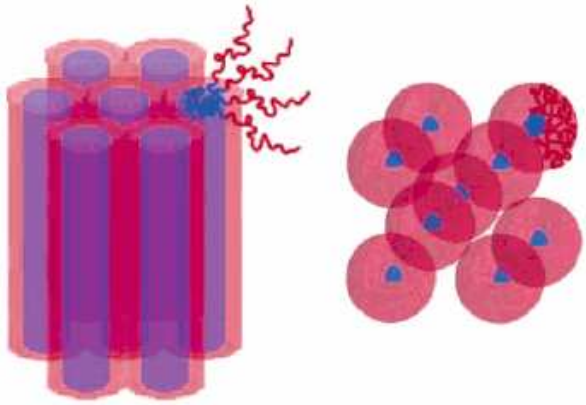


Schéma 14 : Représentation schématique des structures cylindriques et sphériques obtenues respectivement pour le PS_{290}-*b*-PI_{110} linéaire et cyclique[189].

CHAPITRE 2 : SYNTHESE

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre bibliographique, les polymères et copolymères à blocs à architecture cyclique suscitent un véritable intérêt depuis plus d'une trentaine d'années. Deux voies principales permettent d'obtenir une telle topologie. La première est fondée sur la formation concomitante de chaînes linéaires et cycliques dans les systèmes, en équilibre, constitués de chaînes possèdant une ou plusieurs fonctions clivables. La seconde est réalisée par couplage des deux extrémités d'une même chaîne macromoléculaire linéaire, dans des conditions de haute dilution. Il en résulte des macrocycles de dimensions bien définies, identiques à celles de leur précurseur linéaire. Celui-ci est généralement synthétisé par polymérisation vivante anionique ou cationique, technique qui permet le contrôle des masses molaires et de leur distribution.

D'un point de vue pratique, il existe trois méthodes conduisant à la formation d'un copolymère à blocs.

La première méthode est la polymérisation séquentielle "vivante" et/ou contrôlée de deux monomères ou plus (A et B dans le cas particulier d'un copolymère dibloc).

La deuxième méthode consiste à polymériser un monomère B à partir d'un macro-amorceur préformé à base du monomère A. On obtient alors un copolymère poly(A-*b*-B). Cette voie diffère de la précédente par l'absence de continuité dans le processus de polymérisation lors du passage du monomère A au monomère B. Dans ce dernier cas, l'homopolymère poly(A) doit être isolé et doté d'une fonction susceptible d'amorcer la polymérisation de B. Cette méthode est mise en oeuvre lorsque la polymérisation des deux monomères fait appel à des processus de polymérisations différents. Il convient dans la plupart des cas de transformer la nature des centres actifs en fin de polymérisation du monomère A pour les rendre aptes à amorcer la polymérisation de B.

La troisième méthode à la formation d'un lien covalent entre deux précurseurs homopolymères poly(A) et poly(B) (préparés indépendamment), à partir de l'une des extrémités, formant ainsi le copolymère à blocs poly(A-*b*-B). Pour donner de bons résultats, cette méthode implique que la réaction de couplage soit sélective, rapide et totale. En effet, en raison de la répulsion entre chaînes polymères de nature différente et de leur encombrement, la rencontre entre des sites réactifs antagonistes est difficile à provoquer.

Notre objectif a été de synthétiser des copolymères diblocs linéaires ainsi que les macrocycles correspondants, la cyclisation étant réalisée par couplage unimoléculaire. Les copolymères que nous avons retenus en raison de leurs propriétés potentielles sont constitués d'un bloc hydrophobe A de polystyrène associé à deux types de blocs B : l'un hydrophobe de poly(isoprène) et l'autre hydrophile à base de poly(vinyl méthyl éther) (PVME). Il est

important de noter que le PS et le PVME sont des polymères miscibles, contrairement au PS et au PI. Un critère supplémentaire dans le choix du bloc PVME a été son caractère hydrophile et le fait qu'il présente une LCST en solution dans l'eau. L'association de ces différents blocs nous permettait de disposer de copolymères originaux, à étudier tant en masse qu'en solution. En ce qui concerne la préparation des chaînes linéaires correspondantes, la synthèse des blocs PS et PI est réalisée par polymérisation anionique vivante alors que le bloc PVME est obtenu par polymérisation cationique vivante. La fonctionnalisation des extrémités de chaînes est une étape importante du processus de synthèse en raison de la cyclisation ultérieure envisagée et basée sur un processus de couplage unimoléculaire. À cette fin, nous avons cherché à synthétiser des copolymères α,ω-hétérodifonctionnels, α-dihydroxyméthyl et ω-diéthyl acétal.

Avant de décrire en détails les différentes étapes de la synthèse de ces copolymères diblocs, nous présenterons succinctement les différentes techniques de polymérisation vivante employées.

I. Techniques de polymérisation vivantes/contrôlées

Le terme de polymérisation vivante a été défini en 1956 par Szwarc[20,194] lors de la première description d'une polymérisation anionique vivante. La polymérisation anionique fait partie de la catégorie des polymérisations en chaîne, et à ce titre, comporte plusieurs phases distinctes, l'une d'amorçage, la seconde de propagation, et enfin une dernière étape de terminaison des chaînes. Dans l'idéal, une polymérisation est dite « vivante » si aucune réaction de transfert ou de terminaison ne se produit en cours de polymérisation. La croissance des chaînes est alors assurée tant que du monomère est présent dans le milieu. Aucune polymérisation n'étant parfaitement vivante, Szwarc a proposé une définition plus réaliste de cette notion : les polymérisations sont considérées vivantes lorsque les espèces actives restent stables suffisamment longtemps pour permettre à l'expérimentateur d'atteindre l'objectif qu'il s'est fixé, comme par exemple la synthèse de copolymères à blocs ou la fonctionnalisation des extrémités de chaînes. Pour cela, il doit y avoir pérennité des centres actifs jusqu'à ce que le degré de polymérisation moyen désiré et le processus réactionnel visé soient atteints, en d'autres termes les réactions de transfert et de terminaison doivent être négligeables.

La polymérisation vivante permet de contrôler la masse molaire, la distribution en taille, la présence de groupements fonctionnels terminaux, la formation de copolymères à blocs, ainsi que de nombreux autres paramètres. Si l'étape d'amorçage est plus rapide que l'étape de propagation, si les échanges sont rapides et si l'amorçage est total, alors la

polymérisation vivante est également contrôlée. Dans ce cas, la croissance des masses molaires des chaînes polymères est linéaire en fonction de la conversion en monomère. De plus, il y a corrélation étroite entre les degrés de polymérisation $\overline{DP}_n$ théoriques ($\overline{DP}_n = \frac{[M]}{[A]}$, où [M] et [A] représentent les concentrations en monomère et en amorceur) et les $\overline{DP}_n$ expérimentaux. En outre, des chaînes de faible indice de polymolécularité, inférieur à 1,1 sont obtenues.

I. 1. Polymérisation par voie anionique

En 1928, Ziegler[195] est le premier à observer une polymérisation vivante anionique lors de la polymérisation du butadiène amorcée par des alkyllithium. La croissance des chaînes reprend alors après addition de monomère en fin de réaction. Les masses molaires du polybutadiène formé sont supérieures à celles du polymère initial, il n'y a eu ni réaction de transfert, ni réaction de terminaison au cours de la polymérisation. Mais le véritable engouement pour ce type de polymérisation devra attendre 1956 et les travaux de Szwarc qui démontrent la capacité de chaînes polystyrènes à croître dans un milieu homogène sans réactions secondaires. Il observe que la croissance des chaînes de polystyrène peut reprendre par ajout de styrène en fin de polymérisation, la masse molaire augmentant proportionnellement à la quantité de monomère ajouté. En outre, par ajout d'isoprène sur les chaînes de polystyryllithium, il obtient un copolymère dibloc poly(styrène-*b*-isoprène).

Les monomères qui se polymérisent par voie anionique sont ceux qui se prêtent à une stabilisation par résonance du centre actif correspondant (diène,styrène) ou possèdent un substituant électro-attracteur (-CO-OR, -CN). La présence de ce type de substituant augmente la polymérisabilité par délocalisation des électrons, ce qui a pour effet de stabiliser le carbanion formé lors de l'étape d'amorçage. Les monomères hétérocycliques peuvent aussi être polymérisés par cette technique.

Dans le cas des monomères styréniques (styrène) ou diéniques (isoprène), l'amorçage est réalisé soit par transfert électronique générant un anion radical (système d'amorçage : naphtalène + métal alcalin par exemple), soit par attaque nucléophile de composés organométalliques sur le monomère. Pour ces monomères, l'amorceur le plus couramment utilisé est le butyllithium (BuLi).

L'amorceur réagit par attaque nucléophile sur la double liaison vinylique (amorçage) créant ainsi une espèce de type carbanionique. Chaque fois qu'un monomère est additionné à la chaîne en croissance, une nouvelle espèce anionique est générée. Le processus est donc

continu (propagation). Lorsque le degré de polymérisation souhaité est atteint, l'expérimentateur peut ajouter un nouveau monomère ou désactiver intentionnellement les chaînes vivantes par addition d'un agent de terminaison. Dans le cas d'une polymérisation anionique, cet agent est un composé électrophile.

La polymérisation anionique peut être schématisée de la façon suivante :

$$\sim\!\sim M_n^{\ominus},\ Met^{\oplus} + M \longrightarrow \sim\!\sim M_{n+1}^{\ominus},\ Met^{\oplus}$$

où $\sim\!\sim M_n^{\ominus}$ représente la chaîne en croissance, chargée ou polarisée négativement, $Met^{\oplus}$ est le contre-ion (ou une espèce polarisée) positif(ve), métallique (métaux alcalins) ou non métallique (ammonium, phosphonium), M est le monomère. $\sim\!\sim M_n^{\ominus}$, $Met^{\oplus}$ peut correspondre à une liaison polarisée, une paire d'ions ou des ions libres selon la structure du centre actif et du solvant dans lequel est conduit la polymérisation. Toutes ces espèces sont capables de propager la polymérisation mais avec des constantes de vitesses différentes, les ions libres étant beaucoup plus réactifs que les autres espèces.

Dans le cas d'un monomère non polaire tel que le styrène, l'ajout d'une base de Lewis telle que la N,N,N',N'-tétraméthylène diamine (TMEDA) permet de dissocier les paires d'ions et de modifier la vitesse de propagation[196,197]. Celle-ci est fonction de la concentration en TMEDA.

I. 2. Polymérisation par voie cationique

Jusqu'à la fin des années 70, la polymérisation cationique n'a pas connu le même essor que la polymérisation anionique. Ce phénomène tient son explication dans le manque de contrôle de la structure des macromolécules ainsi synthétisées, en raison de la grande réactivité des espèces carbocationiques mises en jeu lors de la propagation. La réaction de polymérisation est ainsi rapide mais s'accompagne de nombreuses réactions parasites incontrôlables, comme les réactions de terminaison ou de transfert au monomère.

Les techniques de polymérisation cationiques vivantes se sont développées au début des années 80 avec l'émergence de nouveaux systèmes d'amorçage avec, pour applications principales, la polymérisation cationique des éthers vinyliques[198] et de l'isobutylène[199,200], et par la suite, dans les années 90, celle du styrène et ses dérivés.

L'amorçage peut être réalisé par action d'un acide de Brönstedt ou un acide de Lewis, mais certains systèmes nécessitent de faire appel à un co-amorceur, notamment lors de la

polymérisation des éthers vinyliques qui nous concernent plus directement. L'amorceur peut être un α-halogéno éther, ou un halogéno silyl éther, ou $CH_3CH(OR)Y$[201,202], $(CH_3)_3Si(OR)Y$[203-205] ou encore l'acide iodhydrique (HI). Le co-amorceur est généralement un catalyseur, un acide de Lewis ZnX_2, mais on peut aussi procéder par ajout d'une base de Lewis ou de sels d'ammonium[205] pour stabiliser le carbocation. Lorsque la polymérisation cationique d'un éther vinylique est amorcée par HI, celui-ci s'additionne sur le monomère pour former un α-iodo éther qui ne peut pas amorcer seul la polymérisation. En présence d'iode (I_2), l'amorçage est rapide et quantitatif (Schéma 15).

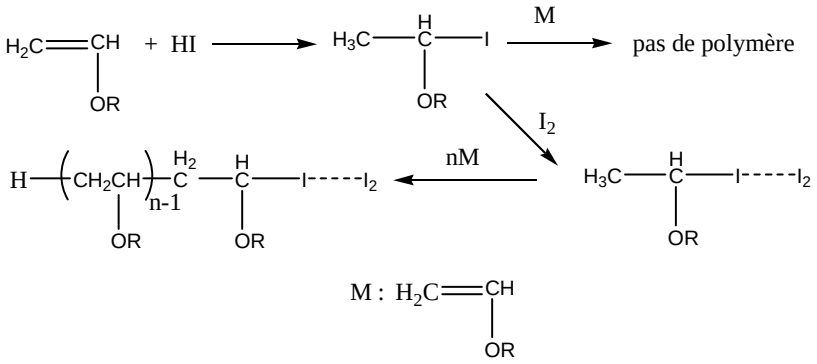


Schéma 15 : Polymérisation cationique vivante des éthers vinyliques, en présence de I_2.

L'iodure de triméthyl silyle (TMSI)[206,207] réagit avec les aldéhydes et les acétals pour conduire à des dérivés α-iodo éthers qui en présence d'un acide de Lewis, permettent d'amorcer la polymérisation cationique de l'isobutyl vinyl éther à 0 °C[203,204]. Le TMSI permet aussi d'amorcer la polymérisation d'éthers vinyliques par action sur des acétals linéaires[208] et cycliques[205,208]. Par désactivation d'un poly(éther vinylique) linéaire vivant avec un alcool, une fonction acétal est formée en bout de chaîne. En présence de TMSI, cette fonction est réactivée et permet d'obtenir notamment des copolymères à blocs composés d'éthers vinyliques de natures chimiques différentes[208]. Cette dernière voie a été utilisée lors de ce travail de thèse.

La polymérisation cationique présente dans tous les cas les caractéristiques des polymérisations vivantes introduites précédemment, avec un amorçage total et rapide par rapport à l'étape de propagation.

La polymérisation cationique contrôlée permet de synthétiser des poly(éther vinylique)s fonctionnalisés en bout de chaîne. Pour ce faire, soit l'amorçage est réalisé par un agent porteur d'un groupe fonctionnel :

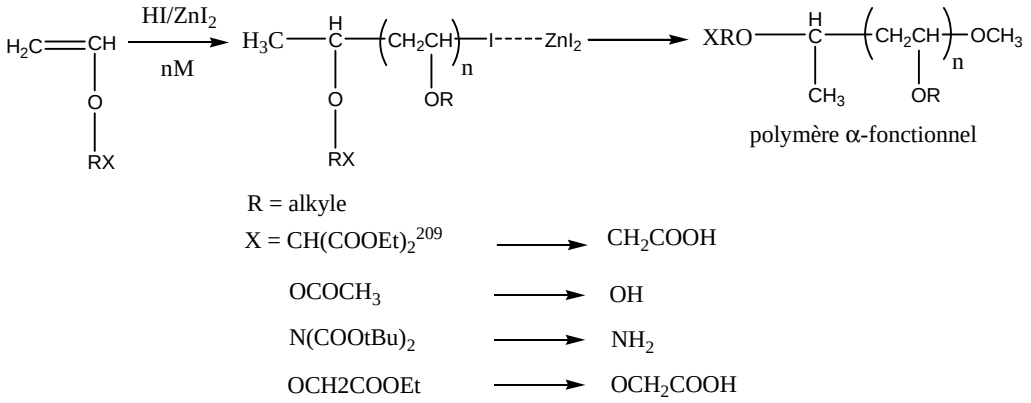


Schéma 16 : Fonctionnalisation des extrémités de chaînes par l'étape d'amorçage.

soit la réaction de terminaison fait intervenir une entité nucléophile convenablement fonctionnalisée :

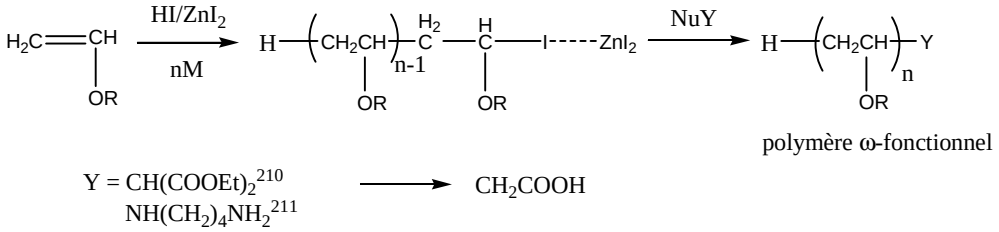


Schéma 17 : Fonctionnalisation des extrémités de chaînes par l'étape de terminaison.

Le couplage de ces deux méthodes permet la synthèse de polymères *α,ω*-hétérodifonctionnels.

II. Synthèse des copolymères PS-*b*-PI linéaires *α,ω*-hétérodifonctionnels et cycliques

Bien que la méthode de synthèse de copolymères PS-*b*-PI cycliques ait déjà été rapportée par le LCPO, nous allons néanmoins la présenter en détails car des modifications significatives y ont été apportées, tant au niveau de l'obtention des copolymères PS-*b*-PI linéaires, que de leurs homologues cycliques. Cette nouvelle approche a ensuite été appliquée à la cyclisation de copolymères PS-*b*-PVME linéaires.

Certains copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques synthétisés précédemment au laboratoire par M. Schappacher étaient disponibles pour nos études physico-chimiques. Nous avons cependant été amenés à synthétiser des copolymères de compositions complémentaires, présentant un bloc PS très grand par rapport au bloc PI notamment, de manière à obtenir des informations concernant le diagramme de phases, du côté des fortes fractions volumiques en PS.

Nous avons synthétisé des copolymères PS-*b*-PI linéaires *α*-dihydroxyméthyl,*ω*-diéthyl acétal. Le bloc PS, *α*-dihydroxyméthyl, a été synthétisé en premier, par polymérisation anionique vivante. En fin de polymérisation, les chaînes ont été désactivées par réaction avec le 1,4-dichlorobutane. Le bloc PI est ensuite synthétisé, lui aussi par polymérisation anionique vivante, amorcée par le dérivé lithié du 3-chloropropionaldéhyde diéthylacétal. Les chaînes de PI *α* -diéthyl acétal vivantes sont ensuite couplées au bloc PS pour former un copolymère PS-*b*-PI *α*-dihydroxyméthyl,*ω*-diéthyl acétal linéaire. Ce copolymère peut alors être cyclisé par la méthode unimoléculaire développée au laboratoire[72].

II. 1. Synthèse en deux étapes des copolymères PS-*b*-PI *α,ω*-hétérodifonctionnels linéaires

II. 1. 1. Synthèse du bloc polystyrène *α*-fonctionnel par polymérisation anionique vivante

Dans l'objectif d'obtenir un groupe fonctionnel en tête de la chaîne PS, groupe qui servira lors du processus de cyclisation unimoléculaire, la polymérisation anionique vivante du bloc PS est amorcée par le dérivé lithié de l'isopropylidène-2,2-di(hydoxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)-butane (noté I-Cl). Cette molécule a été préparée à partir du 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane. Cette méthode de synthèse permet d'introduire en position α de la chaîne, un groupement fonctionnel diol protégé. Elle garantit en principe une fonctionnalité

de 1. La préparation de l'amorceur lithié est effectuée dans l'éther en présence du dérivé chloré (I-Cl) et d'un excès de lithium solide, sous vide, à une température de – 30 °C (Schéma 17).

Cette synthèse est inspirée des travaux de Linert[212]. Elle garantit en principe la fonctionnalisation par un groupe dihydroxyméthyl terminal de toutes les chaînes. Un tel amorceur est instable à température ambiante, son dosage n'est donc pas effectué. Après filtration sur le fritté du montage, il est directement utilisé pour la polymérisation. Celle-ci est effectuée dans le cyclohexane en présence d'une base de Lewis telle que la N,N,N',N'-tétraméthyléthylène diamine (TMEDA). Pendant l'amorçage, on refroidit le milieu dans la glace. La polymérisation est effectuée à température ambiante. Ces conditions permettent d'obtenir des polystyrènes linéaires de masses molaires contrôlées et d'indices de polymolécularité faible (Schéma 18).

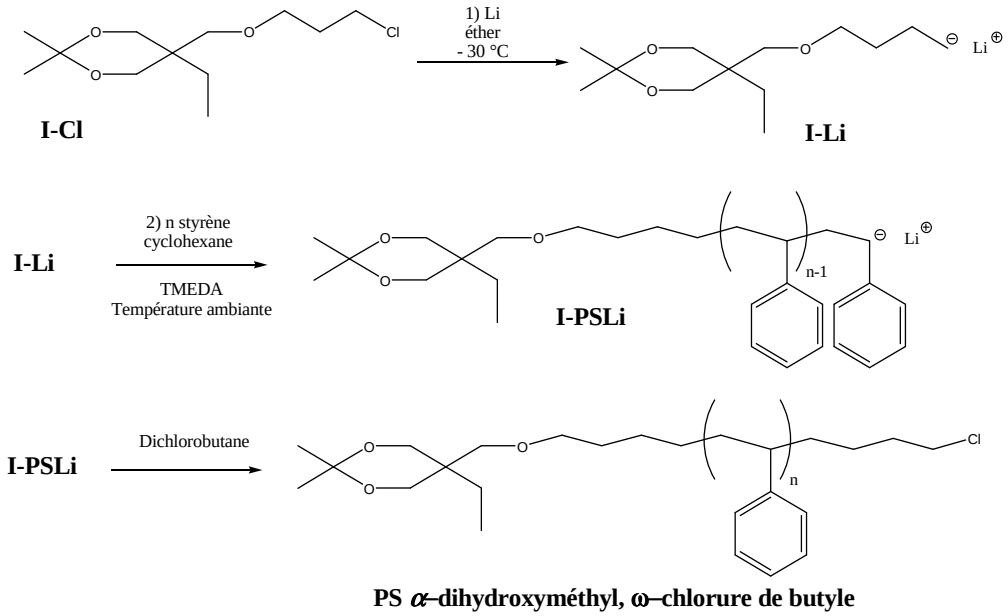


Schéma 18 : Étapes de la synthèse du bloc PS α-dihydroxyméthyl.

Le degré de polymérisation visé pour le bloc PS est de 350. De manière à bien contrôler la taille des chaînes, la préparation a été effectuée en deux étapes. Tout d'abord, des chaînes vivantes de PS de $\overline{DP}$ visé de 200 ont été préparées. Un prélèvement, analysé en CES dans le THF, nous a permis de vérifier la bonne adéquation entre le $\overline{DP}$ théorique souhaité et le $\overline{DP}$ expérimental obtenu ($\overline{DP}$ = 206) et le faible indice de polymolécularité du PS formé.

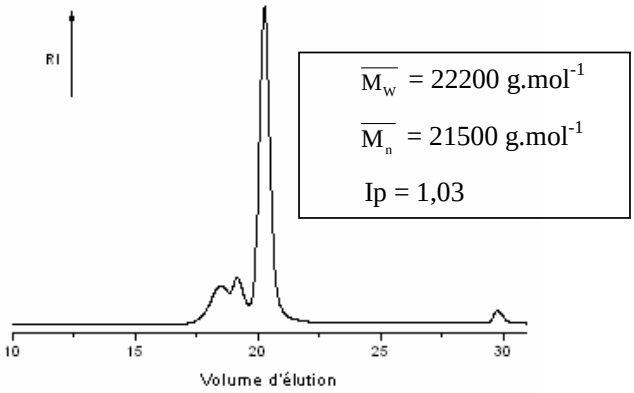


Figure 24 : Chromatogramme CES (détecteur RI, THF) du bloc PS de $\overline{DP}$ 200.

La présence de dimères et de chaînes de masse molaire encore supérieure à celle des dimères peut s'expliquer par un couplage des chaînes entre elles lors du prélèvement pour l'analyse en CES.

Une quantité adéquate de styrène est ensuite ajoutée à ces chaînes vivantes de manière à augmenter leur $\overline{DP}$ d'environ 150 unités. Un second prélèvement nous a permis de vérifier la formation d'un PS de masse moyenne en nombre $\overline{M_W}$ d'environ 37 000 g.mol^{-1} (I_p = 1,08) soit un $\overline{DP}$ de 355 comme recherché initialement.

Les chaînes vivantes sont alors désactivées par ajout de 1,4-dichlorobutane, ce qui conduit à un polystyrène de $\overline{DP}$ 355, α-isopropylidène-1,1-di(hydroxyméthyl) (ou plus simplement α-dihydroxyméthyl), ω-chlorure de butyle. Des purifications sont nécessaires car le chromatogramme CES présente deux pics avant celui du PS de $\overline{DP}_{moyen}$ 355, correspondant à des dimères formés par couplage lors de la terminaison par le dichlorobutane. Pour cela, on procède par précipitations sélectives dans l'heptane. La Figure 25 montre le chromatogramme CES (CES à barrette de diode) du bloc PS avant et après les étapes de purification. L'indice de polymolécularité après purification est de 1,08.

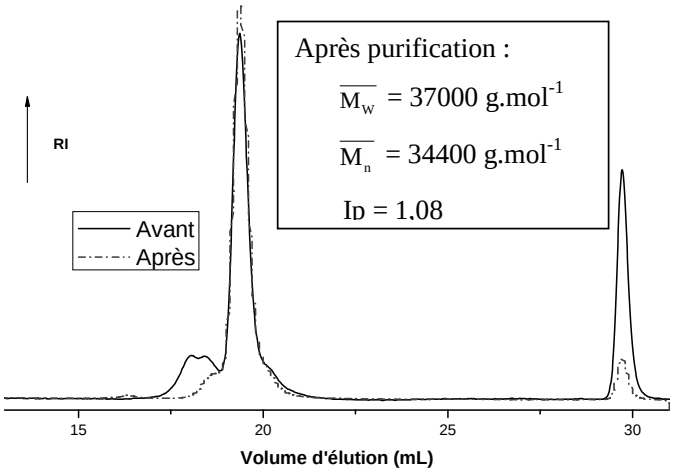


Figure 25 : Chromatogramme CES (détecteur RI, THF) du bloc PS_{355}.

II. 1. 2. Synthèse d'un bloc poly(isoprène) *α*-diéthyl acétal par polymérisation anionique vivante

Afin d'obtenir un bloc PI *α*-fonctionnel, la polymérisation anionique vivante du PI est amorcée par le dérivé lithié du 3-chloropropionaldéhyde diéthylacétal.

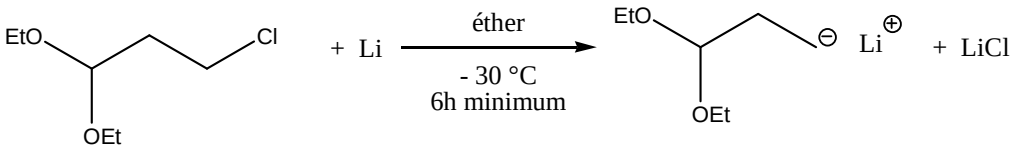
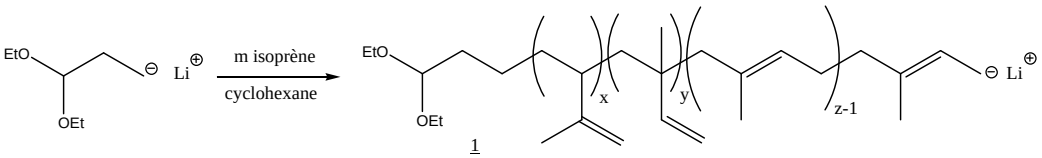


Schéma 19 : Préparation de l'amorceur lithié pour la polymérisation anionique du bloc PI.

La polymérisation de l'isoprène est réalisée dans le cyclohexane, à température ambiante. Lors de l'ajout de l'amorceur sur l'isoprène, il y a apparition d'une couleur jaune caractéristique des chaînes vivantes, en croissance, de poly(isoprènyllithium).

Au bout de 24 h, du diphényle éthylène (DPE) est ajouté au milieu réactionnel. La solution devient alors rouge indiquant l'addition du DPE et la formation d'extrémités diphényl hexyl lithium, vivantes.



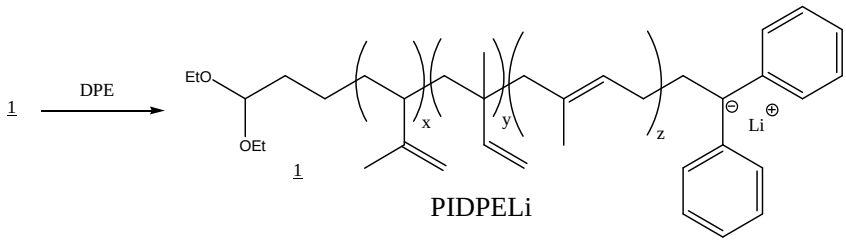


Schéma 20 : Étapes de la synthèse d'un bloc PI *α*-diéthyl acétal.

L'analyse par CES d'un échantillon nous fournit une masse molaire expérimentale apparente $\overline{M_W}$ de 9700 g.mol^{-1}, avec un indice de polymolécularité de 1,09, en bon accord avec la masse théorique visée de 3700 g.mol^{-1} (facteur correctif d'environ 2,6).

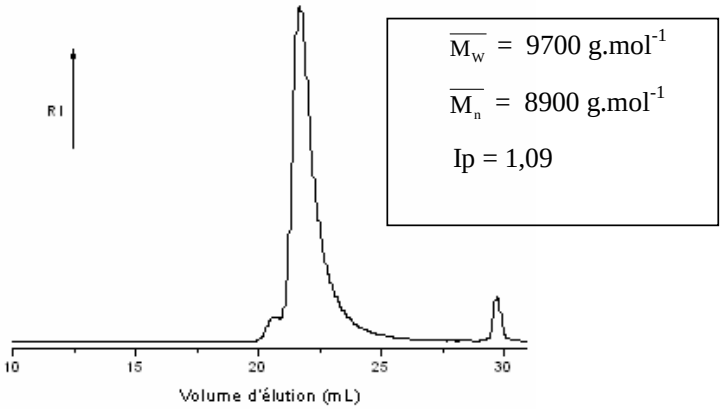


Figure 26 : Chromatogramme CES (détecteur RI, THF) du bloc PIDPELi.

Le DPE permet d'augmenter la nucléophilie des extrémités carbanioniques du poly(isoprène), ce qui augmente alors leur réactivité. Cela permet de favoriser les réactions de couplage sur le bloc PS et de les rendre quantitatives. Il sert également d'indicateur coloré lors de la réaction de couplage.

II. 3. Formation des copolymères PS-*b*-PI *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal par couplage des deux blocs *α*-fonctionnels

Le Schéma 21 représente le couplage des deux blocs PS *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-chloré et PI *α*-diéthyl acétal, ainsi que la structure des copolymères PS-*b*-PI *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal qui en résultent.

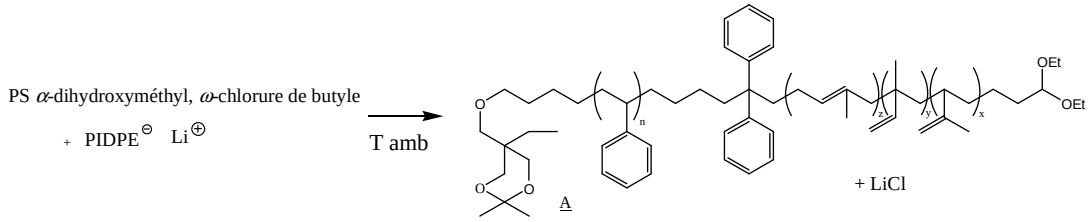


Schéma 21 : Couplage des deux blocs PS et PI *α*-fonctionnels.

Le couplage du bloc polystyrène *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-chlorure de butyle avec les chaînes vivantes de poly(isoprène) *α*-diéthyl acétal est réalisé dans le THF, dans lequel est dissous le PS *α*-fonctionnel. Les chaînes vivantes de PIDPELi *α*-fonctionnelles sont ajoutées progressivement à cette solution, jusqu'à ce qu'une coloration rouge persiste. En effet, les chaînes anioniques de PI-DPE $^-$ vivantes se couplent au bloc PS par substitution nucléophile sur le chlore en position *ω* du PS. Cette réaction s'accompagne d'une décoloration de la solution. Lorsque tout le PS présent a réagi, le PIDPELi ajouté se trouve en excès, les chaînes ne sont alors plus désactivées et la coloration persiste, indiquant que la réaction de couplage est complète. Les chaînes vivantes de PI en excès sont finalement désactivées par ajout de méthanol dégazé. Le PI en excès est ensuite facilement séparé du copolymère PS-*b*-PI *α*-dihydroxyméthyl,*ω*-diéthyl acétal formé par précipitations sélectives dans le pentane, le copolymère étant insoluble alors que le PI, qui se trouve en solvant sélectif, reste en solution.

Le chromatogramme CES (Figure 27) permet de vérifier la présence d'une seule population de chaînes et l'absence de chaînes poly(isoprène) résiduelles ainsi que l'évolution de la masse molaire moyenne apparente en nombre et au pic, qui correspond à la formation d'un copolymère PS-*b*-PI. La détermination expérimentale de la composition du copolymère a été réalisée par RMN ^{1}H (Figure 28), par dosage des protons des motifs isoprène et styrène. Les résultats sont en bon accord avec la structure attendue, compte tenu des dimensions des deux blocs PS et PI. Cette méthode permet aussi de déterminer la structure du bloc PI, et la répartition des protons dans chacune des trois formes possibles : 1,4-(*cis* et *trans*) ; 3,4- ; 1,2-.

Une telle méthode de préparation assure en principe une fonctionnalité des bouts de chaînes très proche de 1. En effet, chacune des fonctions terminales provient de l'amorçage des blocs, contrairement à la méthode de synthèse précédente[72]. Le bloc PI était polymérisé directement à partir du bloc PS *α*-fonctionnel puis terminé par le diéthyl acétal, la fonctionnalité en position *ω* n'étant pas forcément quantitative, en raison d'une désactivation par des traces d'impuretés.

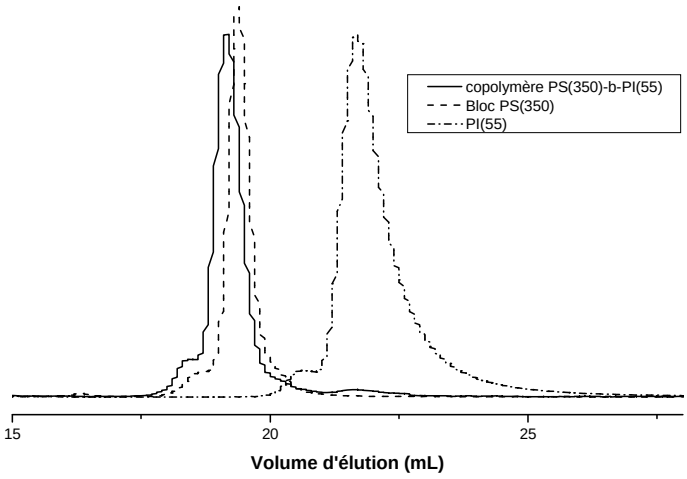


Figure 27 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) du copolymère linéaire PS_{355}-*b*-PI_{55} et des blocs PS_{355} et PI_{55}.

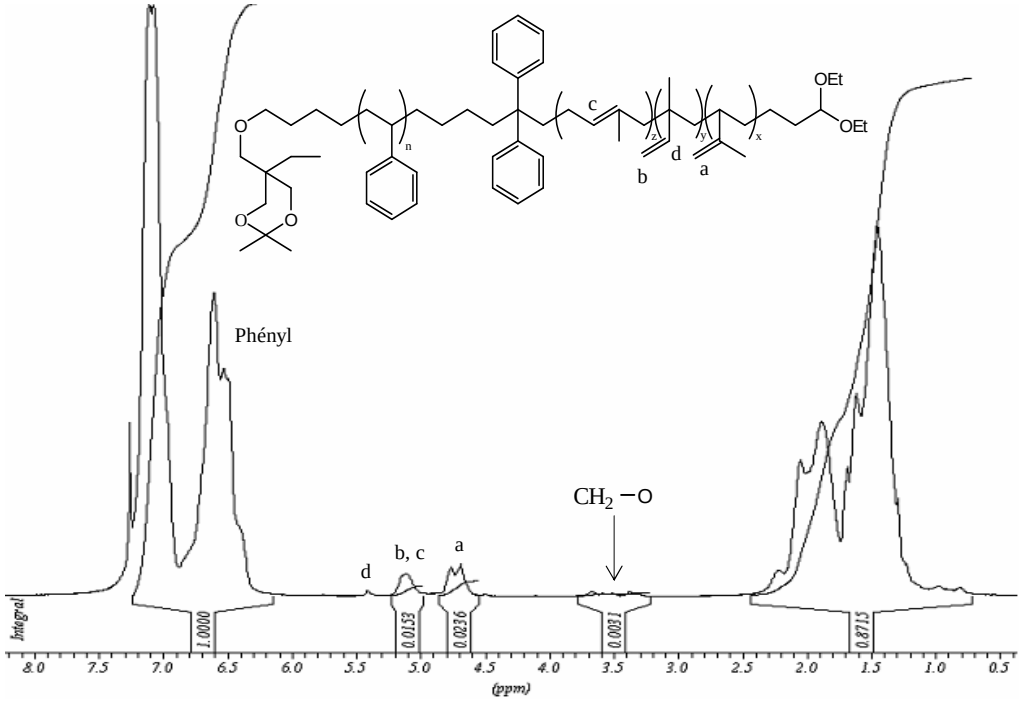


Figure 28 : RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) du copolymère linéaire PS_{355}-*b*-PI_{55}.

II. 4. Méthodes de cyclisation

Le schéma 22 représente le principe de la méthode de cyclisation unimoléculaire mise en œuvre dans cette partie.

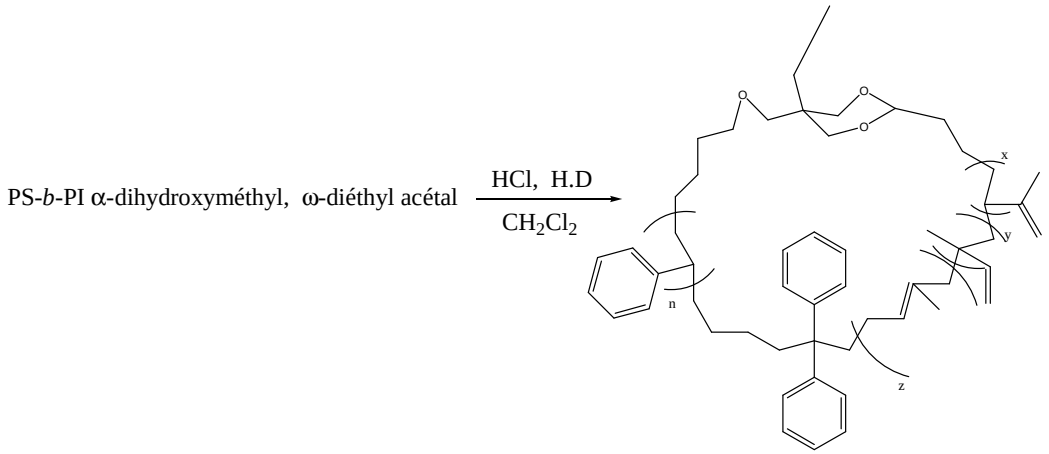


Schéma 22 : Cyclisation unimoléculaire d'un copolymère PS-*b*-PI *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal.

Le copolymère linéaire PS_{355}-*b*-PI_{55} *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal précédemment synthétisé possède les fonctions requises pour réaliser la cyclisation unimoléculaire selon la méthode déjà décrite au laboratoire[71, 72], à savoir en milieu acide, sous conditions de haute dilution. Or les essais réalisés sur ce copolymère n'ont pas été totalement concluants. Nous avons d'abord examiné l'effet des conditions réactionnelles utilisées. Pour cela, nous avons tenté de cycliser un PS *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal, de $\overline{DP}$ 40, qui avait donné de bons rendements en cyclisation lors de travaux précédents.

Nos essais ont montré que la cyclisation n'avait pas lieu dans les conditions utilisées. Le remplacement du dichlorométhane couramment utilisé par un dichlorométhane de plus grande pureté, le remplacement de l'acide chlorhydrique par un autre acide, l'essai d'autres desséchants que $MgSO_4$ ont finalement montré que le desséchant utilisé, chargé de capter l'eau lors de la réaction de trans-acétalisation de la cyclisation, n'était plus efficace. Il a été remplacé par $CaCl_2$ anhydre, ce choix étant conservé par la suite pour les cyclisations des copolymères PS-*b*-PVME.

Après le réglage des conditions opératoires et le contrôle de la bonne fonctionnalité des bouts de chaînes, la cyclisation du copolymère linéaire PS_{355}-*b*-PI_{55} *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal a pu être effectuée avec des rendements de l'ordre de 90 % (Figure 29).

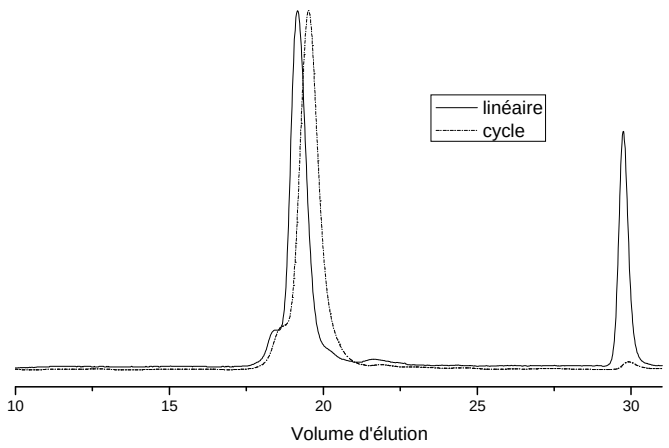
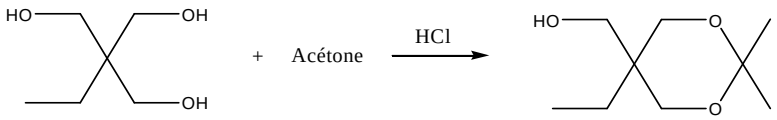


Figure 29 : Chromatogramme CES (détecteur RI, THF) des copolymères PS_{355}-*b*-PI_{55} linéaire et cyclique.

D'autres méthodes de fonctionnalisation des bouts de chaînes ont été également testées.

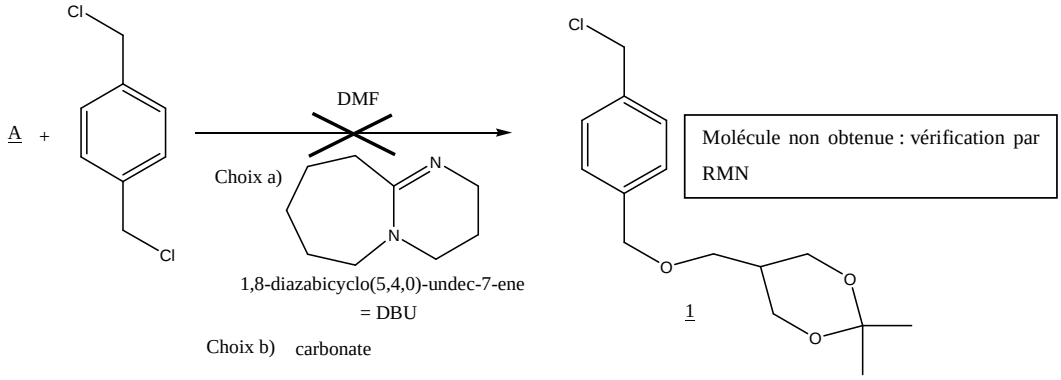
II. 4. 1. Essais d'introduction de la fonction dihydroxyméthyl

Divers essais ont porté sur la préparation de précurseurs PS fonctionnalisés par le 5-(4-(chlorométhyl)benzyloxy)-2,2-diméthyl-1,3-dioxane ou le 5-(4-(bromométhyl)benzyloxy)-2,2-diméthyl-1,3-dioxane (produits 1 et 2), à partir de l'*α*,*α*-dichloro-p-xylène ou de l'*α*,*α*-dibromo-p-xylène (Schéma 23). Ces groupes ont été transformés par réaction avec le isopropylidène-1,1-bis(hydroxyméthyl)-1-hydroxyméthylpropane. Le but final était de faire réagir ensuite (1) ou (2) sur la fonction alcool terminale d'un polystyrène *α*-diméthyl acétal, *ω*-méthanol (masse 20000 g/mol) afin d'obtenir en position *ω* de la chaîne la fonction dihydroxyméthyl. Plusieurs essais, mettant en œuvre différentes conditions opératoires, ont été réalisés sans succès.

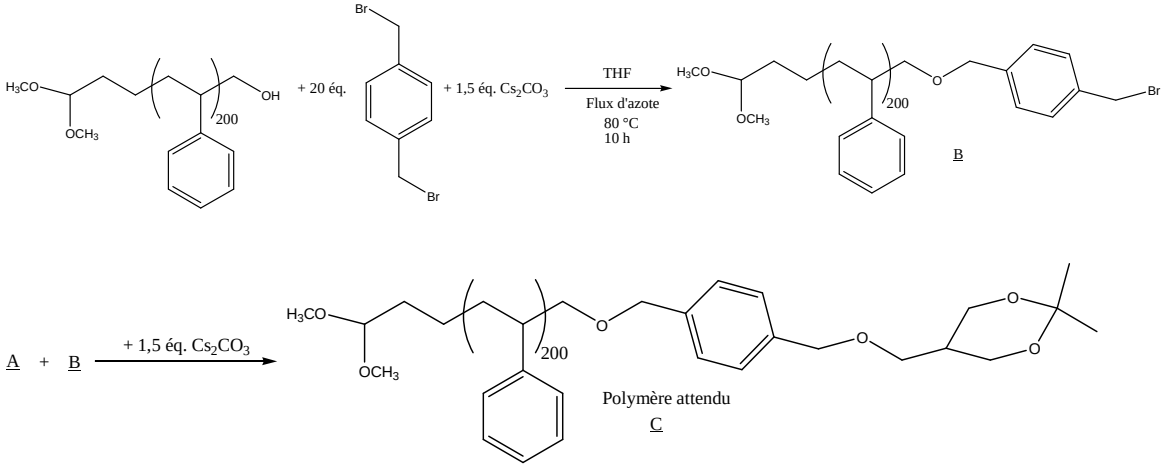


isopropylidène-1,1-bis(hydroxyméthyl)-1-hydroxyméthylpropane
A

Essai 1 :



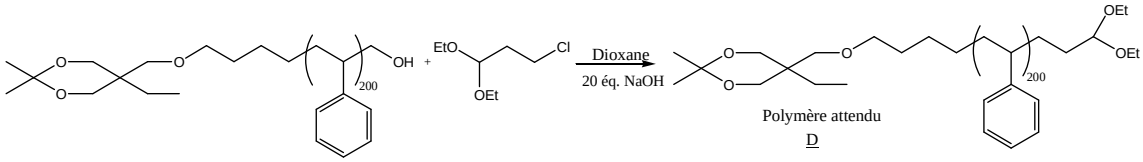
Essai 2 :



Polymère récupéré C $\xrightarrow[\text{Haute dilution}]{\text{HCl}}$ Pas de cyclisation

CH_2Cl_2

Essai 3 :



Polymère récupéré D $\xrightarrow[\text{Haute dilution}]{\text{HCl}}$ Pas de cyclisation

CH_2Cl_2

Schéma 23 : Méthodes d'introduction de la fonction dihydroxyméthyl.

II. 4. 2. Essai d'introduction de la fonction diéthyl acétal

Finalement, la méthode alternative qui a donné les meilleurs résultats a consisté à faire réagir un polystyrène α-dihydroxyméthyl, ω-méthanol (masse 15000 g.mol^{-1}) avec le 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal pour obtenir le polystyrène α-dihydroxyméthyl, ω-diéthyl acétal (Schéma 24). Celui-ci est ensuite cyclisé, dans les conditions de cyclisation unimoléculaire décrites précédemment. La cyclisation est effective bien qu'incomplète (l'épaulement sur le chromatogramme CES traduit la présence de linéaire résiduel, et on note aussi la présence de dimère), des étapes de purification étant alors nécessaires.

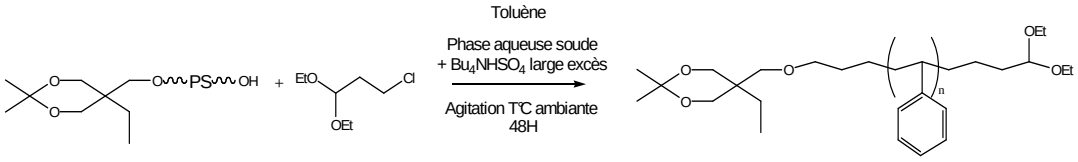


Schéma 24 : Méthode d'introduction de la fonction diéthyl acétal.

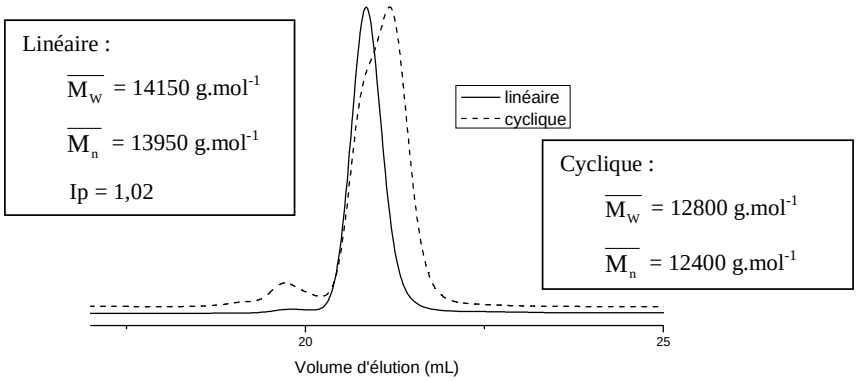


Figure 30 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) du PS_{150} α-dihydroxyméthyl,ω-diéthyl acétal linéaire et du PS_{150} cyclique.

En conclusion, la meilleure méthode de fonctionnalisation demeure celle utilisée pour la synthèse de nos copolymères PS-*b*-PI et faisant appel à l'introduction des fonctions terminales lors des étapes d'amorçage et/ou de terminaison des polymérisations vivantes.

Toutes les cyclisations ont été réalisées dans les conditions habituelles : haute dilution, dans le dichlorométhane, en présence d'acide chlorhydrique et de $CaCl_2$ anhydre comme desséchant.

Avec l'aide de Michel Schappacher, nous avons ainsi pu préparer différents copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques dont les caractéristiques principales sont

rassemblées dans le Tableau 2. Leur étude en solution et en masse sera présentée dans les chapitres suivants.

Tableau 2 : Caractéristiques des copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques.

Copolymères	$\overline{DP}$ du PS [a]	$\overline{DP}$ PI [a]	Arch.	Mp [b]	$\overline{M}$ [c] g.mol^{-1}	Ip = $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	<Gexp> [d]
PS_{166}-*b*-PI_{278}	166	278	lin	44950	36200	1,03	0,72
			cycl	32200		1,17	
PS_{290}-*b*-PI_{110}	290	110	lin	45650	37650	1,02	0,77
			cycl	35150		1,02	
PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107}	290	217	lin	57600	44900	1,06	0,76
			cycl	43500		1,12	

a) Déterminés sur les précurseurs linéaires par CES et par dosage des protons par RMN ^{1}H.
b) Mp représente la masse apparente au pic.
c) $\overline{M}$ est la masse molaire réelle des copolymères (calculée à partir des $\overline{DP}$).
d) Le rapport <Gexp> a été défini dans la partie bibliographique.

Le rapport <Gexp> traduit le fait que les volumes hydrodynamiques des cycles sont inférieurs à ceux de leurs homologues linéaires ce qui implique, en analyse CES, un volume d'élution plus grand, et donc une masse apparente plus faible. <Gexp> = Mp(cycle) / Mp (linéaire). Pour une cyclisation totale, ce rapport a une valeur de l'ordre de 0,77. Les valeurs rapportées dans le Tableau 2 sont en relativement bon accord avec cette valeur.

Le copolymère tétrabloc linéaire a été préparé de manière analogue à celle des copolymères diblocs, par polymérisation successive des différents blocs PS et PI le composant, et introduction des fonctions terminales au cours des étapes d'amorçage et/ou de terminaison des polymérisations anioniques vivantes. L'homologue tétrabloc cyclique a été préparé dans les mêmes conditions que les copolymères diblocs cycliques.

À titre d'exemple, le chromatogramme CES d'un copolymère PS-*b*-PI linéaire et cyclique est présenté Figure 31.

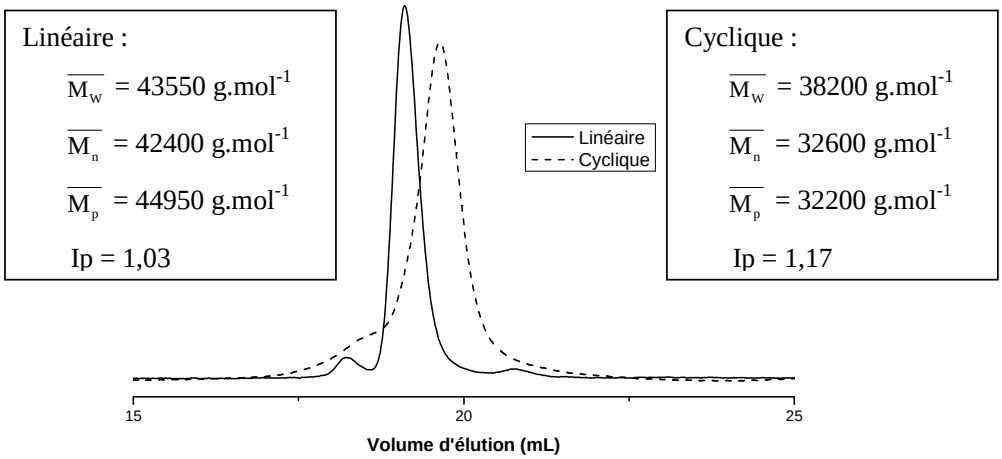


Figure 31 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) du PS_{166}-*b*-PI_{278} *α*-dihydroxyméthyl,*ω*-diéthyl acétal linéaire et du PS_{166}-*b*-PI_{278} cyclique.

III. Synthèse de copolymères PS-*b*-PVME

Nous décrivons, dans cette partie, la synthèse de copolymères linéaires et cycliques constitués d'un bloc hydrophobe polystyrène relié à un bloc hydrophile poly(méthyl vinyl éther). La stratégie adoptée a été la suivante. En premier lieu, nous préparons, par polymérisation anionique vivante, un bloc PS *α*-diéthyl acétal,*ω*-chlorure de butyle de $\overline{DP}$ 50, en grande quantité (50 g). Ce bloc PS_{50} *α*-diéthyl acétal sert alors de macro amorceur pour la polymérisation cationique vivante du second bloc, le poly(méthyl vinyl éther). Cette seconde étape permet l'obtention d'un copolymère PS_{50}-*b*-PVME *α*-chlorure de butyle,*ω*-diéthyl acétal linéaire. Un PS *α*-dihydroxyméthyl vivant est alors préparé puis couplé au copolymère PS_{50}-*b*-PVME *α*-chlorure de butyle,*ω*-diéthyl acétal de manière à obtenir finalement un copolymère PS-*b*-PVME *α*-dihydroxyméthyl,*ω*-diéthyl acétal linéaire. La dernière étape consiste alors à cycliser le copolymère PS-*b*-PVME *α*,*ω*-hétérodifonctionnel linéaire.

Cette stratégie a permis de synthétiser trois copolymères PS-*b*-PVME *α*,*ω*-hétérodifonctionnels linéaires (et leurs homologues cycliques) possédant un bloc PS de même $\overline{DP_n}$, et un bloc PVME de longueur variable, afin d'étudier l'influence de ce dernier sur les propriétés physico-chimiques, en masse et en solution, des copolymères linéaires et cycliques. Un quatrième copolymère linéaire, et son équivalent cyclique, comportant un bloc PS plus long, a aussi été préparé.

Nous présenterons, dans un premier temps, la synthèse du premier bloc à base de polystyrène qui permet d'introduire en bout de chaîne l'une des fonctions nécessaires à la cyclisation unimoléculaire. Nous poursuivrons avec la polymérisation du vinyl méthyl éther. Enfin, nous décrirons l'étape de cyclisation des copolymères PS-*b*-(PVME).

Notons que peu de copolymères PS-*b*-PVME linéaires ont été synthétisés puis étudiés, la plupart des travaux réalisés portant sur l'étude de mélanges d'homopolymères PS et PVME. Par ailleurs, aucun copolymère PS-*b*-PVME cyclique n'a encore été préparé. Il peut donc être utile de faire un rappel des méthodes de synthèse des copolymères PS-*b*-PVME linéaires existantes.

III. 1. Synthèse de copolymères PS-*b*-PVME : état de l'art

Une première méthode de synthèse de copolymères linéaires PS-*b*-PVME consiste en la polymérisation cationique vivante séquencée des deux monomères (vinyl méthyl éther, VME, puis styrène) amorcée par le système acide chlorhydrique/tétrachlorure d'étain ($HCl/SnCl_4$) avec ajout d'un sel, le chlorure de tétrabutylammonium (nBu_4NCl)[214-216]. Cette méthode ne permet pas de préparer des blocs de degré de polymérisation supérieurs à 50, en raison d'une complexation du groupe méthyl éther pendant du PVME avec $SnCl_4$ ce qui a pour effet de diminuer la concentration effective en $SnCl_4$ dans le milieu et limite la polymérisation du second bloc polystyrène.

Une seconde méthode de synthèse qui permet d'accéder à des degrés de polymérisation plus élevés des blocs des copolymères PS et PVME fait appel à un procédé en deux étapes : la synthèse d'un poly(vinyl méthyl éther) chloré (PVME-Cl), qui est ensuite couplé à un polystyrène anionique vivant[217]. Le PVME-Cl est préparé par polymérisation cationique vivante du VME amorcée par l'adduit d'acide chlorhydrique avec le 2-chloroéthyl vinyl éther (HCl-CEVE). Cet amorceur est associé à $SnCl_4$ et la polymérisation est réalisée en présence de sel (nBu_4NCl) dans le dichlorométhane à – 78 °C. Le PVME ainsi obtenu présente un groupe chloroéthyl terminal, une masse molaire contrôlée et un faible indice de polymolécularité. Le PS anionique vivant est préparé classiquement par polymérisation anionique vivante amorcée par le *sec*-butyllithium (*sec*-BuLi). Les deux polymères sont ensuite couplés (Schéma 25).

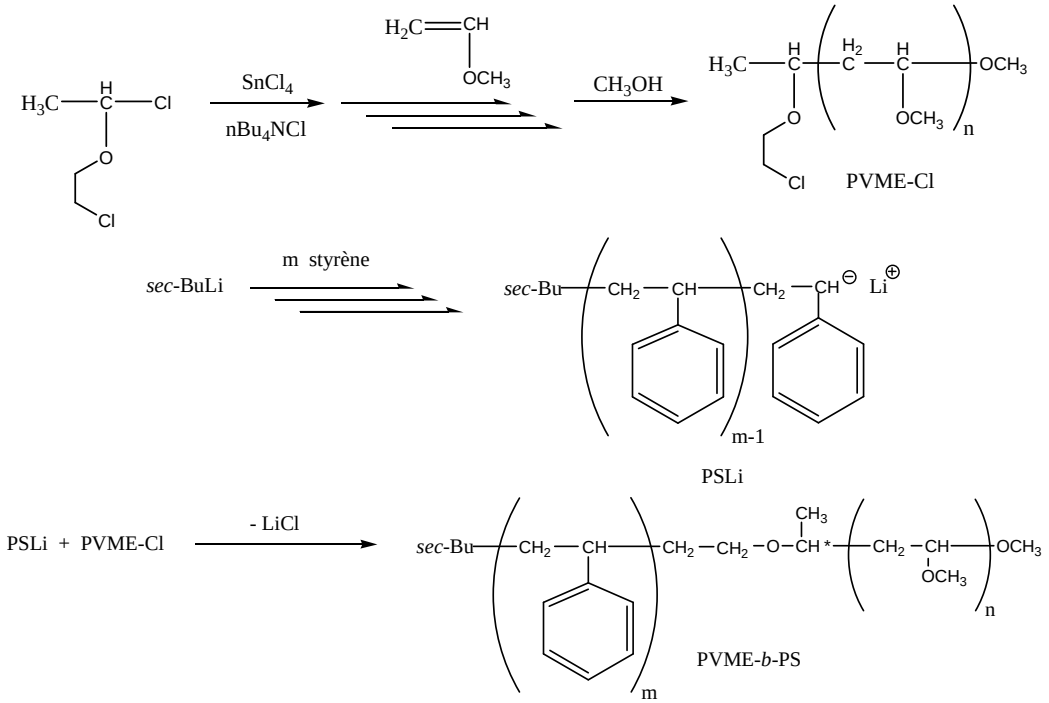


Schéma 25 : Synthèse d'un copolymère linéaire de PVME-*b*-PS par réaction de couplage[217].

Le couplage direct in-situ entre un PVME cationique vivant et un PS anionique vivant a aussi été mis en œuvre, dans le dichlorométhane, mais celui-ci, solvant de choix pour la polymérisation cationique du MVE, favorise la désactivation des chaînes de PS vivantes[218].

Un autre type de synthèse combine la polymérisation cationique vivante du MVE et une polymérisation du styrène par ATRP. Cette synthèse a été développée par Du Prez et al.[219] Sa technique repose sur la synthèse d'un amorceur difonctionnel, possédant à une extrémité une fonction acétal capable d'amorcer la polymérisation cationique vivante du MVE, et à l'autre extrémité un brome (Br) amorçant la polymérisation par ATRP du styrène. Cet amorceur difonctionnel est le 2-bromo-(3,3-diéthoxy-propyl)-2-méthylpropanoate (BrDEP). Dans le toluène à – 40 °C, en présence de BrDEP/TMSI comme système amorceur et de ZnI_2 comme co-amorceur, on obtient du PVME-Br par polymérisation cationique vivante. Les chaînes vivantes sont ensuite désactivées par un mélange méthanol/triéthylamine transformant les bouts de chaîne α-iodo éther en fonctions acétal terminales. Le PVME-Br est alors utilisé comme macro-amorceur pour la polymérisation par ATRP du bloc PS. Pour cela, l'amorçage se fait en présence de CuBr/PMDETA (pentane méthyl diéthylène triamine), à 100 °C.

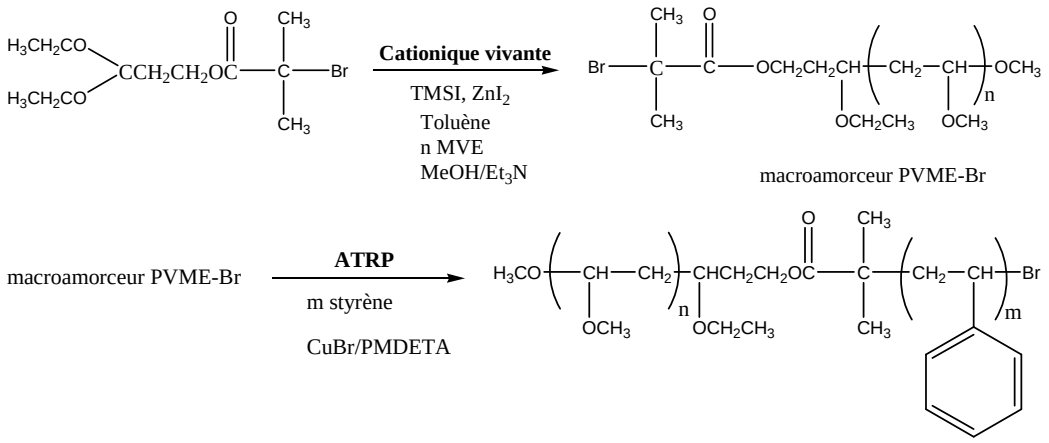


Schéma 26 : Synthèse d'un copolymère PVME-*b*-PS par amorçage avec un composé difonctionnel [219].

La méthode pour laquelle nous avons optée au laboratoire a été élaborée par M. Schappacher. Elle consiste à synthétiser d'abord un bloc polystyrène α-diéthyl acétal, ω-chlorure de butyle. La fonction acétal permet ensuite d'amorcer la polymérisation cationique du bloc PVME. Les chaînes vivantes sont terminées par un mélange méthanol/base afin de reformer une fonction acétal en bout de chaîne. Le chlore à l'autre extrémité du PS permet alors le couplage avec des chaînes vivantes d'oligo PS amorcées avec une fonction diol protégée. Cette approche est détaillée ci-après.

III. 2. Synthèse de copolymères PS-*b*-PVME

Le Schéma 27 présente la stratégie que nous avons adoptée pour la synthèse des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques.

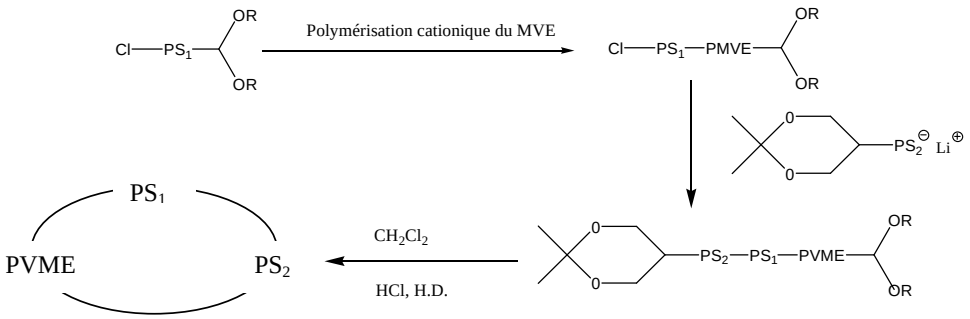


Schéma 27 : Stratégie adoptée pour la synthèse de copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques.

III. 2. 1. Synthèse du bloc PS *α*-diéthyl acétal

La polymérisation anionique vivante du styrène est amorcée par un agent nucléophile portant un groupe fonctionnel acétal tel que le dérivé lithié du 3-chloropropionaldéhyde diéthylacétal. Les conditions de cette polymérisation ainsi que la préparation de l'amorceur lithié ont déjà été décrites précédemment (Schémas 19 et 28).

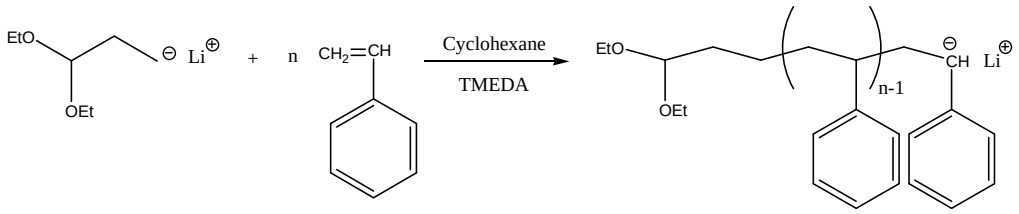


Schéma 28 : Polymérisation du styrène amorcé par un dérivé lithien présentant une fonction acétal.

Les chaînes vivantes sont finalement désactivées après une nuit par ajout de 1,4-dichlorobutane en excès (Schéma 29).

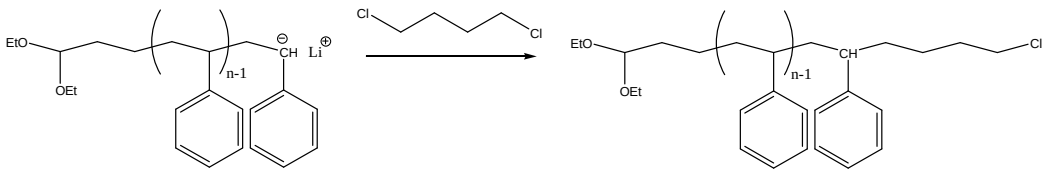


Schéma 29 : Désactivation des chaînes PS *α*-diéthyl acétal.

La masse molaire expérimentale du PS *α*-diéthyl acétal,*ω*-chlorobutyl a été déterminée par CES dans le THF sur la base d'un calibrage avec des étalons de PS. Celle-ci est en bon accord avec la masse molaire théorique calculée à partir de l'hypothèse qu'une chaîne de polymère se forme par molécule d'acétal lithié utilisé comme amorceur.

Tableau 3 : Caractéristiques des blocs PS *α*-diéthyl acétal,*ω*-chlorobutyl synthétisés.

$\overline{DP}$ théorique	$\overline{DP}$ expérimental	$\overline{Mn}$ (g.mol^{-1})	I = $\overline{Mw}$ / $\overline{Mn}$
50	50	5130	1,04
100	100	10500	1,02

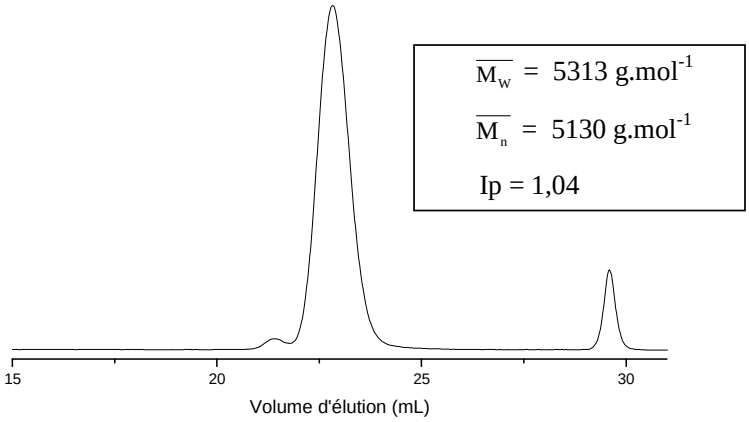


Figure 32 : CES (détecteur RI, THF) du polystyrène *α*-diéthyl acétal, *ω*-chlorobutyl.

On peut remarquer la présence de traces de dimère sur le chromatogramme CES, Figure 32.

Une quantité importante (50 g) de PS *α*-diéthyl acétal, *ω*-chlorure de butyle de $\overline{DP}$ 50 ont ainsi été préparés, à partir duquel les précurseurs PS-*b*-PVME linéaires vont être synthétisés. De la même manière, un PS de $\overline{DP}$ 100 a aussi été synthétisé, de manière à étudier ultérieurement l'influence de la taille du bloc hydrophobe (cf Tableau 3).

III. 2. 2. Synthèse du bloc PVME à partir de la fonction diéthyl acétal du bloc PS

Il a été montré au laboratoire qu'en présence de TMSI, une fonction acétal peut être convertie en un dérivé *α*-iodoéther capable d'amorcer la polymérisation d'un éther vinylique en présence d'un acide de Lewis faible (ZnX_2) [68].

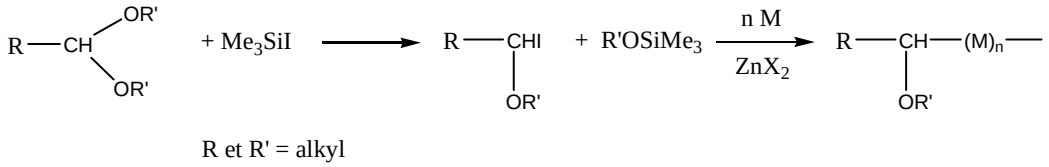


Schéma 30 : Amorçage de la polymérisation cationique d'un éther vinylique à partir d'une fonction acétal.

Les polystyrènes synthétisés précédemment possèdent une fonction acétal en bout de chaîne. En présence de TMSI (1,5 équivalents) et de $ZnCl_2$, la polymérisation cationique vivante du méthyl vinyl éther peut donc être amorcée directement à partir de ce bloc PS, conduisant ainsi à la formation d'un copolymère dibloc PS-*b*-PVME linéaire.

L'amorceur de la polymérisation est obtenu par ajout de TMSI sur le groupement acétal. L'espèce formée par la réaction du TMSI sur l'acétal n'étant stable qu'à basse température, la synthèse est conduite à – 30 °C, dans le toluène : 1,5 équivalents de TMSI sont utilisés par rapport au bloc PS α-acétal. Pour amorcer la polymérisation cationique de l'éther vinylique, celui-ci est activé par l'action d'un acide de Lewis faible, comme $ZnCl_2$ qui joue le rôle de co-amorceur. Ce dernier a pour effet d'accroître la polarisation de la liaison Carbone-Iode ce qui permet alors la polymérisation (Schéma 31).

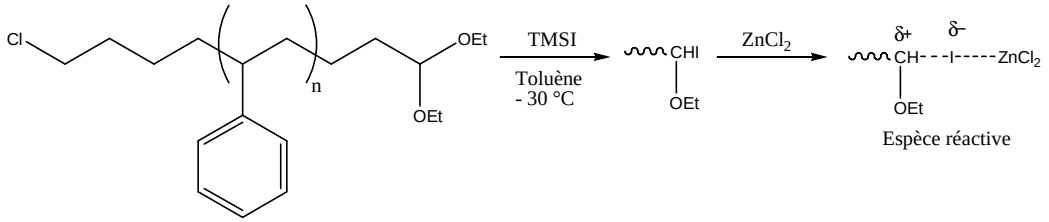


Schéma 31 : Amorçage de la polymérisation cationique du bloc PVME à partir de précurseurs PS α-diéthyl acétal linéaires.

La cinétique de la polymérisation est suivie par CES de manière à déterminer approximativement l'avancement de la polymérisation. À conversion totale, les chaînes sont désactivées par ajout, en excès, d'un mélange méthanol/base permettant la régénération d'une fonction acétal terminale (Schéma 32).

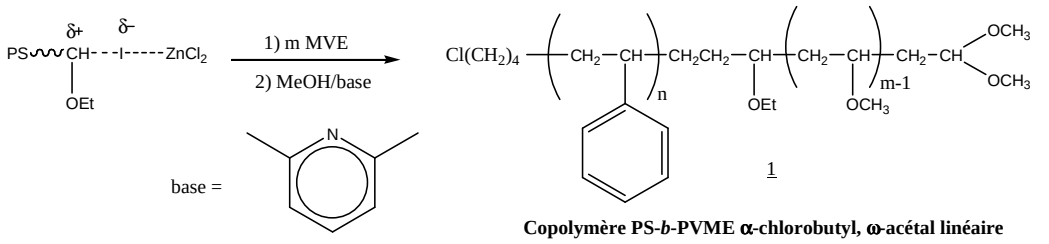


Schéma 32 : Polymérisation cationique vivante du bloc PVME et réaction de terminaison.

Le Tableau 4 rassemble les données relatives aux quatre précurseurs PS-*b*-PVME linéaires synthétisés. La chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF a permis de confirmer qu'il y avait bien formation d'un copolymère à blocs et non la présence d'un mélange de deux homopolymères. Le degré de polymérisation des blocs PVME a été déterminé par RMN du proton (RMN ^{1}H) par dosage des protons du bloc PVME par rapport aux protons du bloc PS, dont la masse molaire a été déterminée préalablement par CES (étalon PS).

Tableau 4 : Caractéristiques des précurseurs linéaires PS-*b*-PVME.

$\overline{DP}$ (bloc PS)	Nombres de moles (bloc PS) mol	Volume (TMSI) µL	Nombre de moles (MVE)	Temps de polymérisation	$\overline{DP}$ théo. Bloc PVME	$\overline{DP}$ exp. Bloc PVME	$\overline{Mn}$ [a] copolymère dibloc g.mol^{-1}	Ip= $\frac{Mw}{Mn}$
50	8,14.10^{-4}	160	1,29.10^{-1}	3 H	160	126	12700	1,04
50	9,33.10^{-4}	200	1,94.10^{-1}	3 H 45	200	157	16470	1,04
50	8,48.10^{-4}	170	6,47.10^{-2}	1 H 30	75	53	7670	1,04
100	4,81.10^{-4}	103	9,05.10^{-2}	3 H 15	180	140	22150	1,02

a. déterminée par CES

La Figure 33 montre la CES dans le THF d'un des copolymères ainsi préparés, PS_{50}-*b*-$PVME_{126}$ et la Figure 34 sa RMN ^{1}H. On peut noter la présence de traces de dimères sur le chromatogramme CES, Figure 33, traces déjà présentes dans le bloc PS *α*-diéthyl acétal, *ω*-chlorure de butyle.

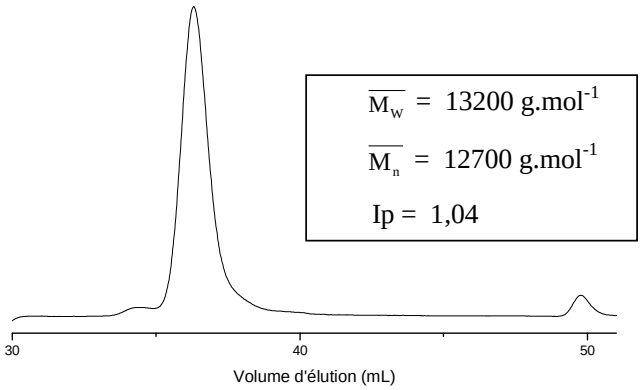


Figure 33 : CES (détecteur RI) dans le THF du copolymère linéaire PS_{50}-*b*-$PVME_{126}$ *α*-chlorobutyl, *ω*-diméthyl acétal.

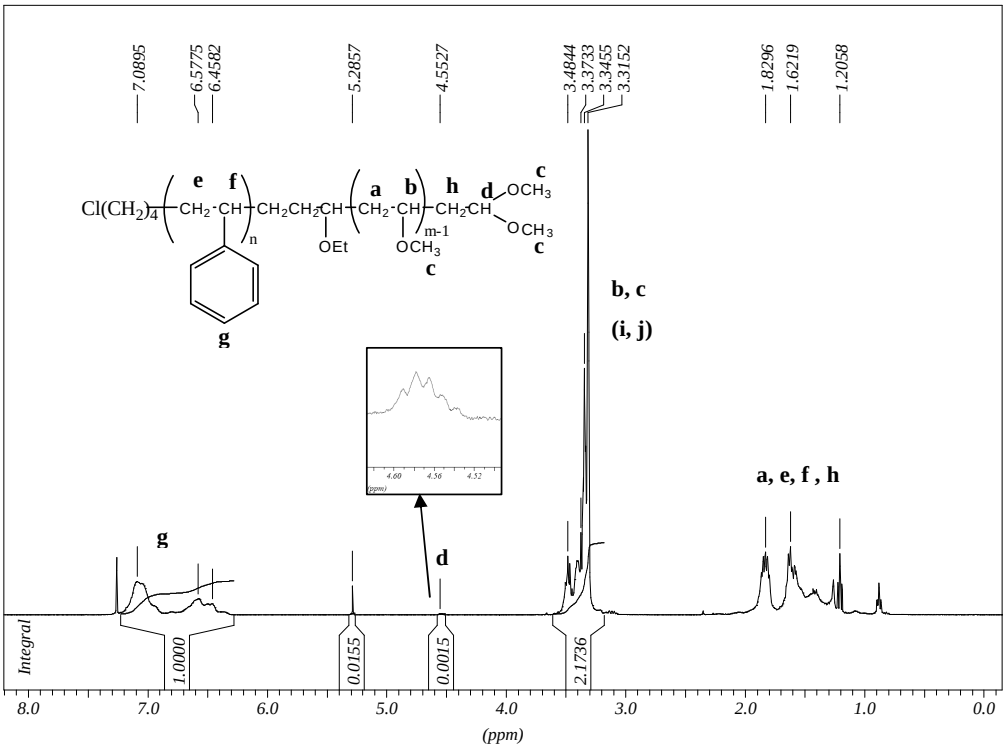


Figure 34 : Spectre RMN ^{1}H 400 MHz, dans $CDCl_3$, d'un copolymère PS_{50}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire *α*- chlorure de butyle, *ω*-diméthyl acétal.

Pour de telles masses molaires, les groupements fonctionnels terminaux sont visibles mais difficiles à doser par RMN ^{1}H. L'erreur que l'on commet sur l'intégration tend à croître rapidement avec les degrés de polymérisation. Néanmoins, les dosages des protons du bloc PVME par rapport à ceux du bloc PS d'une part et par rapport à ceux de la fonction acétal d'autre part, sont en bon accord. On peut en déduire que la fonctionnalité est quantitative. Le chromatogramme CES montre clairement la présence d'une seule population très majoritaire ainsi que des traces de polymère couplé déjà présent lors de la synthèse du bloc PS *α*-diéthyl acétal, *ω*-chlorure de butyle. L'évolution de la masse molaire vers des masses plus fortes confirme la formation d'un copolymère dibloc. Avec cette méthode, nous n'avons jamais observé la formation d'homopolymère PVME mais uniquement l'amorçage par l'acétal du bloc PS.

Supprimé : TAP

Les copolymères linéaires ainsi préparés possèdent à une extrémité une fonction acétal et à l'autre extrémité une fonction chlore. Pour introduire la fonction dihydroxyméthyl, antagoniste de la fonction acétal, nécessaire à la cyclisation, un oligo PS vivant doit être préparé par amorçage à partir d'un dérivé lithié d'un groupement fonctionnel dihydroxyméthyl, puis couplé avec le copolymère linéaire α-chloré.

III. 2. 3. Synthèse d'un oligomère PS fonctionnalisé et formation du précurseur linéaire final

La synthèse par polymérisation anionique vivante d'un bloc PS α-fonctionnel a été décrite en détails dans les paragraphes précédents. Pour préparer l'oligo PS α-dihydroxyméthyl, l'amorçage est effectué à partir d'un dérivé lithié de l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane.

Cette molécule a été préparée à partir du 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane. Après plusieurs étapes réactionnelles, elle conduit à la formation de l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane, utilisé comme précurseur de l'amorceur lithié.

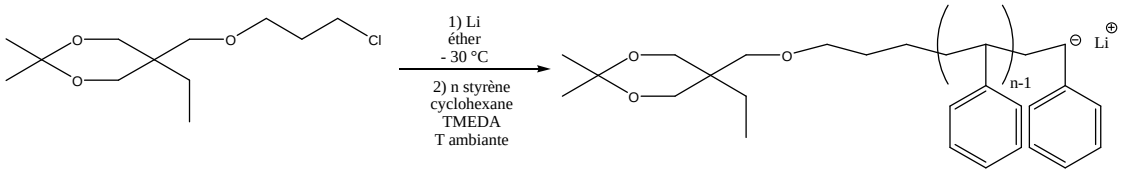


Schéma 33 : Polymérisation anionique vivante de l'oligo PS α- dihydroxyméthyl.

Les oligomères PS ainsi préparés ont des $\overline{DP}$ compris entre 6 et 10. Il s'agit d'oligomères PS α-isopropylidène-1,1-dihydroxyméthyl que nous noterons plus simplement PS α-dihydroxyméthyl. Les chaînes oligomères vivantes sont ensuite ajoutées lentement à température ambiante, sur les chaînes copolymères de PS-*b*-PVME α-chlorobutyl linéaires, dans le THF. Les chaînes oligomères sont ajoutées en excès, de manière à palier une éventuelle désactivation lors du couplage. Celui-ci se fait alors par substitution nucléophile de l'atome de chlore terminal du bloc PS des copolymères PS-*b*-PVME α-chlorobutyl, ω-diéthyl acétal.

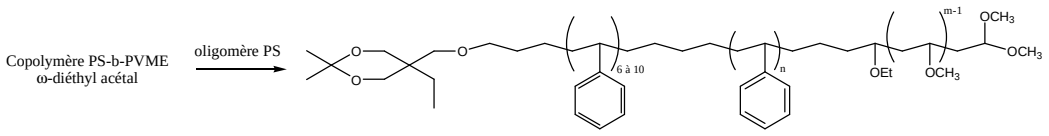


Schéma 34 : Couplage de l'oligo PS α-dihydroxyméthyl au PS-*b*-PVME *α*-chlorobutyl, *ω*-diéthyl acétal.

La figure 35 présente le chromatogramme CES d'un copolymère linéaire PS-*b*-PVME *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal, avant et après élimination de l'oligomère PS *α*-dihydroxyméthyl en excès. C'est à partir de ces copolymères PS-*b*-PVME *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal que la cyclisation va pouvoir être réalisée. À ce chromatogramme, est superposé celui du copolymère juste après le couplage avec l'oligomère PS fonctionnalisé. Ce dernier ayant été ajouté en excès, il est nécessaire d'effectuer des précipitations sélectives du copolymère dans le pentane pour éliminer l'excédent d'oligomère PS. De petite taille, celui-ci reste en solution pendant que le copolymère, quelle que soit sa taille totale, précipite. Le degré de polymérisation du bloc oligomère PS ainsi ajouté a été déterminé par dosage des protons correspondant au bloc PS final, par rapport à ceux du bloc PVME ($\overline{DP}$ déterminés précédemment), par RMN ^{1}H (Figure 36), connaissant le degré de polymérisation du bloc PS initial (50 pour trois des quatre copolymères, 100 pour le dernier).

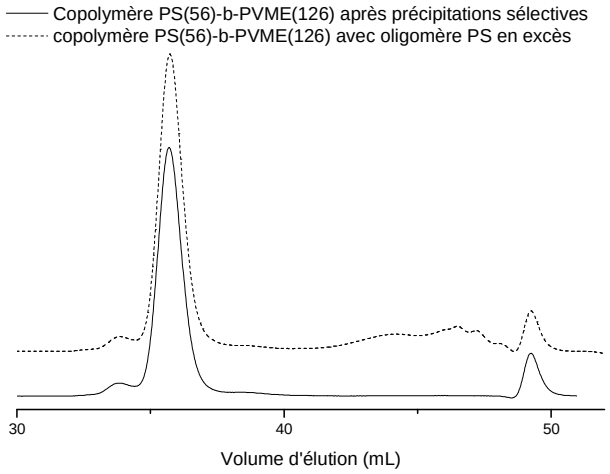


Figure 35 : Chromatogrammes CES (détecteur UV, THF) du PS_{50}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire après couplage avec l'oligomère PS fonctionnalisé, avant et après purification. Copolymère final : PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal.

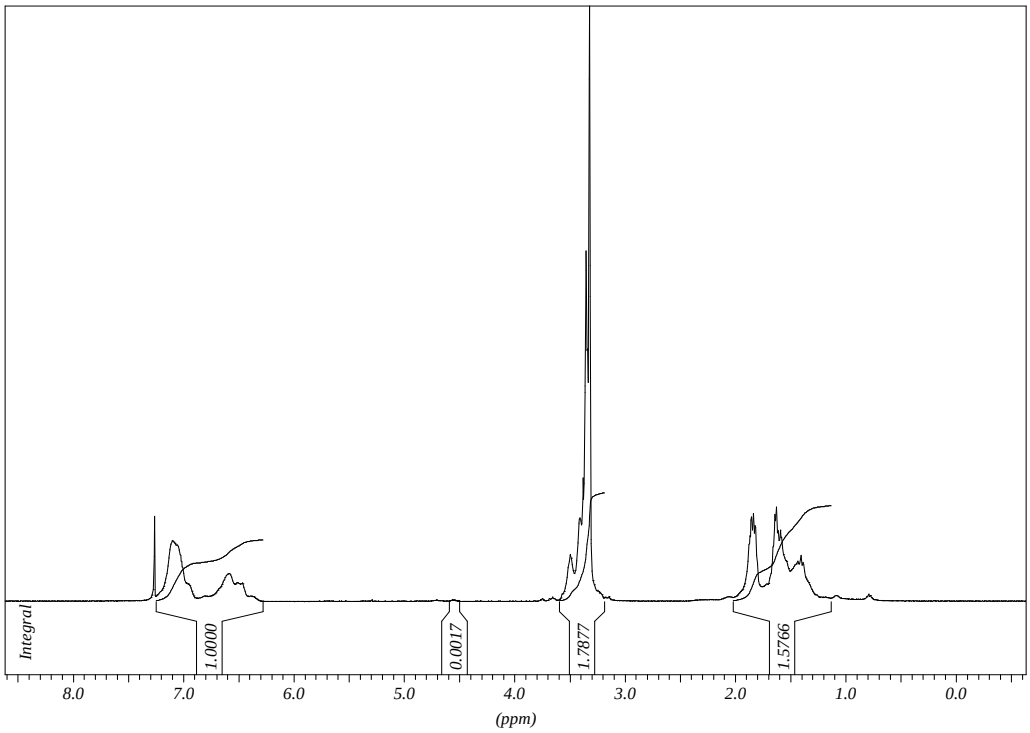


Figure 36 : Spectre RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) du copolymère PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire, α-dihydroxyméthyl, ω-diéthyl acétal, $\overline{DP}$ déterminés par dosages des protons.

Les caractéristiques des quatre copolymères PS-*b*-PVME linéaires *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal synthétisés sont indiqués dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Compositions des précurseurs linéaires PS-*b*-PVME *α*, *ω*-hétérodifonctionnels.

$\overline{DP}$ (bloc PS) initial	$\overline{DP}$ expé. PVME	$\overline{DP}$ final. Bloc PS	$\overline{Mn}$ exp. copo. final g.mol^{-1}	Ip= $\frac{Mw}{Mn}$
50	126	56	13790	1,03
50	157	59	17100	1,03
50	53	56	8560	1,06
100	140	110	24100	1,02

III. 2. 4. Cyclisation unimoléculaire

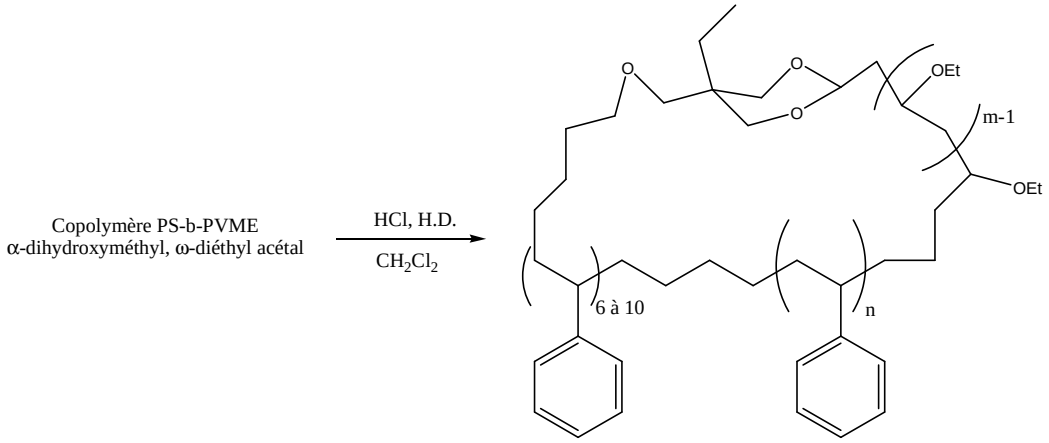


Schéma 35 : Cyclisation unimoléculaire des copolymères PS-*b*-PVME α-dihydroxyméthyl, ω-diéthyl acétal.

Les copolymères à blocs linéaires polystyrène-*b*-poly(vinyl méthyl éther) *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal ont été cyclisés sous haute dilution, conditions pour lesquelles les réactions intramoléculaires conduisant à la formation de cycles sont favorisées, aux dépens des réactions intermoléculaires entraînant la formation de polycondensats.

La méthode de cyclisation a déjà été décrite par Schappacher et al.[71,72] dans le cas de la cyclisation de polystyrènes *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal et de copolymères polystyrène-*b*-poly(isoprène) *α*-dihydroxyméthyl, *ω*-diéthyl acétal.

La réaction de cyclisation est effectuée sur de faible quantité de copolymères linéaires, dans un grand volume de dichlorométhane, en présence d'acide chlorhydrique à 35 %, et de desséchant $CaCl_2$ pour éliminer les traces d'eau et d'éthanol provenant de l'acide chlorhydrique majoritairement, mais aussi du dichlorométhane éventuellement. L'ensemble est placé sous agitation vigoureuse, à température ambiante, sans autres précautions particulières. La réaction entre la fonction diacétal et la fonction diol est une réaction de trans-acétalisation qui est favorisée par la formation d'un cycle à 6 atomes. Après une heure, la réaction est arrêtée par neutralisation du milieu à la soude ou au carbonate de potassium. La solution est alors filtrée puis reconcentrée, avant d'effectuer une série de précipitations sélectives dans le pentane, de manière à séparer les chaînes cycliques des chaînes linéaires encore présentes après l'étape de cyclisation. La réaction de cyclisation n'est en effet pas totale.

La Figure 37 présente les chromatogrammes CES (dans le THF) du copolymère PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire et de son équivalent cyclique avant les étapes de purification. La Figure 38 présente le chromatogramme CES du PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ cyclique avant et après les étapes de purification.

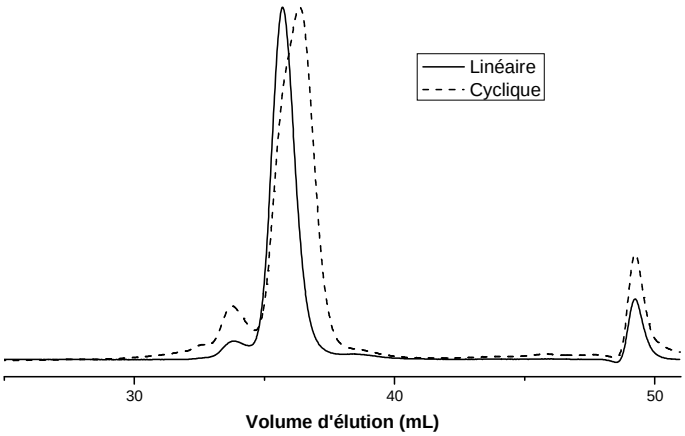


Figure 37 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) du copolymère PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire et du PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ cyclique avant purification.

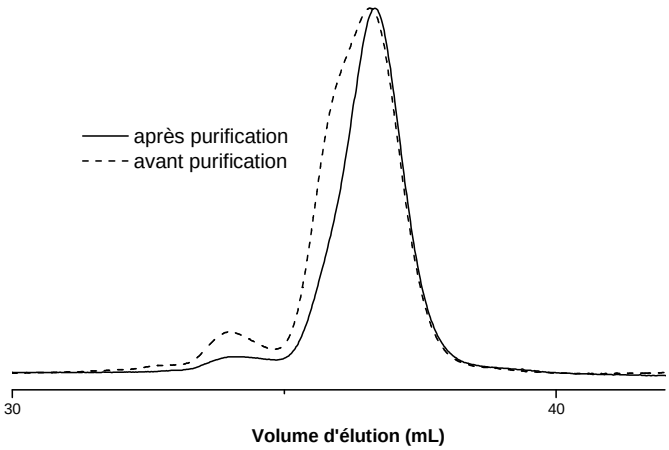


Figure 38 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) du copolymère PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ cyclique avant et après purification.

Les étapes de purification permettent non seulement de séparer les chaînes cycliques des chaînes linéaires, mais aussi de diminuer la proportion de polycondensats dans le

copolymère. Lors des précipitations sélectives dans le pentane, les chaînes linéaires précipitent avec une grande partie des chaînes polycondensées. Le rendement après cyclisation, et après purification, est de l'ordre de 50 %. La Figure 39 montre clairement que le précipité récupéré lors de la purification des cycles correspond à des dimères des copolymères et à des chaînes copolymères linéaires.

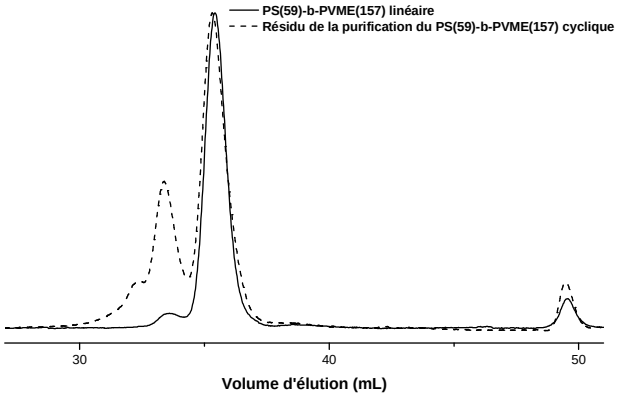


Figure 39 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) du copolymère PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ linéaire et du produit récupéré après les étapes de purification du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ cyclique.

Comme cela a été expliqué auparavant dans la partie bibliographique, le volume hydrodynamique des chaînes cycliques est inférieur au volume hydrodynamique des précurseurs linéaires. Cela se traduit en CES par une masse apparente des cycles inférieure à celle de leurs homologues linéaires. Cela apparaît sur la Figure 37 et encore plus clairement sur la Figure 40 qui présente les chromatogrammes CES de copolymère PS-*b*-PVME linéaires et de leurs équivalents cycliques après purification.

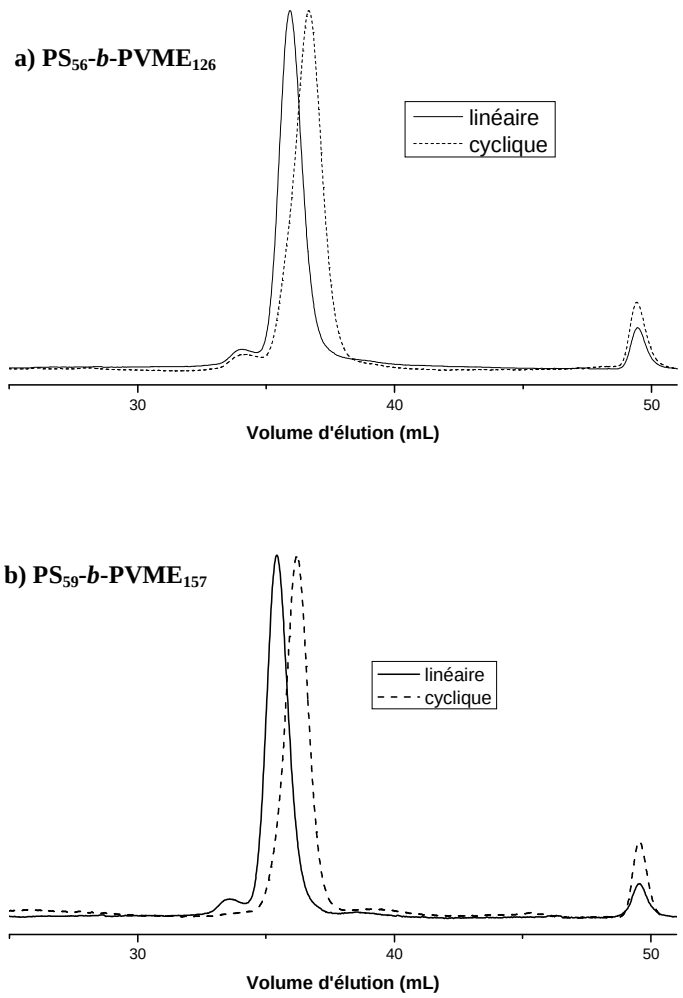


Figure 40 : Chromatogrammes CES (détecteur RI, THF) a) des copolymères PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire et cyclique, et b) des copolymères PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ linéaire et cyclique.

Le spectre RMN ^{1}H d'un copolymère cyclique de PS-*b*-PVME permet de faire le dosage des différents protons des deux blocs et montre que le rapport entre le nombre de protons du bloc PS et celui du bloc PVME n'a pas évolué, en accord avec des compositions identiques pour les deux architectures. Cela confirme que la masse apparente plus faible résulte de la cyclisation et non d'un fractionnement ou de tout autre artéfact (Figure 41).

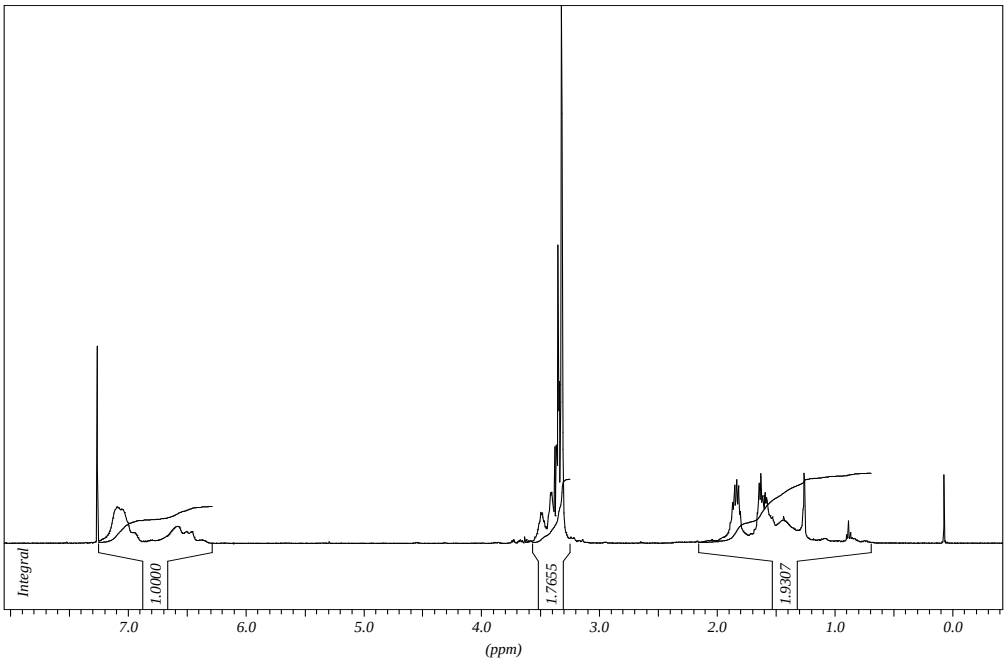


Figure 41 : Spectre RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) d'un copolymère PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ cyclique.

Le Tableau 6 ci-dessous résume les principales caractéristiques des copolymères cycliques synthétisés.

Tableau 6 : Caractéristiques des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques.

$\overline{DP}$ du PS	$\overline{DP}$ PVME	Arch.	Mp	$\overline{Mn}$ g.mol^{-1}	$\overline{M}$ g.mol^{-1}	Ip = $\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	<Gexp>
56	126	lin	14420	13790	13000	1,03	0,74
		cycl	10670	10720		1,03	
59	157	lin	17780	17100	15200	1,03	0,72
		cycl	12830	12490		1,03	
56	53	lin	8730	8560	8900	1,06	0,81
		cycl	7120	6760		1,04	
110	140	lin	24840	24100	19300	1,02	0,77
		cycl	19100	19120		1,05	

III. 2. 5. Températures de transition vitreuse

Outre la RMN ^{1}H et l'analyse CES, les quatre couples de copolymères diblocs polystyrène-*b*-poly(vinyl méthyl éther) linéaires et cycliques ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

Les copolymères ne présentent qu'une seule température de transition vitreuse (Tg), que ce soit dans le cas des cycles ou de leurs précurseurs linéaires. Cela correspond bien à la miscibilité déjà décrite des chaînes PS et PVME. Ces résultats indiquent que les blocs sont miscibles quelle que soit la fraction volumique en PS des copolymères. La valeur de la Tg des copolymères est comprise entre celle du bloc PVME (aux alentours de – 30 °C) et celle du bloc PS (environ 100 °C). La Tg varie avec la fraction volumique du PS, elle augmente lorsque la fraction volumique en PS augmente.

Tableau 7 : Températures de transition vitreuse des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques, déterminées par DSC.

% volumique de PS	$\overline{DP}$ (PS)[a]	$\overline{DP}$ (PVME)[a]	$\overline{Mn}$ (g/mol)	Architecture	Tg (°C)
0,44	56	126	13000	linéaire	- 5,6
				cyclique	- 12,8
0,40	59	157	15200	linéaire	- 8,5
				cyclique	- 13,4
0,65	56	53	8900	linéaire	30,7
				cyclique	14,1
0,56	110	140	19300	linéaire	13,9
				cyclique	- 8,2

Ces résultats mettent également en évidence une différence significative entre chaînes linéaires et cycliques. Le comportement traditionnellement observé pour la Tg des copolymères cycliques par rapport à leurs homologues linéaires a été décrit précédemment, dans la partie bibliographique. Les Tg des cycles sont normalement supérieures à celles de leurs homologues linéaires, en raison de l'absence de bouts de chaînes, qui entraîne une plus faible mobilité, et une plus grande rigidité de l'architecture cyclique. La Tg des cycles diminue aussi généralement vers les faibles masses molaires, tout en restant néanmoins très supérieure à celle des précurseurs linéaires.

Or ici, le comportement des copolymères PS-*b*-PVME est tout autre. Pour les quatre compositions étudiées, la Tg des cycles est inférieure à celle des précurseurs linéaires correspondant. Par ailleurs, l'évolution en fonction de la fraction volumique en PS est respectée. De plus, la Tg ne diminue pas vers les faibles masses molaires, mais au contraire elle augmente, que ce soit dans le cas du copolymère cyclique ou dans celui de son homologue linéaire. Ces résultats sont en accord avec le fait que la fraction volumique en PS gouverne cette évolution. Ce comportement est mis en valeur Figure 42.

Ces différences de comportement tiennent peut-être ici dans le fait que les deux blocs, PS et PVME, sont miscibles. La cyclisation permet d'avoir deux jonctions entre les blocs, et non plus une seule comme dans le cas des précurseurs linéaires. Dans le cas d'homopolymères ou de copolymères à blocs incompatibles, la cyclisation induit une rigidité au sein des chaînes. Dans le cas des copolymères diblocs PS-*b*-PVME, il semble au contraire que les chaînes cycliques se comportent comme des chaînes linéaires de fraction volumique en PS inférieure.

Il se peut aussi que les fonctions terminales des copolymères linéaires gênent la mobilité des chaînes.

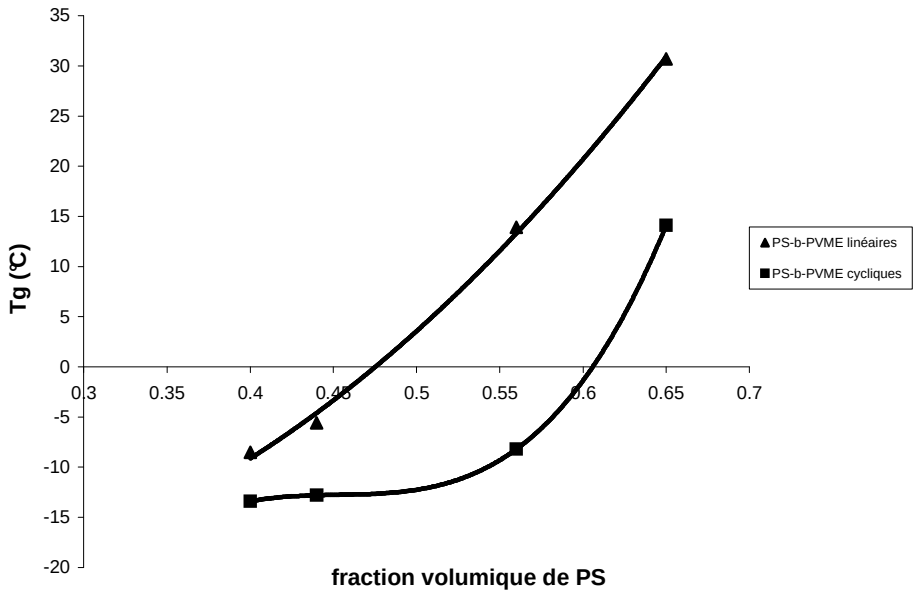


Figure 42 : Évolution des Tg (°C)des copolymères PS-*b*-PVME en fonction de la fraction volumique en PS.

CHAPITRE 3 : AUTO-ASSEMBLAGE EN SOLUTION DES COPOLYMERES LINEAIRES ET CYCLIQUES

L'objectif de ce troisième chapitre est de comparer le comportement d'auto-assemblages, en solution diluée, des copolymères diblocs cycliques PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME avec celui de leurs précurseurs linéaires, dont la synthèse a été décrite précédemment. Dans un premier temps, nous avons déterminé le type de morphologie obtenue dans différents solvants, sélectifs pour les blocs PS, PI ou PVME. Les études ont été menées à l'aide de techniques complémentaires, telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM), la diffusion dynamique (DLS) ou statique (SLS) de la lumière. Outre la détermination des morphologies, nous avons pu extraire de ces résultats de nombreux paramètres structuraux comme : le rayon du coeur (Rc), l'épaisseur de la couronne (L), le nombre d'agrégation (Z) etc… Ces paramètres ont été notamment déterminés en fonction de l'architecture (linéaire ou cyclique) mais l'effet d'un stimulus externe, la température, sur le comportement des objets auto-assemblés a aussi suscité notre intérêt. L'effet de ce paramètre a pu être étudié par diffusion dynamique de la lumière, par cryo-MET mais aussi par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).

Au préalable, il est important de noter que la très grande majorité des travaux déjà publiés concernent l'étude de mélanges d'homopolymères PS et PVME et nous avons jugé nécessaire de faire quelques brefs rappels sur les principaux résultats qui en ressortent. Le comportement à LCST (température au-delà de laquelle il y a séparation de phases) du PVME dans l'eau est aussi présenté.

I. Copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques

Dans cette partie, nous présentons les propriétés d'auto-assemblage, dans différents solvants sélectifs, de systèmes PS-*b*-PI linéaire et cyclique synthétisés au laboratoire. Nous disposons pour cette étude de compositions distinctes de copolymères diblocs, PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) et PS_{290}-*b*-PI_{110} (ϕ_{PS} = 0,78) linéaires et cycliques ainsi que d'une composition de copolymères tétrablocs, PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (ϕ_{PS} = 0,63) linéaire et cyclique.

La première étape consiste en la mise en solution des copolymères dans les différents solvants sélectifs retenus. Cette étape est importante car c'est elle qui détermine la formation de nanoparticules de morphologie bien définie. Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, les copolymères à blocs amphiphiles sont connus pour s'auto-assembler sous la forme de nanoparticules de morphologies variées lorsqu'ils sont mis en solution dans un solvant sélectif de l'un des blocs. Les agrégats (ou micelles) formés possèdent un cœur dense constitué par les blocs insolubles (ou solvophobes), alors que la couronne, gonflée par le solvant, est formée par le bloc soluble (solvophile).

Il existe au moins deux grandes méthodes pour la préparation de nanoparticules à base de copolymères à blocs : la dissolution directe et la méthode dite « par dialyse ». Le choix de la méthode à utiliser dépend de la solubilité du copolymère dans le solvant sélectif. Dans le cas des copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques, qu'ils soient diblocs ou tétrablocs, la dissolution directe est possible pour tous les solvants étudiés. Cela nécessite tout de même de chauffer la solution à 50 °C pendant deux ou trois jours. Dans ce cas, la dissolution directe consiste à additionner le copolymère directement au solvant retenu.

Deux solvants sélectifs du bloc PI et mauvais solvants du bloc PS, ont été utilisés pour la première partie de cette étude : l'heptane et le décane. La morphologie des objets obtenus dans deux solvants sélectifs du bloc PS et mauvais solvants du bloc PI, le diméthylformamide (DMF) et le diméthylacétamide (DMA), a ensuite été examinée.

Tous les systèmes ont été étudiés principalement par diffusion dynamique (et parfois statique) de la lumière (DLS et SLS respectivement) dont le formalisme est rappelé dans le chapitre V (« Matériels et Méthodes). Les mesures en DLS ont été effectuées à plusieurs angles de diffusion (typiquement entre 30° et 130°, parfois 140°) pour chaque échantillon. Ces analyses ont été complétées, pour certains échantillons, par des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), ou de microscopie à force atomique (AFM).

Notre démarche a consisté à étudier tout d'abord des nanoparticules à température ambiante (25 °C), en fonction de la concentration en copolymères. Des expériences ont été réalisées ensuite sur des mélanges de deux solvants sélectifs, l'un du bloc PI et l'autre du bloc PS, afin de déceler un éventuel gonflement des micelles. Enfin, l'effet de la température sur la morphologie des nanoparticules a été étudié.

I. 1. Organisation des copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques en solvants sélectifs : étude à température ambiante

La méthode de dissolution directe utilisée présente l'avantage d'une grande reproductibilité. En effet, les tailles et les distributions en taille des nanoparticules formées atteignent l'état d'équilibre quasiment immédiatement.

I. 1. 1. Étude par Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

Afin de déterminer les rayons hydrodynamiques (R_H) des objets, il est nécessaire de se trouver en régime dilué ($C<C^*$) pour pouvoir considérer les particules comme isolées les unes des autres, sans aucune corrélation entre elles. Les solutions ont été préparées par dissolution directe, à des concentrations comprises entre 0,10 et 10 $g.L^{-1}$. La majorité des expériences a porté sur des solutions à 1 $g.L^{-1}$.

Les mesures de R_H effectuées après différents temps de préparation de la solution donnent des valeurs identiques, montrant clairement que les nanoparticules formées sont rapidement à l'équilibre thermodynamique.

I. 1. 1. a. <u>Cas des PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) linéaire et cyclique</u>

α- <u>dans l'heptane</u> :

Le rayon hydrodynamique de copolymères PS_{166}-*b*-PI_{278} linéaire (L) et cyclique (C) a, tout d'abord, été déterminé à 25 °C. La Figure 43 présente les fonctions d'auto-corrélation C(q,t) et les distributions en taille (obtenues par la méthode CONTIN, pour le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L), à une concentration de 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane, pour différents angles de diffusion. La Figure 44 présente les mêmes courbes dans le cas de son équivalent cyclique dans les mêmes conditions.

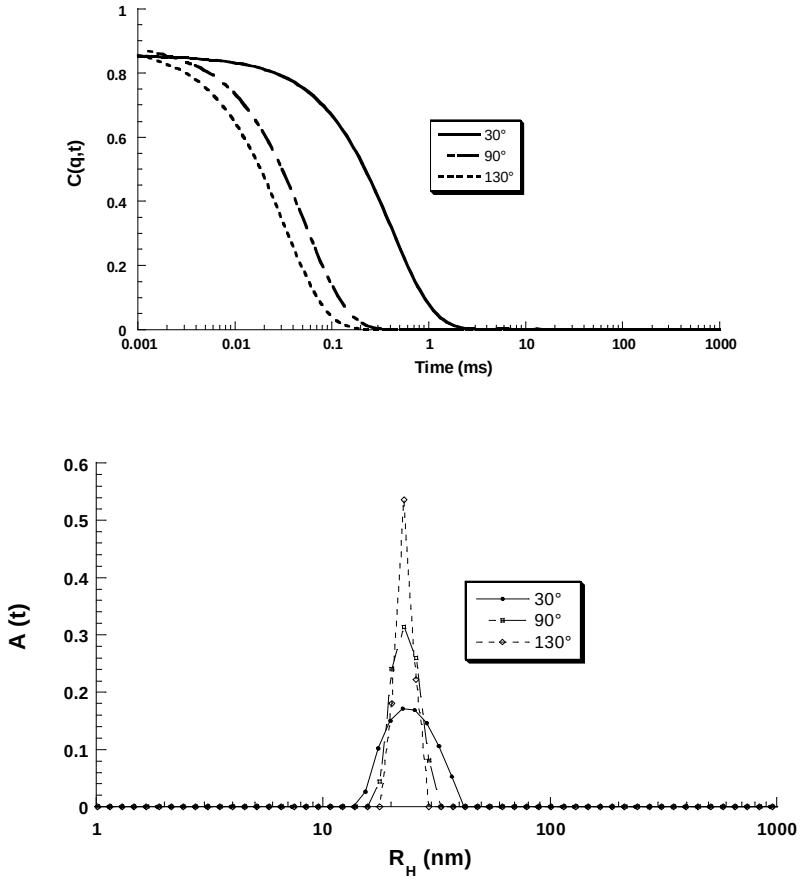


Figure 43 : Fonctions d'auto-corrélation et analyse CONTIN d'une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane, à 25 °C.

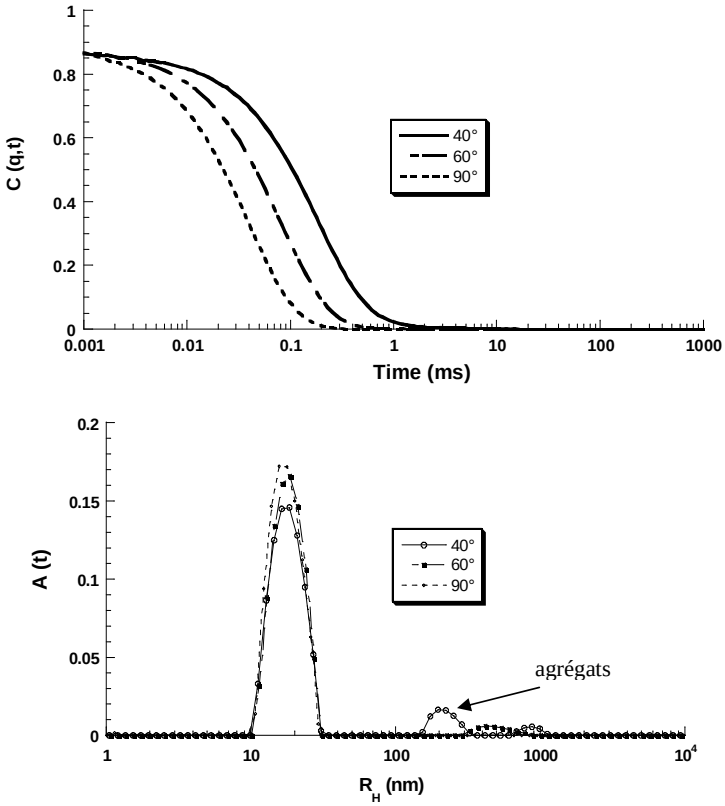


Figure 44 : Fonctions d'auto-corrélation et analyse CONTIN d'une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane, à 25 °C.

Dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane, nous observons une seule distribution en taille aux différentes concentrations étudiées. Par contre, quelle que soit la concentration, deux distributions en taille peuvent être distinguées dans le cas de son équivalent cyclique. Un comportement similaire a préalablement été décrit pour le PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) et (C) dans l'heptane[156-158]. Le mode de relaxation rapide, correspondant au R_H le plus petit, est relié à la dynamique des micelles sphériques alors que le mode de relaxation lent est associé à la dynamique des agrégats.

L'étude du mode lent ne faisant pas partie de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur le mode rapide. Pour chaque solution, les fréquences de relaxation Γ associées au mode rapide ont été déterminées par la méthode CONTIN à différents angles de diffusion. La variation de la fréquence Γ est tracée en fonction du vecteur d'onde au carré, q^2, et la qualité de son ajustement linéaire est étudiée. La démarche suivante a été appliquée à l'ensemble des échantillons analysés par DLS. Dans le cas du copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à différentes concentrations dans l'heptane (Figure 45), la fréquence de relaxation Γ varie en q^2. Le mode

dynamique rapide correspond uniquement à un mode de diffusion par translation des micelles. Dans la gamme des valeurs de q^2 étudiée et pour les valeurs de R_H mesurées, il n'est pas possible de différencier une morphologie micellaire sphérique d'une morphologie micellaire cylindrique, mais nous pouvons considérer que nous avons ici des micelles sphériques.

Le rayon hydrodynamique des micelles est indépendant de la concentration dans le domaine étudié : les deux droites obtenues à 1 et 10 $g.L^{-1}$ passent quasiment par les mêmes points. Leur pente représente le coefficient de diffusion apparent D à partir duquel on peut calculer le rayon hydrodynamique apparent, à l'aide de la relation de Stokes-Einstein (équation 54, partie « Matériel et Méthodes »). En traçant les valeurs de R_H en fonction de la concentration en copolymère puis en extrapolant à concentration nulle, la valeur du R_H réel des micelles de copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) formées dans l'heptane a été déterminée. Dans ce cas précis, nous obtenons une valeur de 23 nm (Figure 46).

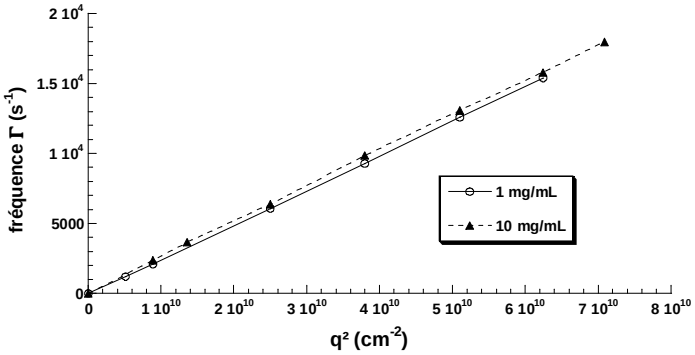


Figure 45 : Évolution de la fréquence Γ en fonction de q^2 dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} linéaire à 1 et 10 $g.L^{-1}$ dans l'heptane.

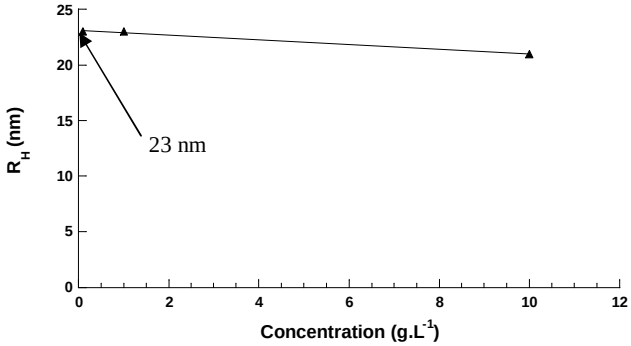


Figure 46 : Évolution du R_H (nm) apparent des micelles de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane en fonction de la concentration et extrapolation à concentration nulle.

Ainsi que l'illustre la Figure 47 pour une mesure effectuée à un angle de 90°, les distributions en taille des micelles du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane sont les mêmes aux concentrations de 1 $g.L^{-1}$ et 10 $g.L^{-1}$ à 25 °C, indiquant que le R_H des micelles formées à partir du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) est indépendant de la concentration dans le domaine exploré.

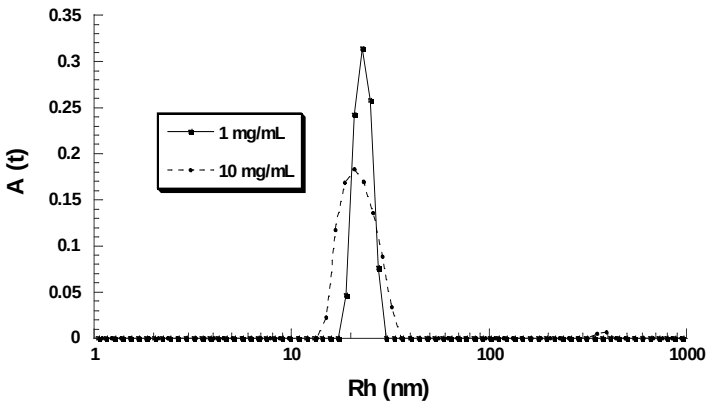


Figure 47 : Comparaison des distributions en taille, R_H (CONTIN) du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane en fonction de la concentration, à un angle de 90°.

La même étude a été menée sur les solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans l'heptane. Le rayon des micelles (mode de relaxation rapide) formées avec les copolymères cycliques est de 21 nm dans une solution à 1 $g.L^{-1}$, valeur légèrement inférieure à celle déterminée pour son précurseur linéaire. On note également que les micelles de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) sont plus polydisperses que celles de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L).

Une étude en DLS, menée pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à concentration plus élevée (jusqu'à 5 $g.L^{-1}$) indique la présence de deux distributions en taille, correspondant à deux types d'auto-assemblages, de rayons respectifs 20 et 100 nm (Figure 48) qui n'évoluent pas dans le temps. Le rayon correspondant au mode de relaxation lent n'évolue pas dans le temps, ni en fonction de la concentration, contrairement au cas des micelles cylindriques observées pour le PS_{290}-*b*-PI_{110} (C) dans l'heptane[156-158]. Cela nous permet de conclure que dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) il ne s'agit probablement pas de micelles vermiculaires mais plutôt d'agrégats de micelles.

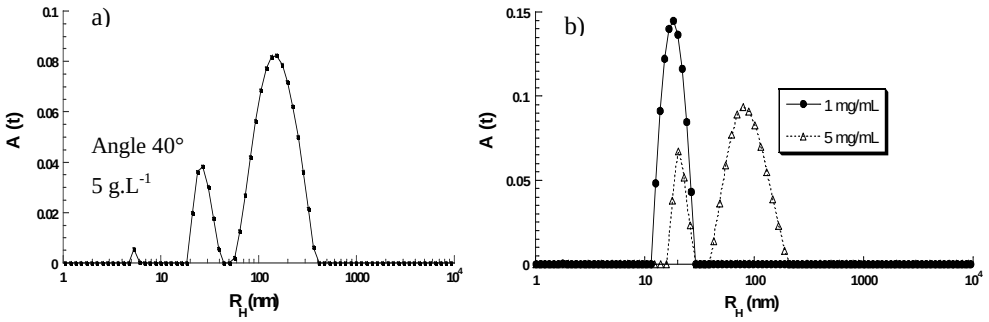


Figure 48 : Distribution en taille (CONTIN) : a) PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 5 g.L^{-1} dans l'heptane angle de diffusion 40° et b) PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 1 et 5 g.L^{-1} dans l'heptane angle 90°.

Le Schéma 36 représente les structures probables des micelles sphériques de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans un solvant sélectif du bloc PI.

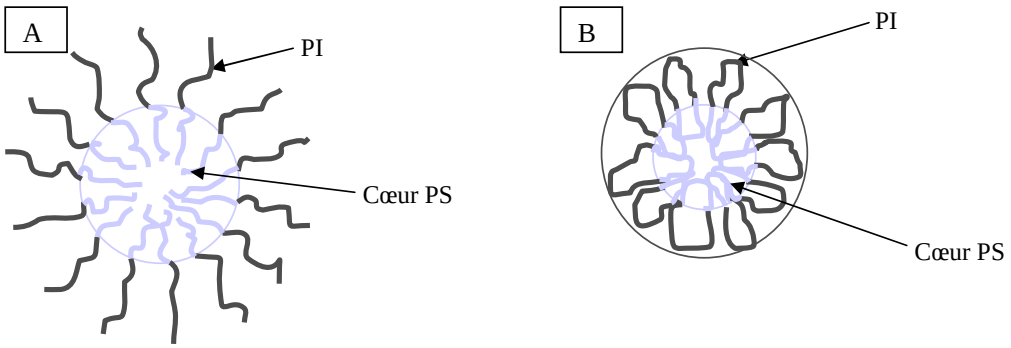


Schéma 36 : Micelles sphériques de : A- PS-*b*-PI (L) ; B- PS-*b*-PI (C), dans un solvant sélectif du PI.

β- <u>Autres solvants</u>

La même démarche a été appliquée pour déterminer le type et la taille (R_H) des objets obtenus dans le cas de solutions de copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le décane, le DMF et le DMA. La Figure 49 présente un exemple représentatif des fonctions d'auto-corrélation obtenues dans le cas des PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le DMF, à 1 g.L^{-1}, pour des angles de 30° et 90°.

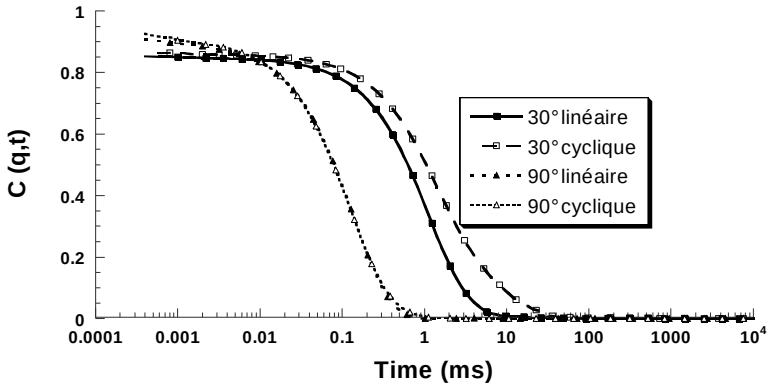


Figure 49 : Comparaison des fonctions d'auto-corrélation des PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le DMF à 1 g.L^{-1}, à 25 °C, pour des angles de diffusion de 30° et 90°.

La Figure 50 présente les distributions en taille (CONTIN) du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le DMF et le décane, ainsi que celle du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le DMA, à un angle de diffusion de 90°, pour une concentration de 1 g.L^{-1}.

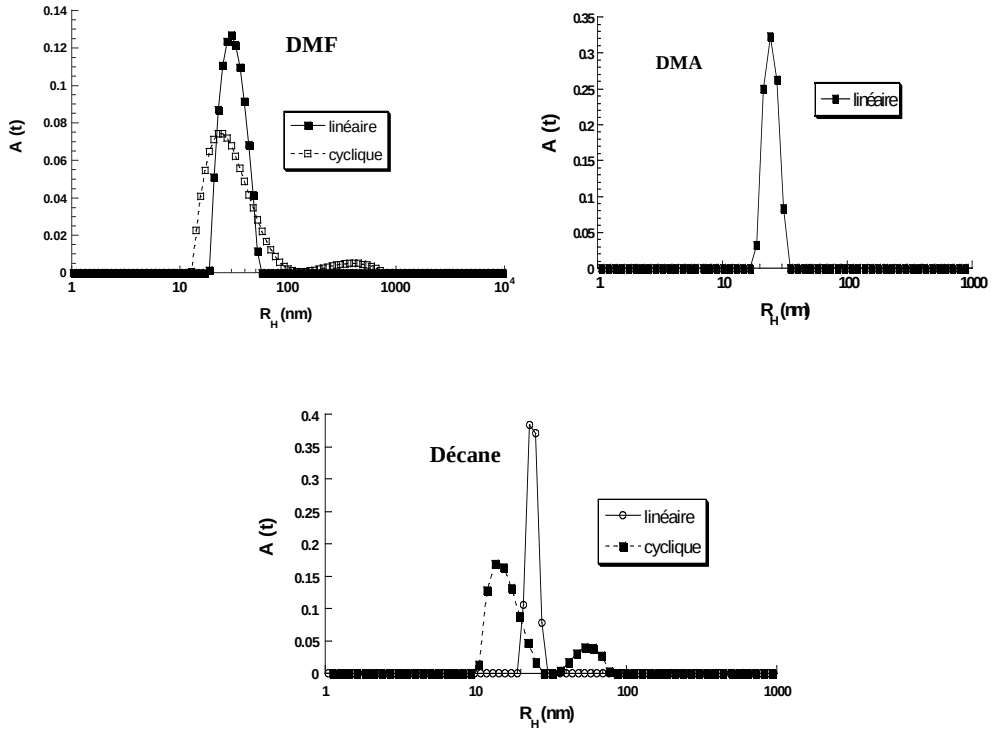


Figure 50 : Comparaison des distributions en taille des PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) à 1 g.L^{-1} dans le DMF, le DMA et le décane, à 25 °C, pour un angle de diffusion de 90°.

On constate que les fonctions d'auto-corrélation des PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le DMF à 1 $g.L^{-1}$ se superposent quasiment parfaitement pour un angle de 90°, mais pas pour un angle de 30°. À cet angle de diffusion, une seule distribution en taille est observée dans le cas du linéaire alors qu'elles sont au nombre de deux dans le cas de son homologue cyclique. Ce résultat est confirmé par les profils des distributions en taille. Dans le DMF, le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) s'auto-assemble majoritairement en micelles sphériques ; cependant comme dans l'heptane, il y a aussi formation d'agrégats. Ces agrégats dynamiques, surtout visibles aux petits angles, sont présents en faible quantité. Cela explique le peu de différences entre les fonctions d'auto corrélation des deux architectures étudiées à un angle de 90°.

Les fréquences de relaxation Γ varient là encore en q^2 (Figure 51).

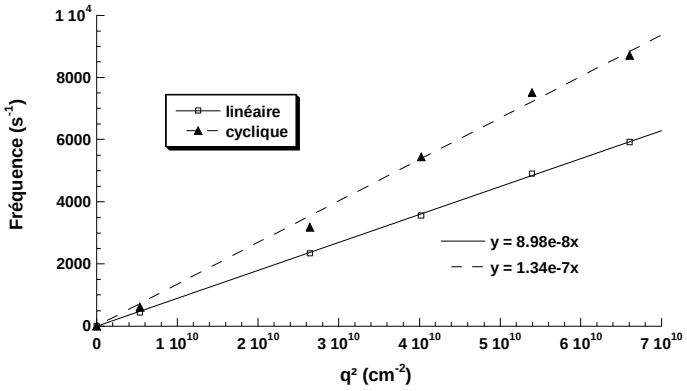


Figure 51 : Évolution de la fréquence Γ en fonction de q^2 dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C).

Le Schéma 37 présente la structure probable des micelles sphériques de copolymères PS-*b*-PI (L) et (C) dans un solvant sélectif du bloc PS.

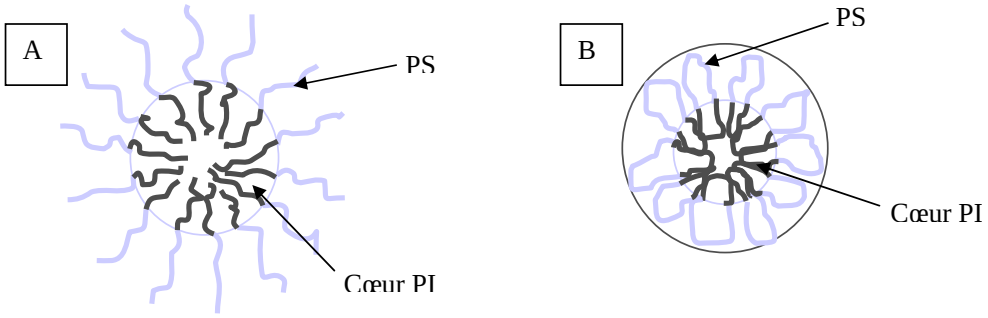


Schéma 37 : Micelles sphériques de PS-*b*-PI dans un solvant sélectif du bloc PS : A) (L) ; B) (C).

Le Tableau 8 rassemble les valeurs des coefficients de diffusion et des rayons hydrodynamiques des PS_{166}-*b*-PI_{278} en fonction de leur architecture (linéaire ou cyclique) et du solvant (heptane et décane : sélectifs du bloc PI, DMF et DMA : sélectifs du bloc PS).

Tableau 8 : Valeurs des R_H et des coefficients de diffusion D pour les solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) dans différents solvants, en fonction de l'architecture.

Solvant	Architecture	Indice de réfraction du solvant	Viscosité (cP) A 25 °C	Coefficient de diffusion D (cm^2/s)	Rh (nm)
Heptane	linéaire	1,388	0,387	$2,46.10^{-7}$	23
	cyclique			$2,75.10^{-7}$	21
Décane	linéaire	1,410	0,843	$1,08.10^{-7}$	24
	cyclique			$1,58.10^{-7}$	16
DMF	linéaire	1,428	0,794	$8,98.10^{-8}$	31
	cyclique			$1,34.10^{-7}$	20
DMA	linéaire	1,438	0,937	$9,53.10^{-8}$	24

Nous pouvons constater que le R_H des micelles sphériques du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) est inférieur, quel que soit le solvant, à celui des micelles du précurseur linéaire. Dans l'heptane, les différences sont très faibles mais plus importantes dans le DMF ou le décane. Les coefficients de diffusion des copolymères cycliques sont supérieurs à ceux de leurs homologues linéaires dans le même solvant. On peut en conclure que les copolymères cycliques sont plus mobiles que leurs homologues linéaires. Cette observation est en bon accord avec les différentes études théoriques ou expérimentales antérieures. Celles-ci indiquent en effet que le volume hydrodynamique d'un polymère cyclique est inférieur à celui de son précurseur linéaire. La mobilité des chaînes à architecture cyclique est donc plus grande que celles des chaînes linéaires.

Les R_H des nanoparticules formées à partir du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane et le décane (sélectifs du PI) sont les mêmes et sont indépendants de la concentration. Dans le DMA (bon solvant du PS), le rayon hydrodynamique des micelles est inférieur à celui obtenu dans le

DMF. Ce résultat suggère que le DMA est plus mauvais solvant du PI que le DMF. Le DMF pourrait donc venir gonfler le cœur des micelles sphériques formées, contrairement au DMA, ce qui entraîne un R_H plus important.

L'effet de concentration, sur la morphologie des objets en solution dans un solvant sélectif du bloc PI, n'est pas le même dans le cas d'un copolymère PS_{290}-*b*-PI_{110} (C) (ϕ_{PS} = 0,78) que dans celui du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) (ϕ_{PS} = 0,44). Le cas du PS_{290}-*b*-PI_{110} (C) a été décrit dans le chapitre I et nous avons vu qu'en fonction de la concentration, des micelles de type «*tournesol*» puis des micelles cylindriques (vermiculaires) et enfin des vésicules pouvaient être obtenues[156-159]. Dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) (ϕ_{PS} = 0,44), même dans le cas de la solution la plus concentrée (5g.L^{-1}), ni des micelles cylindriques, ni des vésicules ne sont observées. L'équilibre thermodynamique rapidement atteint et les rayons mesurés, stables dans le temps et ne montrant pas de dépendance angulaire, laissent plutôt penser à la formation d'agrégats de micelles sphériques pour la solution la plus concentrée. Dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans l'heptane ou dans le décane, la concentration n'a donc pas d'influence sur la morphologie des nanoparticules formées. Les micelles sont sphériques, le cœur est constitué par le bloc PS et il n'y a pas d'interactions entre les cœurs de PS dans ce domaine de concentration.

Si l'on compare les R_H du PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) [156-158] et celui du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane, on constate qu'ils sont quasiment identiques alors que leurs fractions volumiques en PS sont très différentes : ϕ_{PS} = 0,78 pour le PS_{290}-*b*-PI_{110} et ϕ_{PS} = 0,44 dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278}. Ce dernier copolymère est quasiment symétrique. Le cœur PS des micelles qu'il forme en solution dans l'heptane doit être moins compact que celui du PS_{290}-*b*-PI_{110}, car c'est principalement la taille du bloc formant le cœur qui détermine la taille finale de la micelle sphérique.

γ- <u>Études complémentaires dans le DMF</u>

Une étude en concentration a aussi été menée pour le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le DMF, solvant sélectif du bloc PS (Figure 52).

Malgré quelques variations peu importantes, on peut dire que la concentration n'a pas d'effet sur le R_H des micelles sphériques formées à partir de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le DMF.

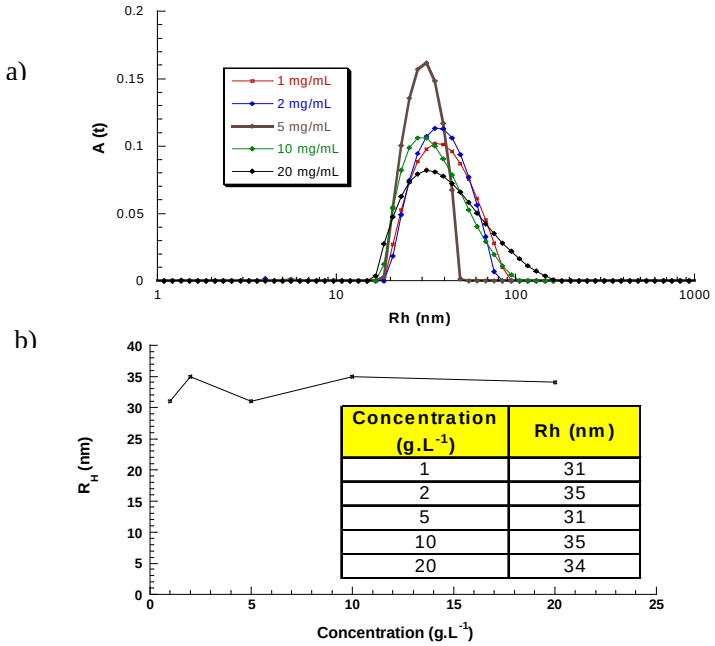


Figure 52 : Effet de la concentration sur une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le DMF a) distribution en taille (CONTIN) angle de diffusion 90° ; b) variation de R_H (nm) en fonction de la concentration.

L'analyse des solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à diverses concentrations dans le DMF, par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) à 25 °C confirme ces résultats. Les résultats ont été obtenus en collaboration avec T. Narayanan et E. Di Cola de l'ESRF (Grenoble). L'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q a été modélisée avec un modèle cœur-couronne :

$$P(q,R) = (16\pi^2/9)\left\{(\rho_{coeur} - \rho_{couronne})R^3_{coeur}P(qR_{coeur})^{1/2} - (\rho_{solvant} - \rho_{couronne})(R_{coeur} + e)^3 P(q(R_{coeur} + e))^{1/2}\right\}^2$$

(31)

où R_{coeur} est le rayon du cœur, ρ est la densité électronique du cœur (bloc PI ici), de la couronne (bloc PS puisque le DMF est sélectif du PS) ou du solvant (DMF), e est l'épaisseur de la couronne, P(qR) est le facteur de forme pour une sphère de rayons R_{coeur} et (R_{coeur}+ e).

L'expression de P(qR) est la suivante :

$$P(qR_i) = \left(\frac{3\ (\sin(qR_i) - qR_i \cos(qR_i))}{(qR_i)^3} \right)^2 \qquad (32)$$

On considère que l'on est en régime dilué et que les particules n'ont pas d'interactions entre elles (le facteur de structure S(q) vaut donc 1) et on en déduit que l'intensité diffusée I(q) a pour expression :

$$I(q) = N \int_0^\infty P(q, R)\ f(R)\, dR \qquad (33)$$

$$\text{avec}\ \ f(R) = \left(\frac{Z+1}{R_m} \right)^{Z+1} \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} exp(-\frac{Z+1}{R_m} R) \qquad (34)$$

Avec ce formalisme, la modélisation des données correspondant aux solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 et 10 $g.L^{-1}$ dans le DMF confirme la formation de micelles sphériques de type cœur-couronne et nous donne le rayon du cœur et l'épaisseur de la couronne de ces nanoparticules (Figure 53). On constate alors que les micelles sphériques ont un rayon total (R_{coeur} + e) de 26 nm, valeur légèrement inférieure à celle déterminée en DLS mais néanmoins en bon accord.

Les résultats confirment aussi que le rayon des micelles sphériques formées dans le DMF est indépendant de la concentration.

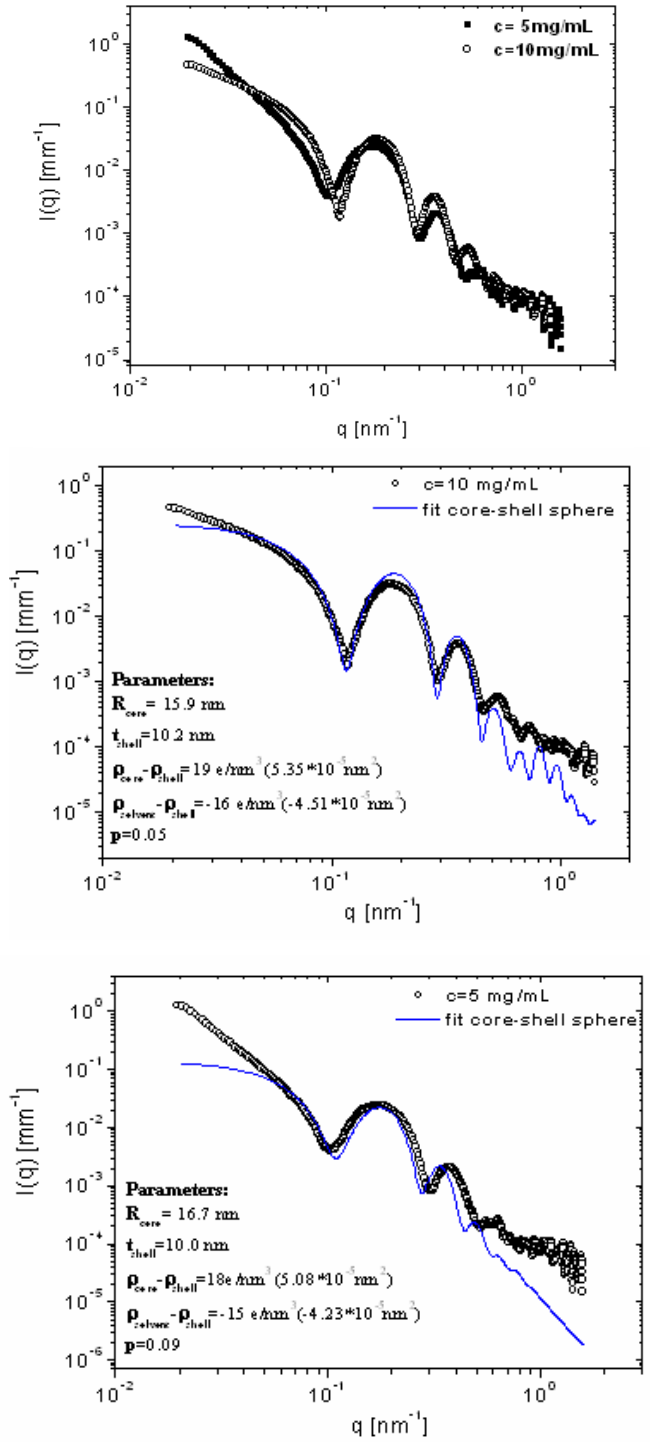


Figure 53 : a) Profil SAXS de l'intensité diffusée pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 et 10 g.L^{-1} dans le DMF ; b) Modèle cœur-couronne pour la solution à 10 g.L^{-1} dans le DMF et c) pour la solution à 5 g.L^{-1} dans le DMF.

I. 1. 1. b. Cas du PS_{290}-*b*-PI_{110} (ϕ_{PS} = 0,78) linéaire et cyclique dans le DMF (sélectif du PS)

Des solutions de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) et (C), avec un bloc PS majoritaire, ont été préparées dans le DMF et analysées en DLS, les travaux précédents[156-158] ayant portés sur l'étude de solvants sélectifs du bloc PI. Dans le DMF, les copolymères PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) et (C) forment des micelles sphériques de R_H = 22 nm et de distribution en taille (CONTIN) monodisperse (Figure 54a).

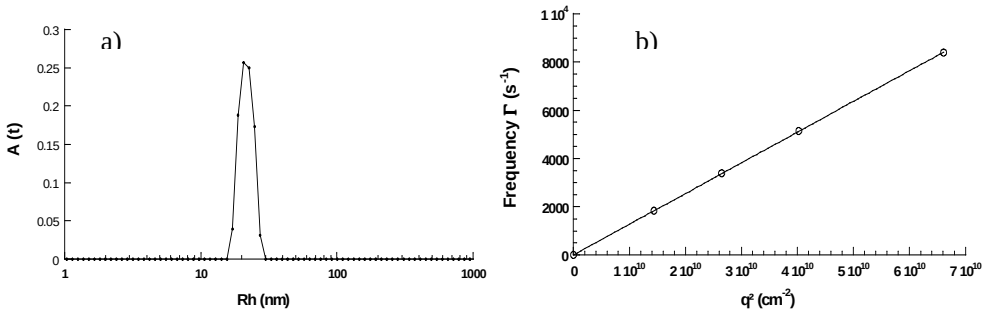


Figure 54 : Solution de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) dans le DMF à 25 °C : a) distribution en taille (CONTIN) angle 90° et b) évolution de la fréquence de relaxation en fonction de q^2.

Le copolymère PS_{290}-*b*-PI_{110} (C) forme également des micelles sphériques, dont le rayon hydrodynamique, indépendant de la concentration dans la gamme étudiée (1 à 5 $g.L^{-1}$), a une valeur de 16 nm, inférieure à celle de son précurseur linéaire (Figure 55). Le cœur des micelles sphériques est composé par le bloc PI, et la couronne PS est constituée par le bloc le plus long. Ceci permet de stabiliser les objets sphériques et on n'observe pas de formation aux faibles concentrations, de micelles de type « tournesol » ni de micelles cylindriques aux concentrations supérieures.

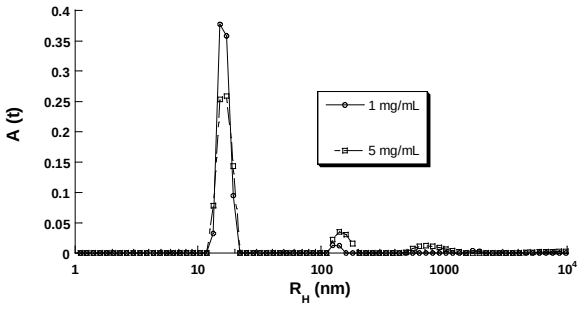


Figure 55 : Distribution en taille (CONTIN) pour le PS_{290}-*b*-PI_{110} (C) dans le DMF à 25 °C, à deux concentrations, angle de diffusion 90°.

I. 1. 1. c. Cas des copolymères tétrablocs PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (ϕ_{PS} = 0,63) linéaire et cyclique

Les processus d'associations des copolymères tétrablocs linéaire et cyclique ont été étudiés dans l'heptane (solvant sélectif du PI) et dans le DMF (solvant sélectif du PS), de la même manière que les copolymères diblocs précédents. L'intérêt de cette étude était d'examiner l'influence de l'architecture (linéaire ou cyclique) pour un nombre supérieur de blocs. Intuitivement, le tétrabloc linéaire en solution dans un solvant sélectif du bloc PI, devrait s'auto-assembler de la manière présentée sur le Schéma 38, la partie centrale de la micelle est constituée des blocs PS et la couronne des blocs PI.

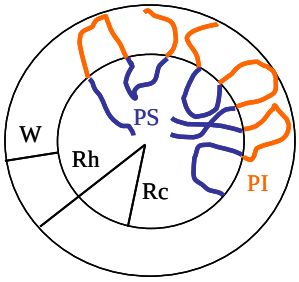


Schéma 38 : Auto-assemblage du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane.

La Figure 56 représente les fonctions d'auto-corrélation dans le cas du tétrabloc linéaire à un angle de 90° pour différentes concentrations (0.1 < c < 10 g.L^{-1}).

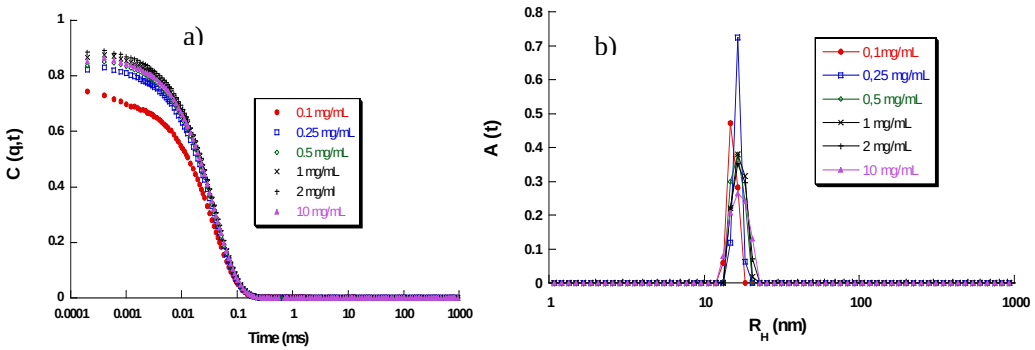


Figure 56 : a) Fonctions d'auto-corrélation et b) analyse CONTIN du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane à différentes concentrations, angle de diffusion 90°.

Dans l'heptane, le R_H des nanoparticules à base du tétrabloc linéaire est indépendant de la concentration, dans la gamme étudiée (0.1 $g.L^{-1}$ à 10 $g.L^{-1}$) (Figure 56b). Les fonctions d'auto-corrélation présentent un seul temps de relaxation. L'analyse de type CONTIN des fonctions d'auto-corrélation de ces micelles sphériques, par exemple à une concentration de 1 $g.L^{-1}$, permet d'observer une seule distribution correspondant à des nanoparticules monodisperses de R_H d'environ 17,6 nm.

Le tableau 9 donne les rayons hydrodynamiques calculés dans cette gamme de concentration. L'extrapolation à concentration nulle donne un R_H de 17 nm.

Tableau 9 : Valeurs du R_H (nm) des micelles formées à partir du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane en fonction de la concentration

Concentration ($g.L^{-1}$)	R_H (nm)
0,1	16,4
0,25	17,2
0,5	17
1	17,6
2	17,8
10	17,8

Nous avons mené la même étude pour le PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) dans l'heptane. Dans ce solvant, le cœur de la micelle est constitué des blocs PS et la couronne des blocs PI. Pour qu'un tel arrangement soit possible la chaîne polymère doit former deux « boucles » (Schéma 39). Cela impose des contraintes supplémentaires très fortes.

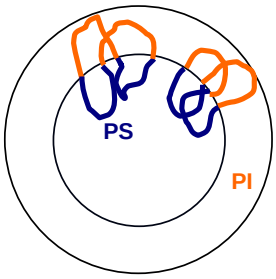


Schéma 39 : Auto-assemblage du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) dans l'heptane.

A 25 °C, les objets formés présentent un faible rayon hydrodynamique. Aux faibles concentrations (c < 2 g.L^{-1}), les micelles sont plus petites que celles formées par le précurseur linéaire. La différence entre R_H est d'environ 3 nm à concentration égale (Figure 57). L'écart est plus faible dans le cas de la solution la plus concentrée (10 g.L^{-1}). L'extrapolation, à concentration nulle, des R_H donne une valeur de 14 nm, inférieure au R_H de l'équivalent linéaire.

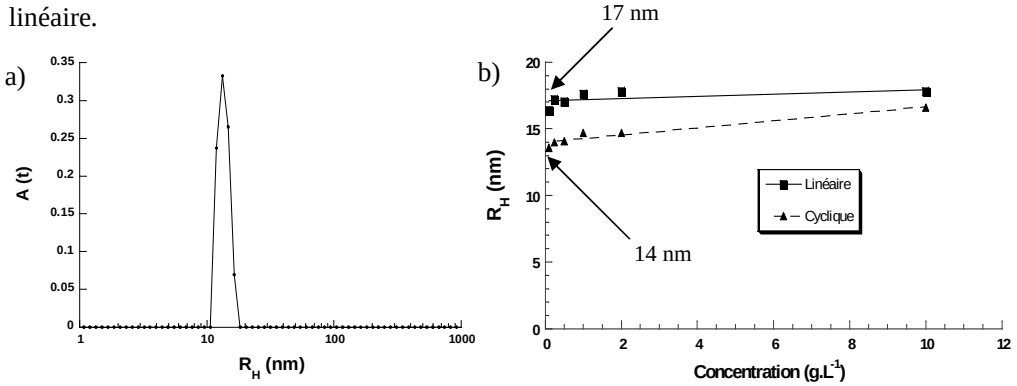


Figure 57 : a) Distribution en taille (CONTIN) pour le PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) à 0,5 g.L^{-1} dans l'heptane, angle de diffusion 90° et b) évolutions du R_H en fonction de la concentration en tétrabloc (L) et (C) dans l'heptane.

L'organisation de ces copolymères a ensuite été examinée dans le DMF (bon solvant du bloc PS). Dans ce solvant, le cœur de la micelle est constitué par les blocs PI, la couronne étant composée par les blocs PS.

Les objets formés dans ce solvant présentent des R_H presque identiques (légèrement supérieurs dans le cas du cyclique) à ceux déterminés dans l'heptane. Aucune différence significative n'est à noter entre les micelles formées par les tétrablocs (L) et (C) dans le DMF (Figure 58).

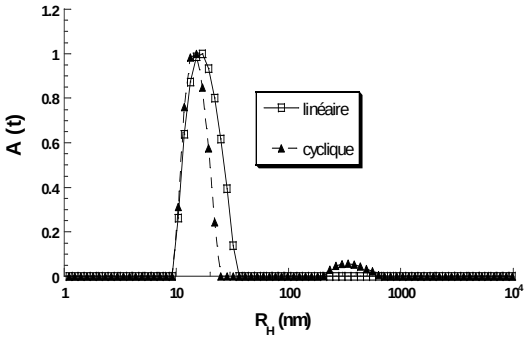


Figure 58 : Distributions en taille (CONTIN) pour des solutions de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) à 2 g.L^{-1} dans le DMF, angle 90°.

I. 1. 2. Étude par Diffusion Statique de la Lumière (SLS)

Afin de déterminer la morphologie précise des nanoparticules formées, des expériences de diffusion statique de la lumière ont été menées sur le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane. Le PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) n'a pas été étudiée en SLS car cela nécessite l'analyse de solutions concentrées alors que nous ne disposions que de faibles quantités de copolymère cyclique. Les paramètres tels que le rayon de giration (Rg), la masse molaire moyenne en masse des micelles (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. Là encore, ce formalisme s'applique en régime dilué, lorsque les particules sont suffisamment « isolées » pour être considérées comme séparées les unes des autres.

Le diagramme de Zimm du copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane est présenté en Figure 59.

À partir de ces mesures, nous obtenons : $M_w = 3{,}99.10^6$ g/moL

$Rg = 14{,}7$ nm

$A_2 = 1.89.10^{-5}$ mol.cm^3.g^{-2}

$N_{agg}^{app} = 110$

Le nombre d'agrégation apparent (N_{agg}^{app}) caractérise le nombre de chaînes copolymères contenues dans une micelle. Il est obtenu de la façon suivante : $N_{agg}^{app}=M_{w(micelle)}/M_{w(copolymère)}$. Nous trouvons ici que 110 chaînes copolymères constituent la micelle, valeur qui reste dans la gamme caractéristique des micelles sphériques.

La valeur positive de A_2 observée montre que la couronne de la micelle se trouve dans un bon solvant et que l'agrégat formé est stable. Le rapport de R_g sur R_H, égal à 0,64, est inférieur à la valeur caractéristique d'une micelle sphérique ($R_g/R_H = 0{,}77$). Cela indique que les micelles sont très compactes.

À partir de cette analyse, d'autres caractéristiques de la micelle formée, telle que le rayon R_C du cœur, constitué par le bloc PS et l'épaisseur W de la couronne PI, sont accessibles.

$$R_C = \left(\frac{3 \times N_{agg}^{app} \times M_{bloc\,(PS)}}{4\pi \times N_A \times d(PS) \times \phi_{PS}} \right)^{(1/3)} \qquad (35)$$

Pour $M_{bloc(PS)}$=17264 g/mol, $N_{agg}^{app} = 110$, $d_{PS} = 1{,}05$ et $\phi_{(PS)} = 1$, nous obtenons R_C égal à 9 nm. La couronne de PI a une épaisseur : $W = R_H - R_C$, soit W = 14 nm (Schéma 40). Elles

sont en bon accord avec la composition de la micelle et la fraction volumique de PS (44 %), le rapport calculé R_C/R_H étant égal à 0,41.

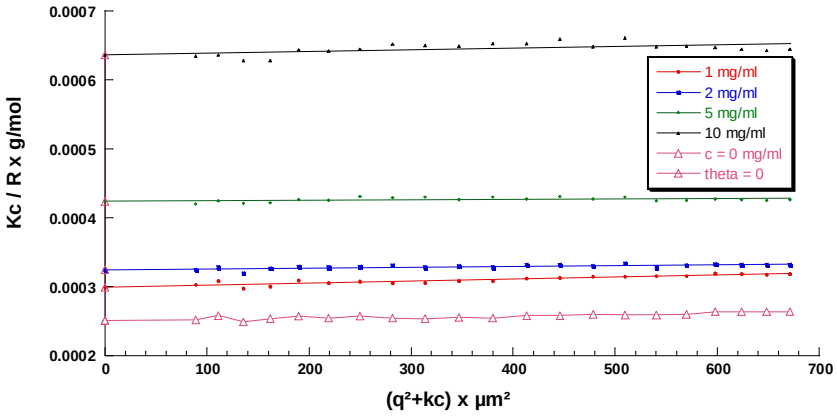


Figure 59 : Diagramme de Zimm du copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane.

Le même type d'étude a été mené sur les solutions de tétrabloc (L) dans l'heptane (Figure 60). Nous obtenons les résultats suivants : $M_w = 5.51.10^6$ g/moL

Rg = 21,5 nm

$A_2 = 1.28.10^{-5}$ mol.cm^3.g^{-2}

$N_{agg}^{app} = 120$

Le second coefficient du Viriel A_2 est également positif et le rayon R_g/R_H a une valeur de 1,2. Cette valeur est très supérieure à la valeur théorique pour les micelles sphériques (R_g/R_H = 0,77). Certains paramètres peuvent expliquer la différence avec la valeur théorique, comme la polydispersité des particules ou une faible valeur de R_H par exemple. Or ici, la DLS nous a montré qu'au contraire, les nanoparticules formées à partir du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane sont monodisperses (Figure 56b). Par contre, le R_H est faible (17 nm) et nous nous trouvons donc dans un domaine de rayons de giration où les erreurs de mesure peuvent être importantes. Cela expliquerait la valeur élevée du rapport R_g/R_H. Par contre, la valeur de la masse molaire reste valable.

Pour $M_{bloc(PS)}$=30160 g/mol, $N_{agg}^{app} = 120$, $d_{PS} = 1,05$ et $\phi_{PS} = 1$, l'équation 34 donne R_C égal à 11,1 nm et $W = R_H - R_C = 6,7$ nm. Ces estimations sont en accord avec la composition de la micelle. En effet, dans le cas du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L), la fraction volumique en PS est de 0,63 et le rapport R_C/R_H est égal à 0,62.

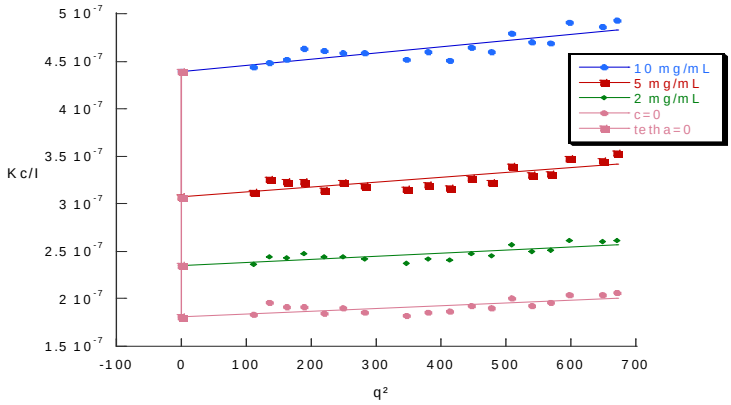


Figure 60 : Diagramme de Zimm du copolymère PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane.

Le tétrabloc cyclique n'a pas été étudié en diffusion statique de la lumière car nous ne disposions pas de quantités assez importantes.

Nous pouvons conclure de cette étude que les copolymères PS_{166}-*b*-PI_{278} et PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) forment des micelles sphériques dans l'heptane. Dans les deux cas, nous déterminons des nombres d'agrégation caractéristiques des micelles sphériques, et des compositions en accord avec la composition des micelles.

I. 1. 3. Étude des morphologies obtenues en solution par microscopie à force atomique (AFM)

Tout comme la microscopie électronique à transmission (MET), la technique de l'AFM permet l'observation directe des échantillons et de déterminer sans ambiguïté les morphologies obtenues après micellisation. Il s'agit donc d'une technique complémentaire nécessaire pour confirmer ou non les conclusions émises après l'analyse par diffusion (dynamique et statique) de la lumière.

Les solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans l'heptane ont été observées par AFM.

Dans le cas d'une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane, la préparation des échantillons consiste à déposer une goutte de solution sur du mica et à laisser l'heptane s'évaporer complètement, à température ambiante. Les images sont ensuite réalisées en mode contact intermittent (mode « *tapping* », noté TM-AFM). Elles montrent la formation de nanoparticules cylindriques, très monodisperses (Figure 61).

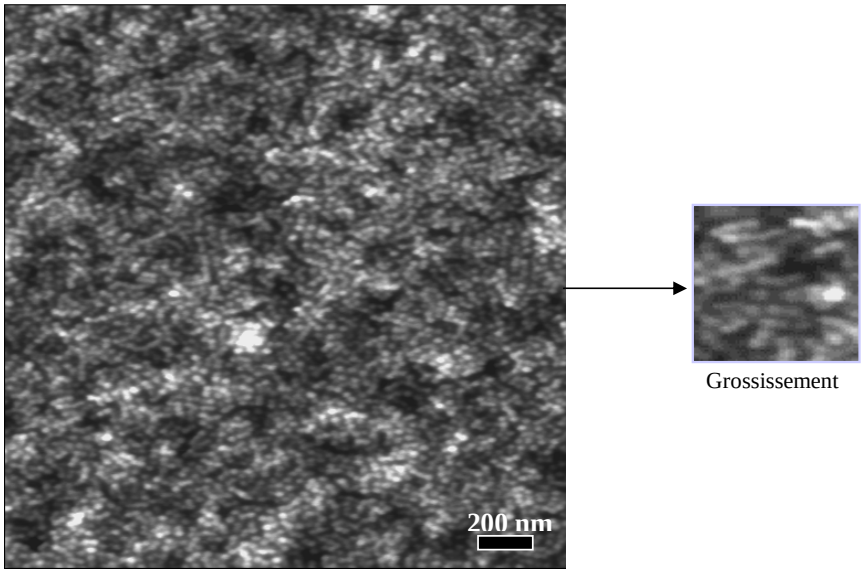


Figure 61 : Image TM-AFM topographique (2×2 µm^2) d'un film mince du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane (collaboration N. Ouarti, Mons, Belgique).

Les images AFM obtenues à partir d'une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 5 g.L^{-1} dans l'heptane, et diluée à 0,2 g.L^{-1} pour l'expérience, ont été réalisées sur graphite HOPG (Highly Ordered Pyrolitic Graphite), avec l'aide de M. Schappacher. Le solvant est évaporé par « *spin-coating* ». Les images montrent la formation d'objets de morphologie circulaire, confirmant l'obtention de micelles sphériques en solution. Les images permettent aussi d'expliquer le mode de relaxation lent observé en DLS. On observe la formation d'agrégats composés de trois ou quatre micelles sphériques (Figure 62). Ceux-ci pourraient être dus à un effet de préparation des échantillons (lors de l'évaporation du solvant par *spin-coating* / effet de surface) mais les valeurs obtenues concordent bien avec le rayon hydrodynamique (mode lent) de 100 nm mesuré en DLS. Par ailleurs, le rayon des micelles, égal à 16 nm, est en bon accord avec les valeurs DLS (R_H = 20 nm). Les écarts peuvent provenir du fait que dans l'heptane, les micelles sont gonflées par le solvant.

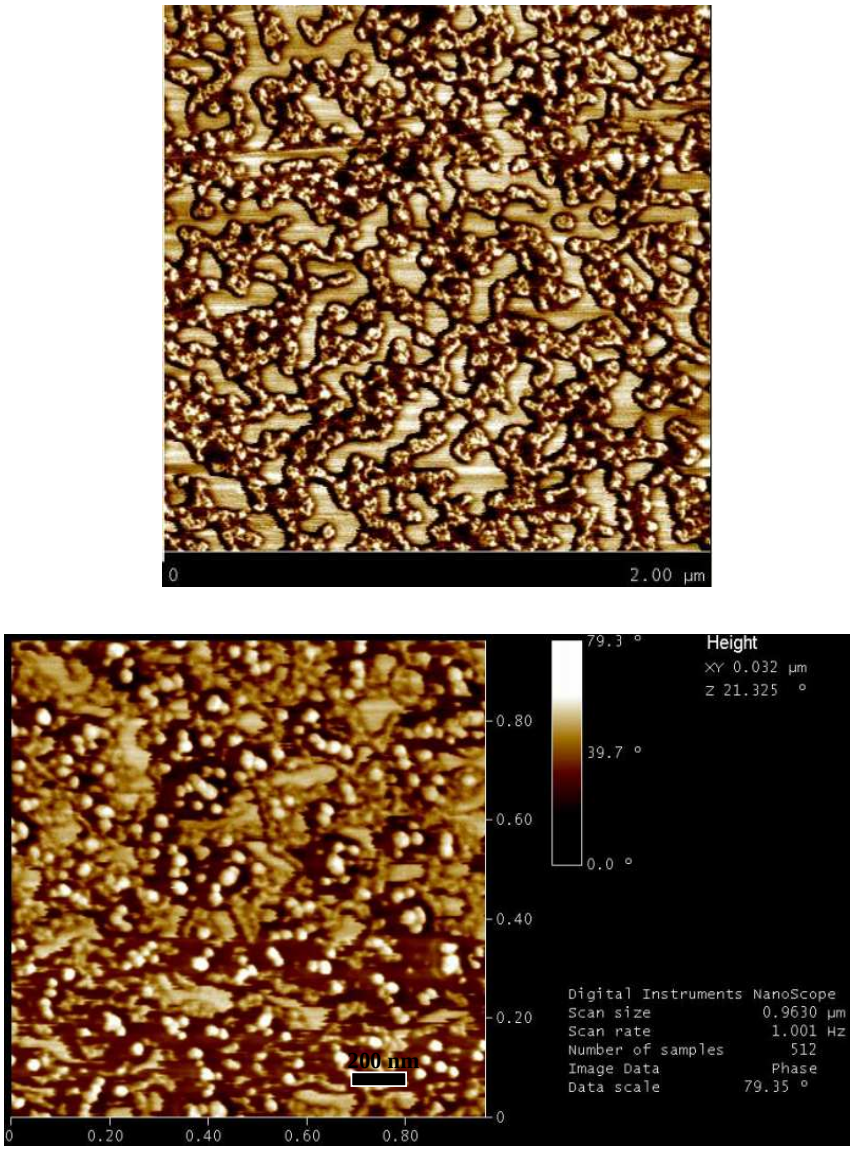


Figure 62 : Images TM-AFM topographiques (2×2 µm^2) d'un film mince du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 0,2 g.L^{-1} dans l'heptane (dilution d'une solution mère à 5 g.L^{-1}).

Il semblerait donc que contrairement à ce que nous pensions observer par diffusion de lumière, dans l'heptane, le PS_{166}-*b*-PS_{278} (L) s'organise en micelles cylindriques alors que son homologue cyclique forme des micelles sphériques. Des analyses complémentaires ont été réalisées en SAXS afin de vérifier que ces observations ne sont pas dues à un effet de préparation des échantillons. Les résultats seront présentés dans le paragraphe I. 3.

I. 2. Gonflement des micelles à température ambiante : étude par DLS

Nous avons souhaité étudier l'éventuel gonflement des micelles de PS_{166}-*b*-PI_{278} dans un mélange de solvants sélectifs de chacun des blocs (heptane sélectif du bloc PI mélangé à un solvant sélectif du PS). Le but de cette étude est de déterminer si l'ajout d'une faible quantité d'un solvant sélectif du PS déstabilise ou modifie les objets formés dans un solvant sélectif du PI, et inversement. Le problème à résoudre tout d'abord est que l'heptane et le DMF que nous avons utilisé précédemment ne sont pas miscibles. Il nous a donc fallu chercher un système binaire approprié.

I. 2. 1. Recherche de solvants sélectifs du PS miscibles avec l'heptane

Les différents solvants sélectifs du bloc PS que nous avons testés, 1,4-dioxane, 4-méthylpentan-2-one (MIK) et dibutyl phthalate (DBP), ne sont pas assez mauvais solvants du bloc PI. Chacun des essais menés a conduit à la solubilisation totale du copolymère, sans formation d'organisation particulière, la DLS révélant uniquement la présence de chaînes libres en solution, avec un R_H compris entre 4 et 5 nm.

Dans le cas du DBP, ce résultat est d'autant plus inattendu que ce solvant est un solvant thêta du PI aux alentours de 80 °C. Il est possible que le bloc de PI de nos copolymères ne soit pas assez longs pour entraîner leur insolubilisation. Dans la 2-butanone, en plus des chaînes libres (R_H = 4 à 5 nm), on observe la présence de très gros objets (R_H > 1000 nm), pouvant être des agrégats ou des copolymères non solubilisés. Dans la mesure où des essais réalisés sur du PS de masse 7.10^5 $g.mol^{-1}$ montrent qu'il est soluble dans la 2-butanone, il est probable que l'équilibre thermodynamique n'était pas atteint lors de nos mesures.

Nous avons finalement réalisé des mélanges heptane-DMA présentant les qualités requises et permettant la formation d'objets organisés. Toutefois, la condition à respecter est que le mélange contienne moins de 90 % du solvant majoritaire.

Il est de plus possible d'ajouter jusqu'à 1,2 % de DMF (heptane) à une solution dans l'heptane (DMF).

I. 2. 2. Gonflement des micelles dans des mélanges heptane/DMF et heptane/DMA

Tous les résultats présentés concernent des solutions de PS_{166}-PI_{278} (L). En raison des faibles quantités de copolymère disponibles, l'étude similaire sur le PS_{166}-PI_{278} (C) n'a pu être menée.

I. 2. 2. a. Ajout d'une faible quantité de DMF à l'heptane et inversement

Afin d'étudier un éventuel gonflement des micelles, 1 et 2 gouttes de DMF (0,6 et 1,2 % en volume, noté % vol.) ont été ajoutées à la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane, et inversement : 0,6 à 1,2 % d'heptane ont été ajoutés à une solution du copolymère dans le DMF.

Lorsque la solution dans l'heptane contient 0,6 ou 1,2 % vol. de DMF, on observe un léger gonflement des micelles. Par contre, aucun gonflement ne se produit lors de l'ajout d'une faible quantité d'heptane à la solution de copolymère dans le DMF. Les résultats sont résumés dans le Tableau 10. Comme l'heptane et le DMF sont non miscibles, il n'a pas été possible d'ajouter plus de 1,2 % vol. de l'un des co-solvants dans l'autre solvant.

Tableau 10 : Coefficients de diffusion D et R_H des micelles sphériques de PS_{166}-PI_{278} (L) après ajout d'un co-solvant sélectif

Solvant de la solution initiale	Ajout	Coefficient de diffusion (cm²/s)	R_H (nm)
heptane	rien	$2,46.10^{-7}$	23
heptane	0,6 % vol. DMF	$2,21.10^{-7}$	25,5
heptane	1,2 % vol. DMF	$1,90.10^{-7}$	30
DMF	rien	$8,98.10^{-8}$	30
DMF	0,6 % vol. heptane	$8,46.10^{-8}$	32,5
DMF	1,2 % vol. heptane	$9,14.10^{-8}$	30

Lorsqu'on ajoute de l'heptane dans le DMF ou du DMF dans l'heptane, on observe deux temps de relaxation au lieu d'un seul dans les solvants purs. Il est délicat d'établir précisément le R_H correspondant à ce mode de relaxation lent, car il varie lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de l'autre solvant, et Γ n'évolue pas en q^2. Dans le DMF par exemple, la taille des agrégats (mode lent) est de 200 nm pour la solution contenant 0,6 % vol. d'heptane, et de 153 nm pour celle en contenant 1,2 % vol. Il peut s'agir d'agrégats de micelles.

La Figure 63 présente les fonctions d'auto-corrélation de la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane seul, et après ajout de DMF. L'ajout de DMF provoque l'apparition d'un second mode de relaxation (épaulement).

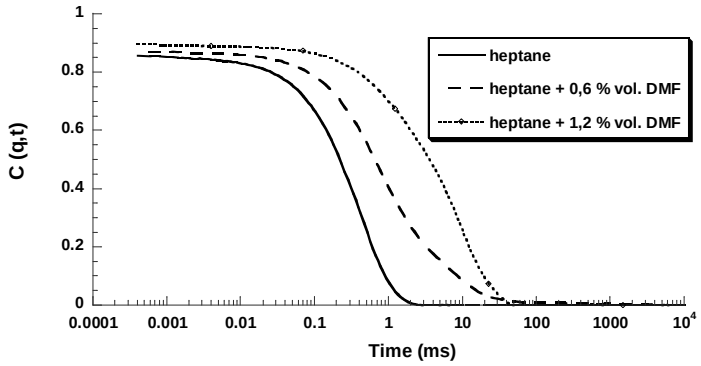


Figure 63 : Fonctions d'auto-corrélation du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane avec et sans ajout de DMF (25 °C, angle 90°).

I. 2. 2. b. Mélanges 95% heptane-5% DMA et 95% DMA-5% heptane

Nous avons également préparé des solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans un mélange 95% heptane – 5% DMA et 95% DMA – 5% heptane. La solution de PS_{166}-PI_{278} (L) dans le mélange 95% heptane – 5% DMA a été préparée par deux méthodes différentes : solubilisation directe dans le mélange de solvants préparé au préalable, et solubilisation par la méthode des ajouts. Cette dernière méthode consiste à solubiliser en premier lieu le copolymère dans l'heptane (pendant deux jours au bain d'huile à 50 °C) et ensuite à rajouter le volume nécessaire de DMA de façon à avoir la composition souhaitée pour le mélange (95% heptane – 5% DMA). La concentration finale en copolymère est dans tous les cas de 1 $g.L^{-1}$.

L'analyse par DLS des deux solutions de PS_{166}-PI_{278} (L) dans le mélange 95 % heptane – 5 % DMA (solubilisation dans le mélange de solvants et méthode des ajouts) indique qu'il n'y a pas de différences dans le R_H des nanoparticules observées. Quelle que soit la méthode de solubilisation utilisée, le DMA ne provoque pas le gonflement des micelles : le R_H des micelles est, dans les deux cas, de 23 nm environ, comme dans l'heptane seul. La miscibilité des deux solvants (heptane et DMA), à cette composition de mélange, empêcherait donc le gonflement des micelles.

De même, les micelles sphériques obtenues à partir du PS_{166}-PI_{278} (L) dans le mélange 95 % DMA – 5 % heptane ont un rayon de 24 nm environ, identique à celui des micelles formées dans le DMA seul.

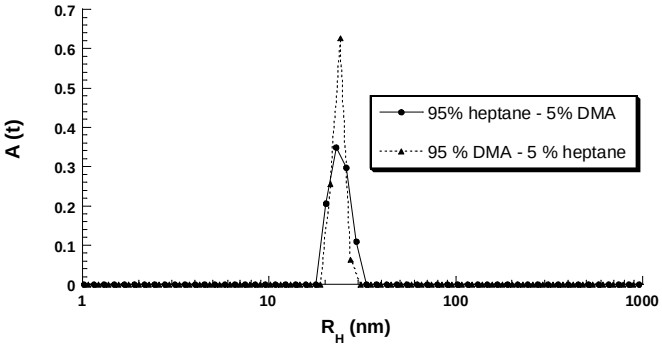


Figure 64 : Distributions en taille (CONTIN) : PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans un mélange 95 % heptane – 5 % DMA et 95 % DMA – 5 % heptane, angle 90°.

Nous déduisons de cette étude que l'ajout d'un faible volume (jusqu'à 5 %) d'heptane, co-solvant sélectif du bloc PI, à un solvant sélectif du bloc PS (DMF, DMA) ne modifie pas la taille et la morphologie des nanoparticules obtenues dans ce solvant seul. Par contre, en raison d'une moins bonne miscibilité que le DMA avec l'heptane, l'ajout de DMF entraîne le gonflement des micelles, en venant se placer au cœur. L'ajout de DMA ne modifie pas la taille et la morphologie des micelles dans l'heptane.

I. 3. Effet de température : phénomène de micellisation « anormale »

Lodge [225] a décrit un phénomène de micellisation « anormale », avec la température, dans le cas de deux copolymères diblocs PS-*b*-PI (L), quasi-symétriques, en solution diluée dans le tétradécane et le squalane (solvants sélectifs du bloc PI). Il observe une brusque augmentation du rayon hydrodynamique des micelles (montrant une forte dépendance angulaire), dans un intervalle de température juste au dessous de la température micellaire critique (cmt), qu'il qualifie de micellisation « anormale ». À plus haute température, une démicellisation normale du système se produit. Dans deux solvants sélectifs du bloc PS, le diéthyl phthalate (DEP) et le diméthyl phthalate (DMP), seul le phénomène normal de micellisation est observé. D'autres exemples[226-252] d'un tel comportement en température ont été rapportés dans la littérature. Dans certains cas, ce régime s'accompagne d'une turbidité de la solution. Le rayon hydrodynamique dans ce domaine peut parfois dépasser les 100 nm.

I. 3. 1. Comportement en température dans les différents solvants : étude par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Nous avons conduit une étude en température sur des solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) (L) dans l'heptane, le décane et le DMF, et sur des solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans l'heptane et le DMF. La plupart des mesures ont été effectuées sur des solutions à 1 $g.L^{-1}$. Pour ce faire, la DLS a principalement été utilisée, complétée par des mesures en diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). Les comportements observés ont ensuite été confrontés à ceux du PS_{290}-*b*-PI_{110}(L) (ϕ_{PS} = 0,78), et du tétrablocs PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (ϕ_{PS} = 0,63) (L) et (C) en solution diluée dans l'heptane.

I. 3. 1. a. Étude en température de solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) (L) et (C) dans le DMF

Les solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le DMF ont été étudiées entre de 25 et 70 °C. Dans ce solvant, aucun effet de la température n'a pu être mis en évidence. Le R_H des micelles sphériques, et l'intensité diffusée, demeurent constants dans tout le domaine de température examiné, comme le montrent les diagrammes présentés Figure 65.

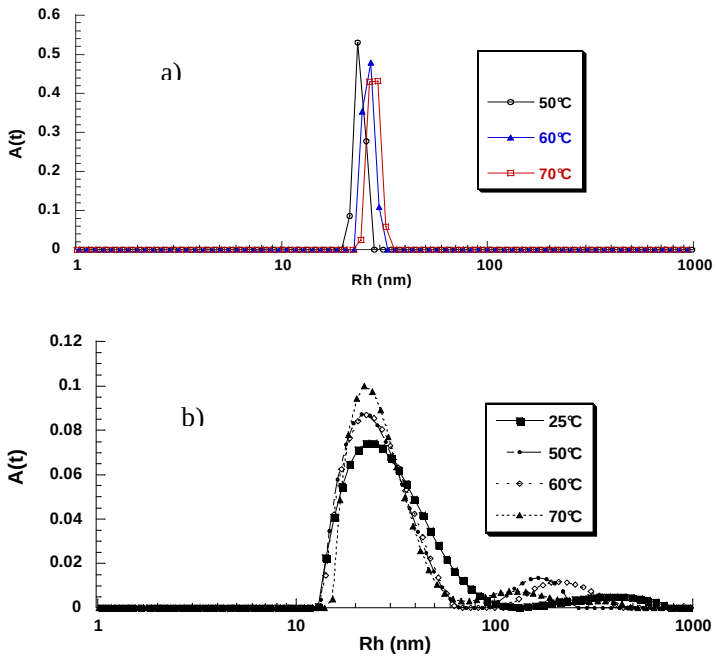


Figure 65 : Distribution en taille (analyse CONTIN) en fonction de la température pour des solutions à 1 $g.L^{-1}$ dans le DMF de : a) PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et b) PS_{166}-*b*-PI_{278} (C).

I. 3. 1. b. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane (sélectif du bloc PI)

Le comportement des solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane est différent de celui observé dans le DMF. Jusqu'à une température de 56 °C, le comportement de la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane est inchangé : une seule distribution, correspondant à des micelles sphériques, de R_H = 23 nm, est observée (Figure 66).

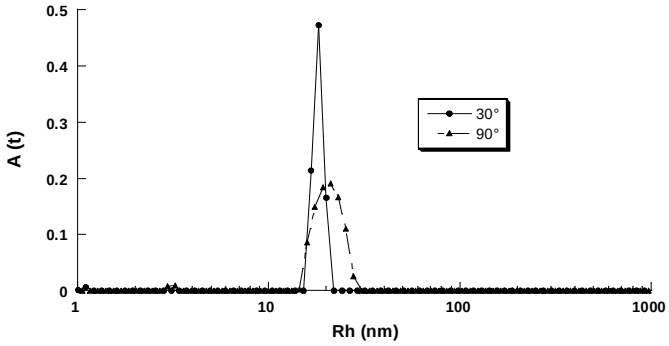


Figure 66 : Distribution des R_H (CONTIN) des micelles formées à partir du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane à 50 °C, angles 30° et 90°.

À 56 °C, les micelles sphériques, de R_H inchangé, sont majoritaires dans la solution, mais des chaînes libres apparaissent également, comme le montrent les distributions présentées en Figure 67. Les chaînes libres ont un rayon hydrodynamique d'environ 5 nm, équivalent à celui mesuré pour les chaînes libres dans le 1,4-dioxane, le 4-méthylpentan-2-one (MIK) ou le dibutyl phthalate (DBP).

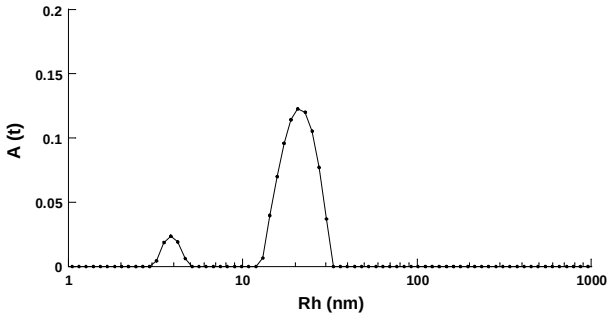


Figure 67 : Distribution des R_H (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane à 56 °C, angle 90°.

À 57 °C, à un angle de diffusion de 30°, de larges structures correspondant à des auto-assemblage de R_H d'environ 100 nm apparaissent en solution (Figure 68) ; les chaînes libres (R_H = 5 nm) sont présentes en plus grand nombre tandis que les micelles sphériques sont toujours détectables. Le rayon hydrodynamique des micelles sphériques, tel qu'il apparaît à un angle de diffusion de 30°, diminue très légèrement par rapport aux 23 nm mesurés à 25 °C.

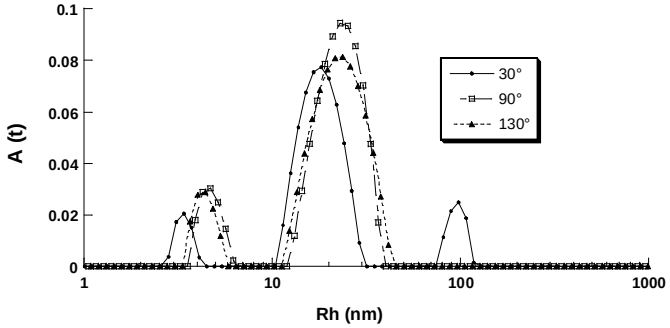


Figure 68 : Distribution des R_H (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 57 °C, à différents angles de diffusion : 30°, 90°, 130°.

Lorsque la température augmente (degré par degré), on constate que la proportion des particules de R_H élevé augmente. À 63 °C, l'intensité diffusée augmente brusquement et dépasse 1 MHz. Par comparaison, l'intensité diffusée par le solvant seul est inférieure à 10 kHz, et celle de la solution de micelles sphériques à 25 °C est d'environ 300 kHz à un angle de 30°. Seuls les objets de R_H supérieur à 100 nm sont alors observés dans la solution. Leur rayon est légèrement supérieur à celui déterminé à 57 °C et les particules sont plus monodisperses (Figure 69).

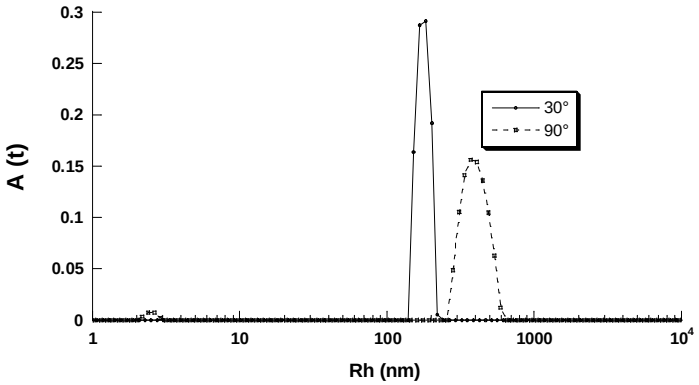


Figure 69 : Distribution des R_H (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 63 °C, à deux angles de diffusion, 30° et 90°.

Comme pour les autres températures, la dépendance angulaire de la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 63 °C a été étudiée et l'évolution de la fréquence de relaxation (Γ) en fonction du vecteur d'onde au carré (q^2) a pu être tracée (Figure 70). À cette température, on détermine un R_H d'environ 400 nm.

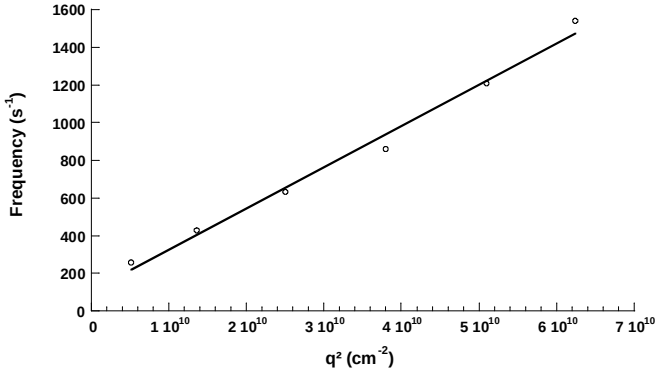


Figure 70 : Évolution de la fréquence de relaxation en fonction de q^2 : PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 63 °C.

À 70 °C, quelques chaînes libres réapparaissent dans la solution (Figure 71). En augmentant la température progressivement jusqu'à 85 °C (Figure 72), on constate que la proportion de chaînes libres en solution augmente. On tend vers une démicellisation du système, mais celle-ci est encore incomplète à 85 °C. En raison de la température d'ébullition de l'heptane (98 °C) et de sa faible viscosité, il n'a pas été possible d'étudier le système à plus haute température.

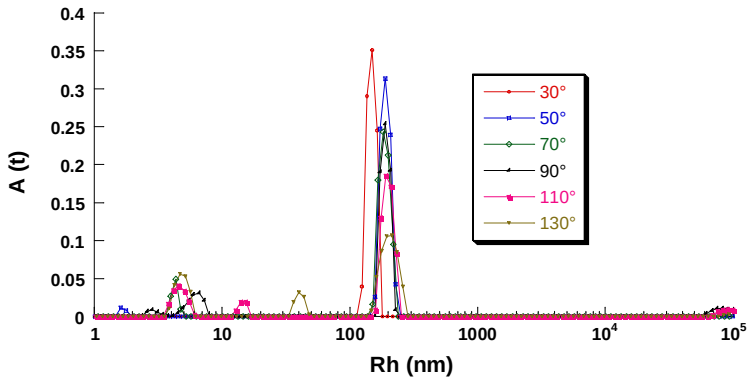


Figure 71 : Distribution en taille (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 70 °C, à différents angles de diffusion.

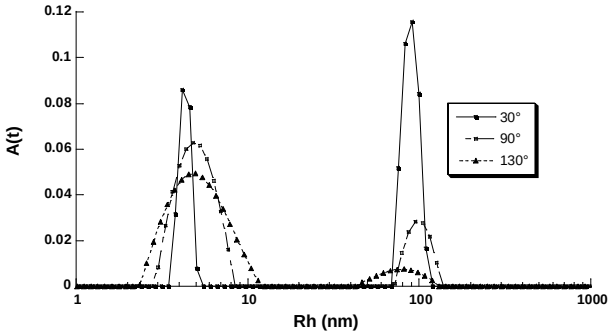


Figure 72 : Distribution des R_H (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 85 °C, à différents angles de diffusion.

Afin de vérifier la réversibilité du comportement, la solution est ensuite refroidie jusqu'à 25 °C. Les mesures effectuées juste après le retour à 25 °C démontrent la présence en solution des micelles sphériques, majoritaires, mais aussi des particules de R_H élevé. Après un jour, seules les micelles sphériques sont présentes en solution : le comportement est donc parfaitement réversible (Figure 73).

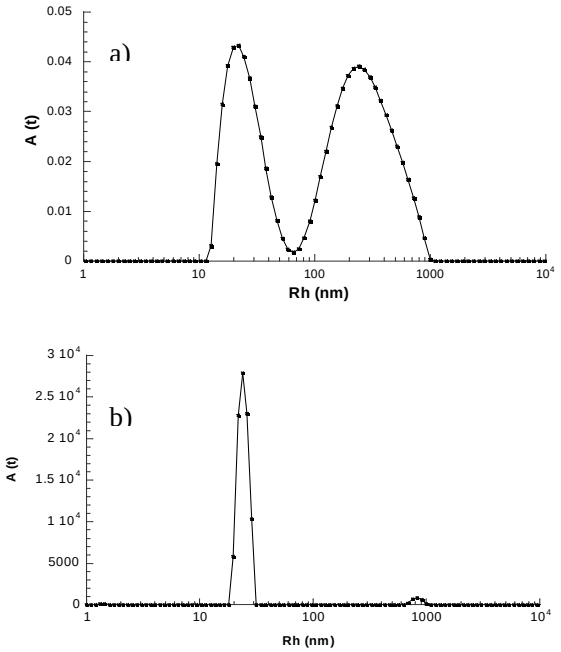


Figure 73 : Distribution en taille (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane à 25 °C, à un angle de 90°, a) juste après retour à 25 °C, b) après un jour à 25 °C.

Pour compléter ces résultats, la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane a été diluée dix fois et la nouvelle solution (à 0,1 g.L^{-1}) a été soumise au même traitement en température. Chauffée à 50 °C, l'intensité diffusée devient très élevée tandis que la distribution des R_H est très étroite et centrée sur une valeur de 160 nm. Le changement de morphologie, dans le cas de la solution à 0,1 g.L^{-1}, se produit pour une température inférieure à celle de la solution à 1 g.L^{-1} (Figure 74), suggérant que la plage de température pour laquelle les particules de rayon hydrodynamique supérieur à 100 nm existent, est plus large. A 50 °C, ces particules sont nettement majoritaires, le pic correspondant à la distribution en taille des chaînes libres étant à peine observable (Figure 74).

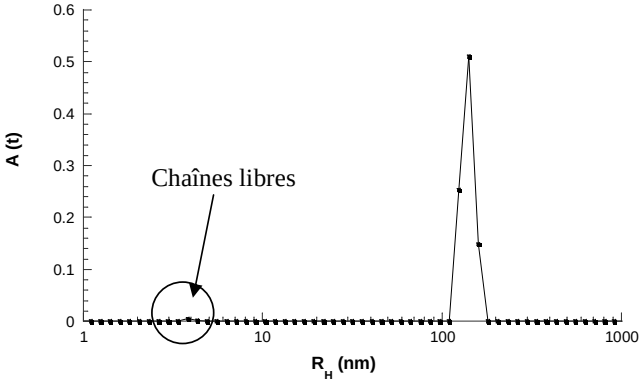


Figure 74 : Distribution en taille (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 0,1 g.L^{-1} dans l'heptane à 50 °C, à un angle de diffusion de 90°.

Nous avons ensuite examiné une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane à 10 g.L^{-1}. À 25 °C, des micelles sphériques de R_H de 23 nm sont observées. À 75 °C, les trois types de particules coexistent dans la solution : chaînes libres, micelles sphériques, et morphologie de R_H supérieur à 100 nm (Figure 75), les micelles sphériques étant majoritaires. Il aurait été nécessaire d'examiner ce système à une température très supérieure à 75 °C pour obtenir les gros objets de manière majoritaire. Toutefois, en raison de la volatilité de l'heptane, cela n'a pas été possible.

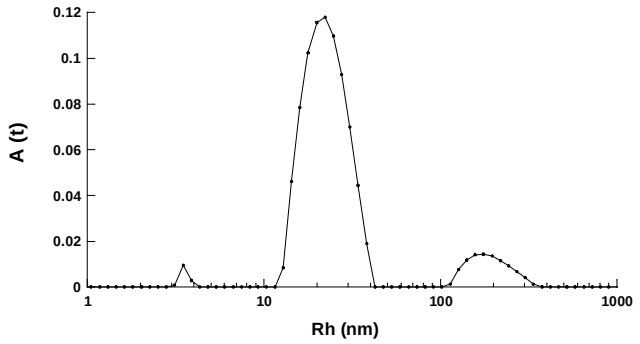


Figure 75 : Distribution en taille (CONTIN) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 10 g.L^{-1} dans l'heptane à 75 °C, à un angle de diffusion de 90°.

Le Tableau 11 résume nos observations dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 0,1 et 10 g.L^{-1} dans l'heptane. Les différentes formes sous lesquelles se trouve le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane, en fonction de la température, sont résumées dans le Tableau 12 (donnée de la DLS).

Tableau 11 : Effet de température sur le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 0,1 et 10 g.L^{-1} dans l'heptane.

Concentration (g.L^{-1})	Température (°C)	Morphologies	R_H (nm)	Commentaires
0,1	25	Micelles sphériques	23	Monodisperses
	50	Gros objets	160	Monodisperses
10	25	Micelles sphériques	23	
	75	Micelles sphériques	23	Majoritaires
		Chaînes libres	5	Peu nombreuses
		Gros objets	> 100	Peu nombreuses

Tableau 12 : Effet de température sur le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane.

Température (°C)	Morphologies	R_H (nm)	Commentaires
25	Micelles sphériques	23	Monodisperses
50	Micelles sphériques	23	Monodisperses
56	Micelles sphériques Chaînes libres	23 5	Majoritaires Apparaissent
57	Micelles sphériques Chaînes libres Gros objets	23 5 100	Majoritaires Un peu plus nombreuses Observés à un angle de 30°
63	Gros objets	> 100	Monodisperses ; dépendance angulaire
75	Gros objets Chaînes libres	> 100 5 nm	Majoritaires Apparaissent
85	Gros objets Chaînes libres	100 nm 5 nm	De plus en plus nombreuses
25	Micelles sphériques	23	Réversibilité après 24 h

Dans le cas de la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 0,1 g.L^{-1} dans l'heptane, l'énergie à apporter pour qu'il y ait réarrangement des micelles sphériques en particules de rayon plus élevé est nettement inférieure à celle nécessaire pour la solution à 1 g.L^{-1} ou encore 10 g.L^{-1}. Pour la solution à 0,1 g.L^{-1}, le phénomène se produit à une température inférieure à 50 °C, à 63 °C pour la solution à 1 g.L^{-1} et à une température supérieure à 70 °C pour la solution à 10 g.L^{-1} dans l'heptane.

Nous pouvons donc conclure que le phénomène de micellisation « anormale » décrit par Lodge est également observé dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane. Il se manifeste

par une brusque augmentation de l'intensité diffusée et de la taille des nanoparticules, à partir d'une température critique dont la valeur dépend de la concentration. Aux plus hautes températures, une démicellisation se produit. Le phénomène est réversible c'est-à-dire que le copolymère se réorganise en micelles sphériques après retour à 25 °C.

À ce stade, nous devions déterminer si ce phénomène était observable dans d'autres solvants sélectifs, ou pour d'autres copolymères d'architecture ou de compositions différentes. Nous avons aussi tenté de déterminer la morphologie des agrégats monodisperses de R_H > 100 nm observés avant la démicellisation.

I. 3. 1. c. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le décane (sélectif du bloc PI)

Afin de généraliser ces observations sur l'organisation des copolymères, l'effet de température a été étudié dans un autre solvant sélectif du bloc poly(isoprène) : le décane. Une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans le décane a été chauffée à 50 °C, dans un premier temps, puis portée de 50 °C à 85 °C par pas de 5 °C dans un second temps.

À 50 °C, l'analyse CONTIN des fonctions d'auto corrélation mesurées à différents angles de diffusion montre que le système reste organisé en micelles sphériques de R_H = 22 nm (Figure 76A).

À 60 °C et 65 °C, de larges particules, de R_H inférieur à celui obtenu en température dans l'heptane, sont observables (Figure 76B et C). Le nombre des micelles sphériques diminue avec l'augmentation de la température.

À 85 °C, les micelles sphériques ont disparu, quelques chaînes libres sont présentes dans la solution mais les gros objets sont majoritaires (Figure 76D). On peut conclure à partir des figures que l'effet de température est le même pour une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans le décane que dans l'heptane. De plus, la gamme de températures pour laquelle seule la morphologie de R_H élevé est observée est plus large dans le décane que dans l'heptane, indiquant que les objets de R_H élevé sont plus stables.

Le phénomène est réversible : après retour à 25 °C, les micelles sphériques de R_H égal à 22 nm sont de nouveau observées.

Le Tableau 13 résume les observations faites pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le décane. Le comportement de micellisation « anormale » mis en évidence est analogue à celui observé précédemment dans l'heptane.

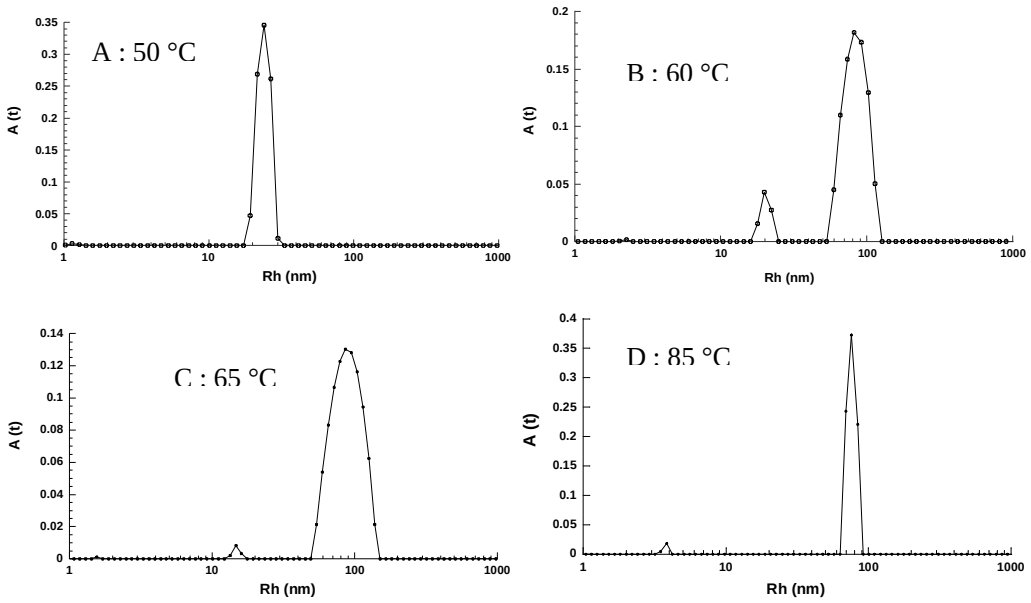


Figure 76 : Analyse CONTIN du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans le décane, à un angle de diffusion de 90° à A : 50 °C ; B : 60 °C ; C : 65 °C et D : 85 °C.

Tableau 13 : Effet de température sur le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 g.L^{-1} dans le décane.

Température (°C)	Morphologies	R_H (nm)	Commentaires
25	Micelles sphériques	24	Monodisperses
50	Micelles sphériques	22	Monodisperses
60	Micelles sphériques	20	
	Gros objets	≈ 80	Majoritaires
65	Micelles sphériques	23	Majoritaires
	Gros objets	≈ 100	Un peu plus nombreuses
85	Gros objets	≈ 80	Monodisperses et majoritaires
	Chaînes libres	5	Apparaissent

I. 3. 1. d. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans un mélange de deux solvants sélectifs, l'un du PI, l'autre du PS

Des essais en température ont aussi été menés sur la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane, contenant 1,2 % vol. de DMF (Figure 77), ainsi que sur la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans un mélange composé à 95% d'heptane et 5% de DMA (Figure 78).

Ces essais ont pour but de déterminer si l'ajout d'une faible quantité de co-solvant, sélectif du bloc PS (DMF, DMA), à une solution dans l'heptane modifie le comportement observé en température. De même, il était intéressant de vérifier si l'ajout d'une faible quantité d'heptane à un solvant sélectif du bloc PS (DMA) entraîne ou non l'apparition du phénomène de micellisation « anormale ».

α- Heptane/DMF

Dans le premier cas, le changement de la morphologie des nanoparticules ne se produit pas à 63 °C mais autour de 70 °C (Figure 77). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la miscibilité de l'heptane et du DMF n'est pas parfaite à cette composition de mélange : la démixtion commence déjà. En supposant que l'heptane devient bon solvant du PS autour de 60 °C, ou à défaut moins mauvais solvant, il est moins sélectif que le DMF. Ce dernier, bon solvant du PS, vient se mettre au cœur des micelles pour les gonfler, comme nous l'avons évoqué précédemment. Pour déstabiliser cette organisation une température supérieure à celle déterminée dans l'heptane seul est alors nécessaire. À plus haute température, des particules de 112 nm de R_H de distribution en taille plus large que dans le cas de la solution dans l'heptane seul sont observées.

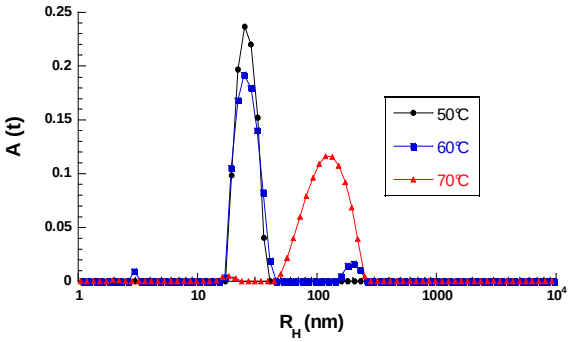


Figure 77 : Distribution en taille (CONTIN) en fonction de la température pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane avec 2.10^{-2} mL de DMF ajoutés, à un angle de diffusion de 90°.

β- Heptane/DMA

Pour la solution de copolymère dans le mélange 95% heptane - 5% DMA, le comportement en température est le même que celui observé dans l'heptane seul. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à une telle composition de mélange, l'heptane et le DMA sont miscibles. Il a été montré à 25 °C que le copolymère s'auto-assemble de la même manière que dans l'heptane seul. Une brusque augmentation de l'intensité diffusée et une augmentation du R_H sont observées aux alentours de 60 °C, comme dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane.

De même, pour une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans un mélange composé de 95 % de DMA et 5 % d'heptane, aucun effet de température n'est observé (Figure 79). La solution, lorsqu'elle est chauffée jusqu'à 70 °C, se comporte comme la solution dans le DMA seul, à savoir existence de micelles sphériques dont le rayon hydrodynamique est indépendant de la température.

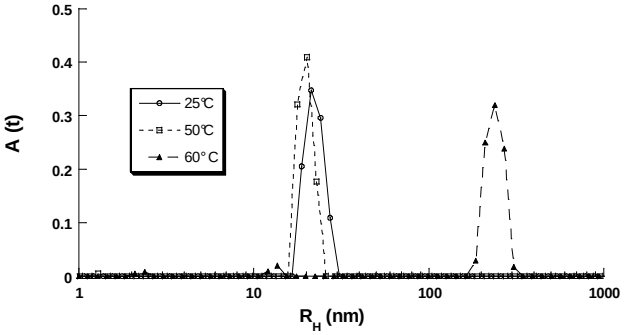


Figure 78 : Distribution en taille (CONTIN) en fonction de la température pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans un mélange 95 % heptane – 5% DMA, à un angle de diffusion de 90°.

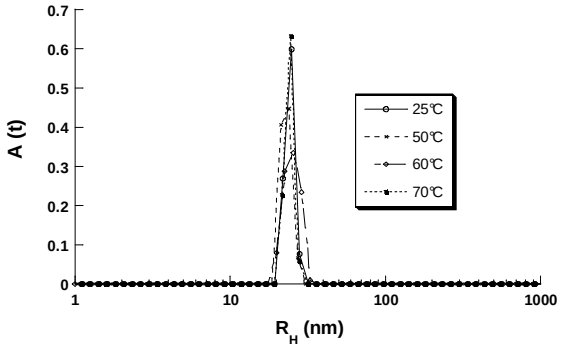


Figure 79 : Distribution en taille (CONTIN), en fonction de la température, pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans un mélange 95 % DMA – 5% heptane, à un angle de diffusion de 90°.

L'ajout de co-solvant ne semble donc pas modifier le comportement en température des différentes solutions mais la miscibilité des solvants composant le mélange est importante. Pour un co-solvant ajouté en faible quantité et parfaitement miscible avec le solvant majoritaire, le comportement en température est inchangé par rapport au solvant seul. Ainsi, l'ajout de 5 % d'heptane à du DMA ne provoque pas de micellisation « anormale », de même que l'ajout de 5 % de DMA à l'heptane n'entraîne pas de modification du comportement en température. Dans le cas d'un ajout de DMF à l'heptane, la miscibilité n'étant pas parfaite, la température de micellisation « anormale » augmente.

I. 3. 1. e. Étude en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans l'heptane

Afin de mettre en évidence l'influence de l'architecture sur le phénomène de micellisation « anormale », une solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane a été étudiée sur une gamme de température allant de 25 à 65 °C.

L'effet de la température est différent de celui observé sur le précurseur linéaire. L'analyse CONTIN montre une distribution en taille très large, les R_H allant de quelques nanomètres à une centaine de nm environ et elle reste centrée sur la valeur du rayon des micelles sphériques. D'autres distributions en taille, de rayons de quelques centaines de nm, sont également observables, mais elles ne représentent pas les structures majoritaires (Figure 80). Dès 50 °C, on peut noter la présence de chaînes libres dans l'échantillon.

L'équilibre entre les différentes structures est long à s'établir, l'intensité ne connaît pas de brusque augmentation comme dans le cas du précurseur linéaire et reste stable.

Les distributions en taille des différents objets sont affectées par l'augmentation de température. Cela se traduit par une grande polydispersité. Les contraintes internes dues à l'architecture cyclique jouent probablement un rôle, en créant une tension qui fait des copolymères cycliques des systèmes frustrés. Le réarrangement des nanoparticules sphériques en une autre morphologie serait alors beaucoup plus gêné que dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L).

Le phénomène de micellisation « anormale » n'est donc pas observé dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans l'heptane mais une augmentation de température induit néanmoins une augmentation de la polydispersité des nanoparticules et l'apparition de chaînes libres.

Nous allons maintenant étudier l'effet de la température sur d'autres compositions de copolymères PS-*b*-PI (L) et (C).

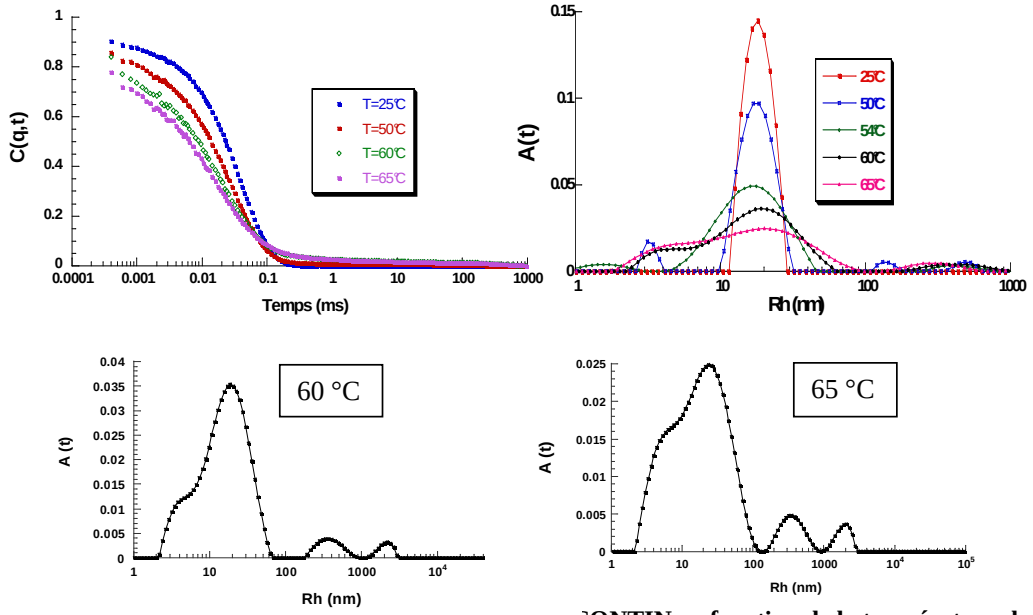


Figure 80 : Fonctions d'auto-corrélation et analyse CONTIN en fonction de la température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane, à un angle de diffusion de 90°.

I. 3. 1. f. <u>Étude en température du PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) (ϕ_{PS} = 0,78) dans l'heptane</u>

Pour compléter cette étude, une solution de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane a été étudiée en température, de 25 °C à 75 °C. Aucune modification de l'intensité diffusée ni de la valeur du R_H n'a été observée. Les micelles demeurent sphériques avec un R_H de 25 nm environ. La température n'a aucun effet sur les tailles des nanoparticules (Figure 81).

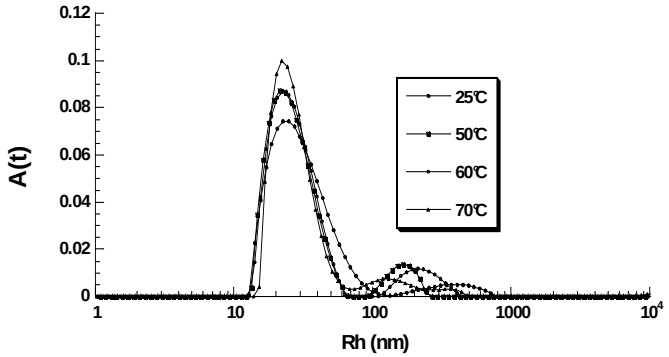


Figure 81 : Distribution en taille (CONTIN) pour une solution de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) à 1 g.L^{-1} dans l'heptane, à un angle de diffusion de 90°.

I. 3. 1. g. Étude en température sur les PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) (ϕ_{PS} = 0,63) dans l'heptane

Afin de déceler une éventuelle influence de l'architecture ou de la composition des copolymères sur l'effet de température révélé lors des expériences sur le copolymère dibloc PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane (et le décane), nous avons examiné le cas de tétrablocs PS et PI (L) et (C).

Des solutions de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) à différentes concentrations (0,1 à 10 $g.L^{-1}$) dans l'heptane ont été étudiées de 25 °C à 80 °C.

La Figure 82 montre les variations du R_H des micelles sphériques dans l'heptane en fonction de la température et de la concentration.

D'une manière générale, les différentes solutions analysées ont un comportement similaire en température, indépendamment de leur concentration. Dans tous les cas, le R_H diminue lorsque la température augmente. Pour les plus faibles concentrations (0,1 et 0,2 g/L) et à plus haute température (> 70 °C), les R_H tendent vers une même valeur, 6 nm, qui correspond à des chaînes libres. L'étude en température a permis de déterminer, dans le cas du tétrabloc (L), la température de micellisation critique (cmt). Au-delà de cette température, le copolymère est présent en solution à l'état de chaînes libres.

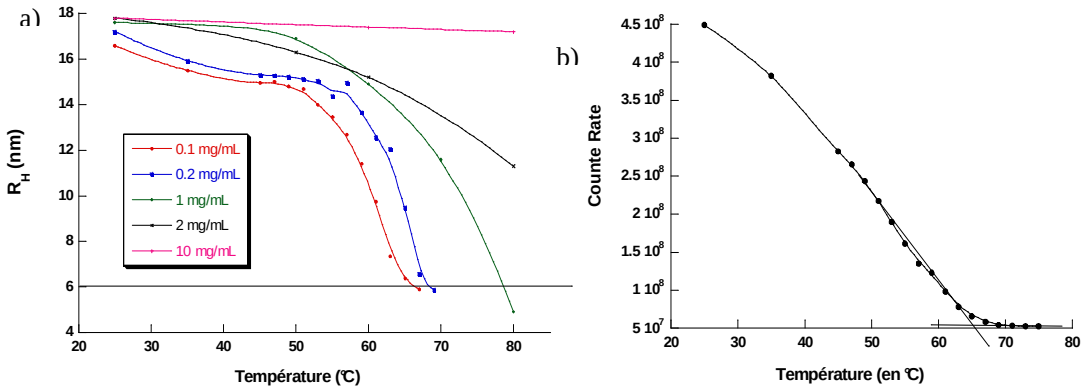


Figure 82 : Étude en température du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane : a) évolution du R_H en fonction de la température et de la concentration ; b) évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température pour C = 0,1 $g.L^{-1}$.

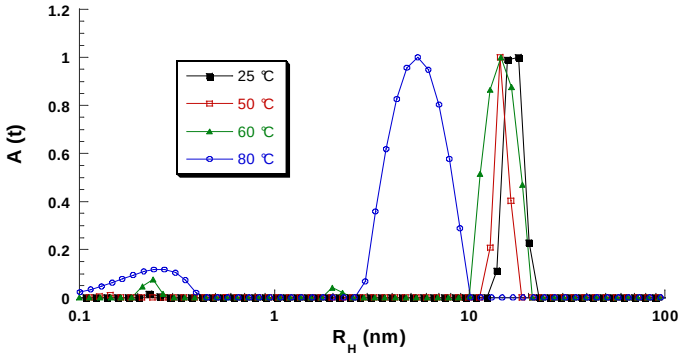


Figure 83 : Distribution en taille en fonction de la température du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane pour C = 1 g.L^{-1}.

Pour des concentrations comprises entre 0.1 et 1 g.L^{-1}, la démicellisation intervient pour des températures respectivement de 67 et 80 °C. Pour les concentrations les plus élevées, la démicellisation totale n'a pas pu être observée expérimentalement, car elle nécessite de chauffer les solutions à des températures supérieures à 80 °C.

Pour tous les échantillons, un seul temps de relaxation est observé, quelle que soit la température et la concentration. La distribution en taille reste étroite, même si la polydispersité des nanoparticules augmente légèrement avec la température, comme dans le cas de la solution à 1 g.L^{-1} (Figure 77). L'intensité diffusée suit la même tendance que celle observée dans le cas du R_H. Contrairement au cas du copolymère dibloc PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane, elle diminue régulièrement lorsque la température augmente, pour atteindre un plateau vers les valeurs basses (Figure 82b). Au cours du processus de démicellisation, il y a un échange constant entre chaînes copolymères libres et micelles. L'intensité diffusée résulte de la somme des intensités diffusées par ces deux types d'objets. Lorsque la démicellisation est totale, l'intensité (alors plus faible) se stabilise, ce qui correspond à la présence unique de chaînes libres en solution. Il est important de noter que la valeur de la cmt obtenue par l'intersection des deux pentes (chute d'intensité et plateau de stabilité) ne diffère quasiment pas de celle obtenue par suivi des variations du R_H en fonction de la température.

Dans la gamme de température étudiée, le R_H des micelles formées à partir de la solution à 10 g.L^{-1} reste constant. Les fonctions d'auto-corrélation pour cette concentration présentent un seul temps de relaxation avec une distribution étroite. La démicellisation doit se produire à des températures nettement supérieures à celles accessibles pour l'expérience.

La solution à 2 g.L^{-1} présente quant à elle une diminution du R_H (R_H = 11,3 nm à 80 °C) sans que nous ayons pu observer de démicellisation totale.

Le phénomène de micellisation « anormale » ne se produit donc pas dans le cas du tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane.

Le même type d'étude a été réalisé pour les copolymères tétrablocs PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} cycliques. D'une manière générale, l'évolution du R_H des micelles sphérique, en fonction de la concentration et de la température, est la même que celle de son précurseur linéaire (Figure 84). Le R_H diminue lorsque la température augmente, sauf pour la solution la plus concentrée (C = 10 $g.L^{-1}$) pour laquelle le R_H demeure constant. Nous avons considéré que la démicellisation était totale pour un R_H observé de 6 nm. Par contre, les cmt sont légèrement inférieures à celles observées pour l'équivalent linéaire : pour une solution de tétrabloc (C) à 0,25 $g.L^{-1}$, la démicellisation est totale à 67 °C mais de 70 °C pour le tétrabloc (L), dans les mêmes conditions de concentration.

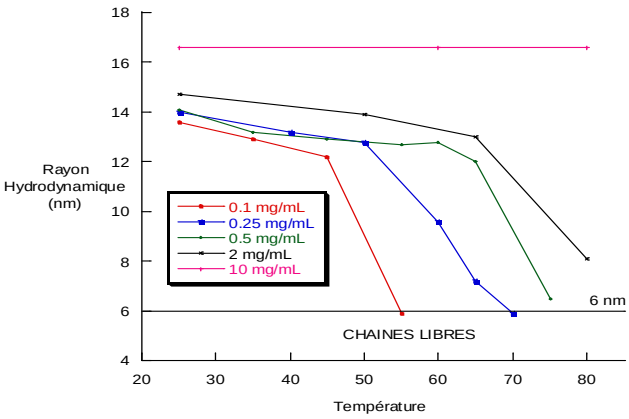


Figure 84 : Évolution du R_H en fonction de la température pour le PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) à différentes concentrations dans l'heptane.

Les Tableaux 14 et 15 résument les résultats obtenus pour l'étude en température du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) dans l'heptane.

Tableau 14 : Effet de température sur le PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) dans l'heptane.

Température (°C)	Concentration (°C)	Morphologies	R_H (nm)
25	0,1	Micelles sphériques	16,6
	0,25		17,2
	1		17,6
	2		17,8
	10		17,8
67	0,1	Chaînes libres	5,9
69	0,2		5,87
70	0,25		5,8
80	1	Chaînes libres	4,9
	2	Pas de démicellisation	11,3

Tableau 15 : Effet de température sur le PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) dans l'heptane.

Température (°C)	Concentration (°C)	Morphologies	R_H (nm)
25	0,1	Micelles sphériques	13,6
	0,25		14
	0,5		14,1
	2		14,7
	10		16,6
70	0,25	Chaînes libres	5,8
75	0,5		5,9
80	2	Pas de démicellisation totale	8,1
	10		16,9

Les copolymères tétrablocs PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) ne présente pas de micellisation « anormale » dans l'heptane. Ils montrent au contraire un comportement classique de démicellisation lorsque la température augmente.

I. 3. 1. h. Étude en température sur des solutions de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) (ϕ_{PS} = 0,63) dans le DMF

L'effet de température sur les tétrablocs (L) et (C) a aussi été étudié dans le DMF. La Figure 85 présente, pour le tétrabloc linéaire (a) et le cyclique (b), l'évolution du R_H des micelles en fonction de la température, pour des solutions à différentes concentrations. Nous

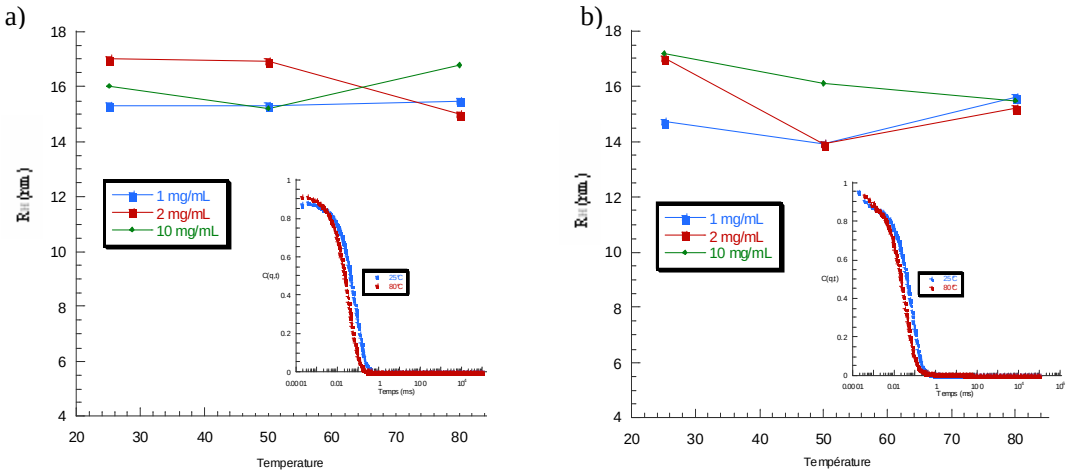


Figure 85 : Évolution du R_H dans le DMF en fonction de la température et de la concentration et fonctions d'auto-corrélation à C = 2 g.L^{-1} à 25 °C (bleu) et 80 °C (rouge) à 90° dans le cas du a) tétrabloc (L) et b) tétrabloc (C).

Il n'y a pas d'effet de température sur les micelles formées à partir de tétrabloc (L) et (C) dans le DMF. Ce résultat rejoint ceux obtenus sur le copolymère diblocs PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et (C) dans le même solvant.

I. 3. 2. Résultats complémentaires en DLS

Lodge[225] relie le phénomène de micellisation « anormale » à la présence d'homopolymère résiduel dans le copolymère, homopolymère correspondant au premier bloc synthétisé du copolymère. Les analyses en CES des différents copolymères testés ont montré que le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) (Figure 86) contient des traces d'homopolymère PS alors que son homologue cyclique, ainsi que le copolymère PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) n'en contiennent pas (Figure 87). Le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) a été purifié par chromatographie après cyclisation, pour éliminer le précurseur linéaire n'ayant pas réagi ce qui a entraîné l'élimination des traces d'homopolymère PS. De même, Le tétrabloc linéaire contient vraisemblablement

encore du précurseur tribloc alors que son homologue cyclique imparfaitement purifié pourrait contenir des traces du précurseur linéaire non cyclisé (Figure 88).

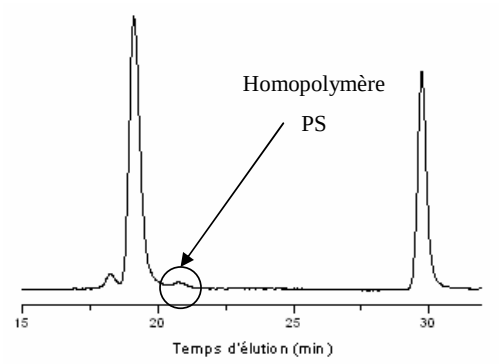


Figure 86 : Chromatogramme CES (détecteur RI) du copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L).

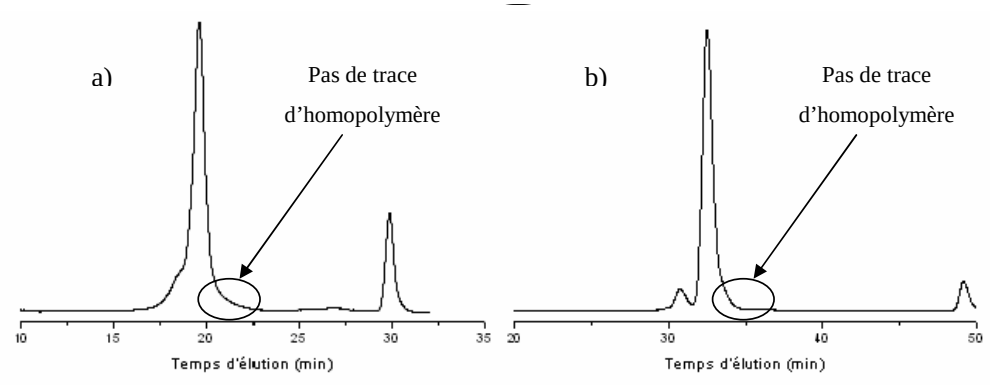


Figure 87 : Chromatogramme CES (détecteur RI) du a) PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) ; b) PS_{290}-*b*-PI_{110} (L).

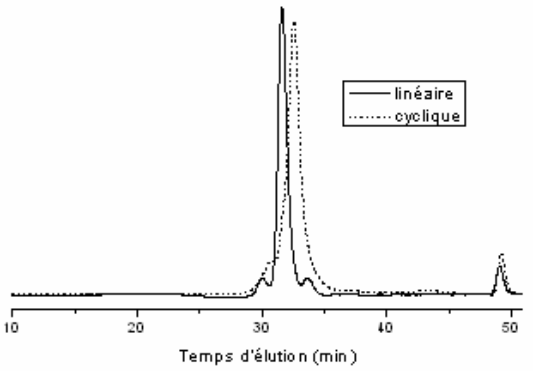


Figure 88 : Chromatogramme CES (détecteur RI) des copolymères tétrablocs (L) et (C).

Afin de vérifier l'influence, de la présence d'homopolymère résiduel, plusieurs essais d'ajout d'homopolymère PS au PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) dans l'heptane ont été réalisés. Tout d'abord, nous avons ajouté moins de 5 % (pourcentage massique) de PS de $\overline{DP}$ 50 lors de la préparation d'une solution de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane. La solution qui en résulte a ensuite été étudiée en DLS de 25 à 70 °C. L'ajout d'un homopolymère PS, de masse bien inférieure à celle du bloc PS du copolymère, n'a pas d'influence sur le comportement de la solution en température : le R_H reste constant (autour de 25 nm) même à 70 °C (Figure 89).

Un homopolymère PS de $\overline{DP}$ 280 a ensuite été ajouté de la même manière, lors de la préparation d'une solution à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L). Cette solution a été chauffée jusqu'à 60 °C sans observer d'augmentation de l'intensité diffusée ou du rayon hydrodynamique.

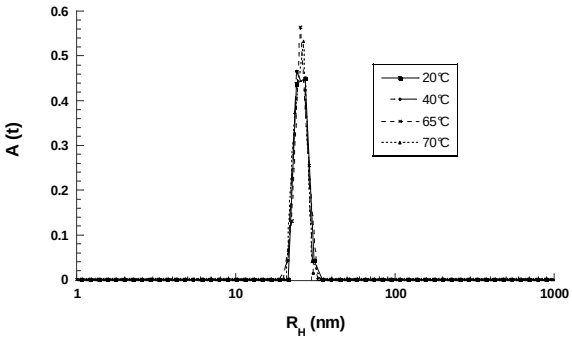


Figure 89 : Effet de température sur la distribution en taille (CONTIN) du PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'heptane avec ajout de 5 % (massique) de PS_{50}.

L'hypothèse de Lodge[225] est que les objets de fort rayon hydrodynamique seraient des agrégats ou des gouttelettes d'émulsion, formées grâce à la présence de l'homopolymère résiduel. D'autres travaux[226-252] faisant état de ce comportement de micellisation « anormale » avec la température relient eux aussi ce phénomène à la présence d'homopolymère dans le copolymère.

Une expérience préliminaire en diffusion statique de la lumière (SLS) a été réalisée afin de déterminer la morphologie des particules présentes en solution à 60 °C. À cette température, les particules ont un rayon d'environ 175 nm. La solution a été portée à 60 °C et les propriétés élastiques mesurées pour des angles variant de 40° à 130°, par pas de 5°. Les résultats ont été traités par la méthode de Berry (valable pour les gros objets). Une étude complète en SLS devrait comprendre une étude en concentration. Cependant, le phénomène de micellisation « anormale » ne se produisant pas à la même température selon la concentration de la solution,

nous avons simplement tenté de déterminer un rayon de giration apparent, $R_{g\ app}$, pour la solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 1 $g.L^{-1}$ à 60 °C. La valeur de $R_{g\ app}$ est de 200 nm. Ceci conduit à un rapport des rayons de giration et hydrodynamique, $R_{g\ app}$ / R_H de 1,14, valeur proche de celle correspondant à une morphologie vésiculaire, pour laquelle $R_{g\ app}$ / R_H = 1.

Notre hypothèse est que ces particules monodisperses de rayon hydrodynamique supérieur à 100 nm sont des vésicules. Leur formation ne serait pas uniquement due à la présence d'homopolymère résiduel mais également à la composition du copolymère et au fait que l'heptane est un solvant thêta du polystyrène autour de 60 °C.

Tous les résultats concernant les effets de température étudiés en DLS sont résumés dans le Tableau 16 (page suivante).

Tableau 16 : Effet de l'augmentation de la température sur des copolymères PS-*b*-PI (L) et (C) dans différents solvants.

Système	Fraction volumique ϕ_{PS}	Solvant	Effet de l'augmentation de la température
PS_{166}-*b*-PI_{278} (L)	0,44	Heptane Décane	Complexe : augmentation du R_H avant la démicellisation (micellisation « anormale »)
		DMF DMA	Pas d'effet : micelles sphériques
		heptane + 0,4% vol. DMF	Déplacement de la micellisation anormale vers températures plus élevées (70 °C et non plus 63 °C)
		95% Heptane - 5% DMA	Même effet que dans Heptane seul
		95% DMA - 5% Heptane	Pas d'effet, comme dans DMA seul
PS_{166}-*b*-PI_{278} (C)	0,44	Heptane	Élargissement de la distribution en taille mais reste centrée sur R_H (micelles sphériques)
PS_{290}-*b*-PI_{110} (L)	0,78	Heptane	Pas d'effet : micelles sphériques, R_H constant
PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) + 5 % PS_{50}		Heptane	Pas d'effet
PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) + 5 % PS_{280}		Heptane	Pas d'effet (test jusqu'à 60 °C)
Tétrabloc (L)	0,63	Heptane DMF	Démicellisation normale
Tétrabloc (C)	0,63	Heptane DMF	Pas d'effet

Ces différents résultats nous permettent de conclure que le phénomène de micellisation « anormale » est principalement observé sur le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) en solution dans un solvant sélectif du bloc PI (heptane et décane). Ce phénomène se traduit par l'apparition de nanoparticules de rayon hydrodynamique élevé (> 100 nm) à des températures précédant la température de démicellisation.

La présence d'homopolymère résiduel dans le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) n'explique pas à elle seule un tel comportement en température. Le copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) n'en contient pas et pourtant l'augmentation de la température provoque un élargissement important des distributions en taille. Mais la DLS seule ne permet pas de déterminer de façon précise les morphologies des nanoparticules alors présentes dans la solution. Au contraire, les copolymères tétrablocs (L) et (C) montrent une démicellisation classique lorsque la température augmente alors qu'ils contiennent des impuretés, des polymères résiduels provenant de leurs étapes de synthèse.

Enfin, la monodispersité des objets de R_H > 100 nm formés en température, ainsi que le rapport R_g/R_H = 1,14 déterminé à 60 °C, nous laissent penser que ces gros objets sont des vésicules, constituées d'une bicouche de PS et d'une couronne PI.

Les techniques d'imagerie seraient délicates à mettre en œuvre pour déterminer précisément la morphologie et la structure des nanoparticules de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) formées, à haute température, dans l'heptane. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) est par contre un outil complémentaire adapté qui a pu être utilisé, en collaboration avec l'ESRF (T. Narayanan et E. Di Cola).

I. 3. 3. Étude par SAXS : effet de température sur le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane et le décane

Les études en diffusion de lumière ont conduit à considérer la formation de micelles sphériques, de R_H = 24 nm. Cependant, dans cette gamme de tailles et de vecteur d'onde, il n'est pas possible de différencier morphologies sphérique et cylindrique. L'étude par AFM semble par contre montrer la formation de micelles cylindriques. Une telle différenciation est possible par SAXS, technique qui a permis d'effectuer des analyses complémentaires en température.

Pour les solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) de 1 à 10 $g.L^{-1}$ dans le décane, de 30 à 60 °C, la modélisation a été effectuée avec le modèle du facteur de forme correspondant à une morphologie cylindrique cœur-couronne, en se situant dans le domaine où les particules sont

sans interactions entre elles, c'est-à-dire S(q) → 1 et alors I(q) ≈ P(q) où P(q) est le facteur de forme. Pour un tel modèle, le facteur de forme a pour expression :

$$P(qR_i) = \frac{1}{V_{couronne}} \int_0^{\infty} f^2(q,\alpha)\sin(\alpha)d\alpha \qquad (36)$$

où

$$f(q,\alpha) = 2(\rho_{coeur} - \rho_{couronne})V_{coeur}\, j_0(qH\cos\alpha)\frac{J_1(qr\sin\alpha)}{(qr\sin\alpha)} + 2(\rho_{couronne} - \rho_{solvant})V_{couronne}\, j_0[q(H+t)\cos\alpha]\frac{J_1(q(r+t)\sin\alpha}{(q(r+t)\sin\alpha)}$$

avec V_{coeur} et $V_{couronne}$ sont respectivement le volume du cœur et de la couronne, et :

$$V_{coeur} = \pi r^2(2H)$$

$$V_{couronne} = \pi(r + t)^2 L_{total}$$

$$L_{total} = 2H + 2t$$

Pour la modélisation, la polydispersité en taille du système a été prise en compte en utilisant une distribution gaussienne pour le facteur de forme. Dans le domaine de Guinier, on obtient les résultats suivants :

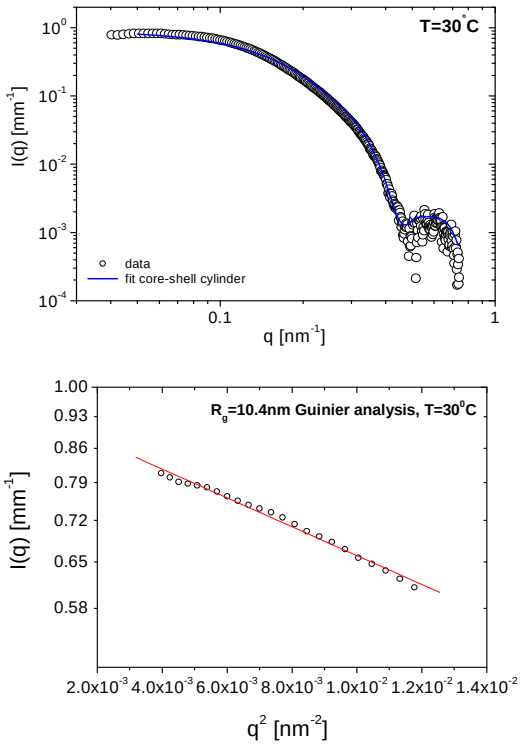


Figure 90 : Modélisation des profils de l'intensité diffusée (SAXS) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans le décane à 30 °C.

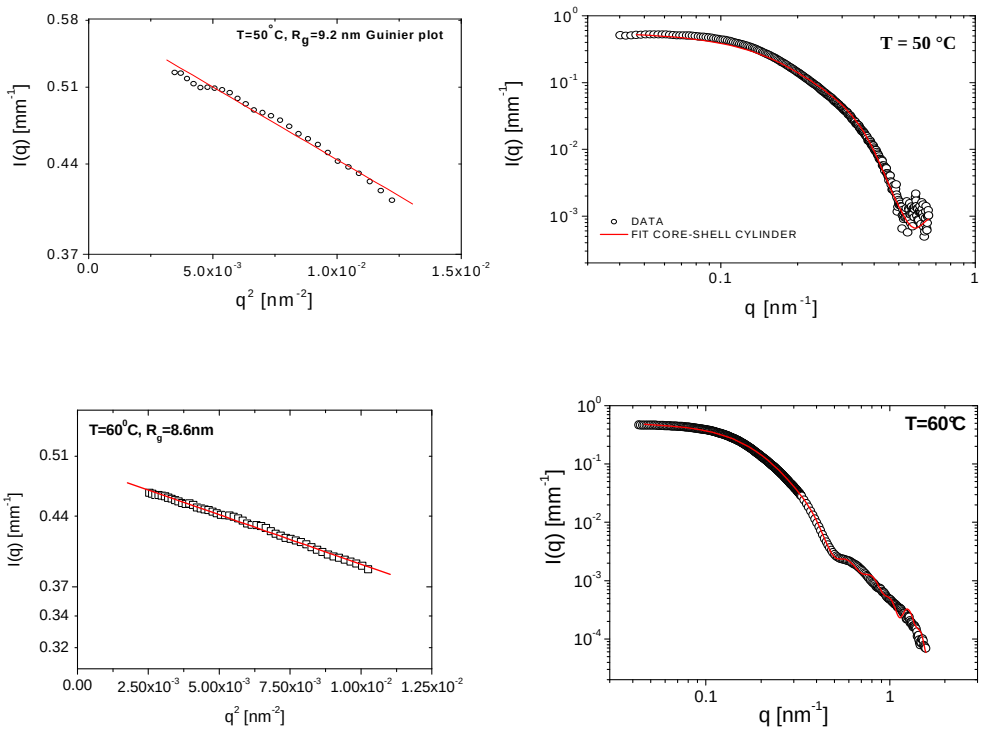


Figure 91 : Modélisation des profils de l'intensité diffusée (SAXS) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans le décane à 50 et 60 °C.

On en déduit alors que le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) en solution dans le décane forme des cylindres dont les caractéristiques, en fonction de la température, sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Caractéristiques des cylindres formés dans le décane par le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L).

T (°C)	R_g (nm)	L_{cyl} (nm)	Rayon (nm)	Épaisseur (nm)
30	10,4	34 (36)	7 ± 0,8	2
40	10,5	39,6 (36,4)	7 ± 0,8	1,8
50	9,2	34 (36)	6 ± 1	2
60	8,6	27,6 (29,8)	6,2 ± 2,6	1,3
70	9,7	30 (34)	7 ± 2	1,2

Dans ce tableau, la valeur de la longueur théorique des cylindres, déterminée par la relation $R_g^2 = L^2/12$, a été indiquée entre parenthèses.

La solution a ensuite été étudiées de 70 à 90 °C et analysée aux très petits angles (USAXS). À 70 °C, le domaine de Guinier est toujours observable pour q petit. Le rayon de giration peut donc être extrait (Figure 92).

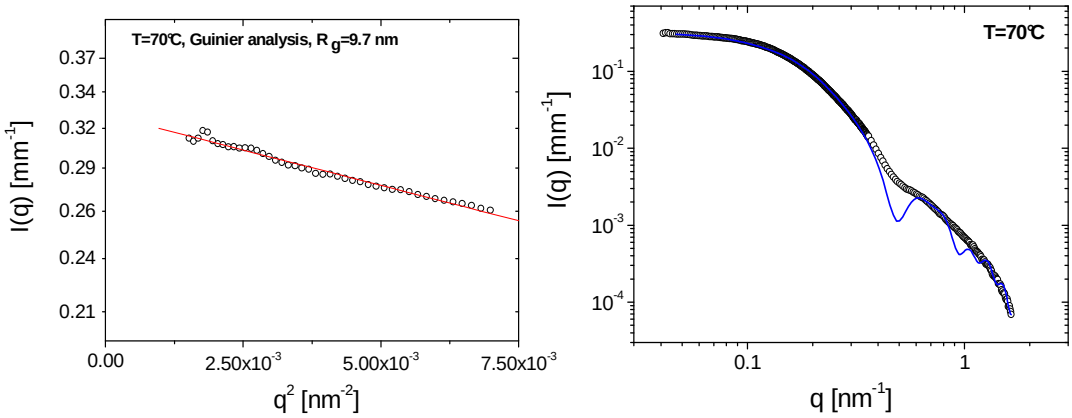


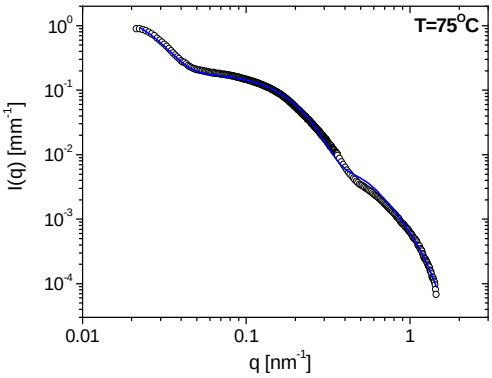
Figure 92 : Modélisation des profils de l'intensité diffusée (SAXS) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans le décane à 70 °C.

À des températures supérieures à 75 °C, le système devient complexe, et montre une organisation comprenant plusieurs morphologies. Des vésicules sont notamment présentes. Le modèle utilisé est alors :

$$I(q) = NV^2 \Delta\rho^2 (1 + I_0 \, exp(-q^2 R_g^2 / 3))P(q) \qquad (37)$$

où P(q) est le facteur de forme de vésicules polydisperses.

On a également des agrégats dont le rayon augmente avec la température, de même que la polydispersité en tailles des micelles (Figure 93).



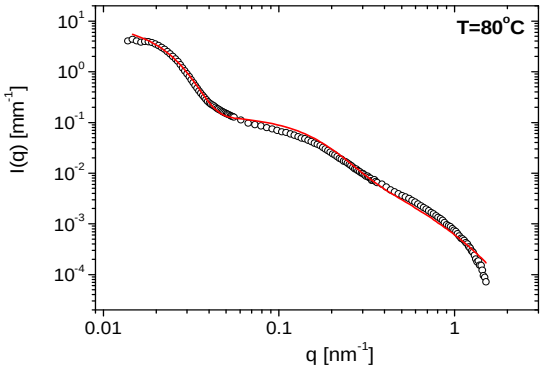
Paramètres de modélisation :

R_g(agrégats) = 75 nm

Diamètre Vésicules = 12 nm

Épaisseur = 3 nm

Polydispersité = 0,30



Paramètres de modélisation :

R_g(agrégats) = 90 nm

Diamètre Vésicules = 8,4 nm

Épaisseur = 1,93 nm

Polydispersité = 0,50

Figure 93 : Évolutions des morphologies en fonction de la température (SAXS) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans le décane.

À 90 °C, les vésicules semblent disparaître et plusieurs régimes peuvent être mis en évidence sur le profil de l'intensité diffusée. Plus précisément, deux rayons peuvent être extraits des données, le premier correspondant à des agrégats (environ 120 nm) et l'autre correspondant à des chaînes libres (entre 4 et 5 nm) dont la présence s'explique par le début de démicellisation couramment observé lorsqu'on augmente la température (Figure 94). Le rayon des chaînes libres déterminé est en bon accord avec celui mesuré en DLS.

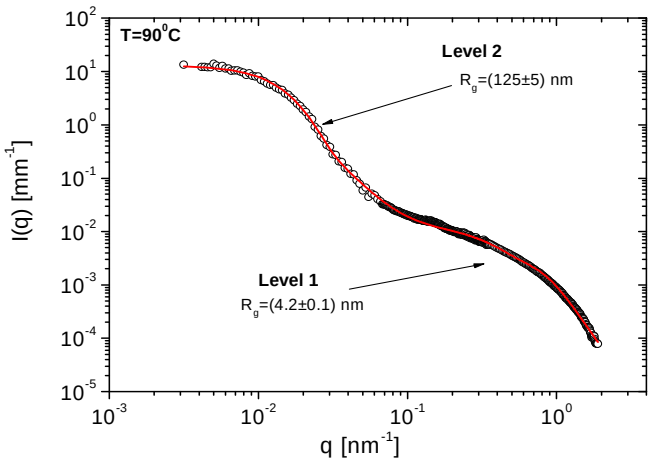


Figure 94 : Modélisation des profils de l'intensité diffusée (SAXS) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans le décane à 90 °C.

La solution de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 10 g.L^{-1} dans le décane a été examinée de 60 à 120 °C. Les mesures confirment le début de démicellisation à des températures supérieures à 80 °C. Le signal étant dominé par l'influence des chaînes libres dans le domaine des grandes valeurs de q, celui-ci a été modélisé grâce au facteur de forme de Debye pour une chaîne polymère linéaire idéale. Ceci conduit à une valeur moyenne du rayon de giration pour les chaînes libres de 5,2 nm (Figure 95). Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la DLS.

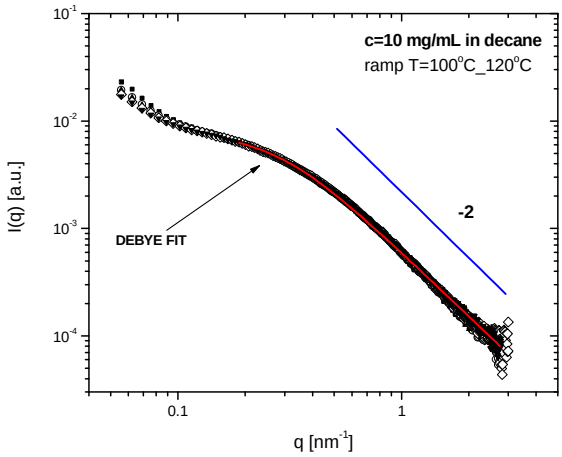


Figure 95 : Modélisation des profils de l'intensité diffusée (SAXS) pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 10 g.L^{-1} dans le décane à 100 °C.

Ces données ont ensuite été comparées à celles obtenues pour ce même copolymère dans l'heptane. Les solutions de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 et 10 g.L^{-1} dans l'heptane ont été étudiées de 30 à 100 °C. Nous observons le même comportement que dans le décane. Le rayon demeure constant en-dessous de 80 °C. Le facteur de forme utilisé pour modéliser les données est celui d'une morphologie cylindrique cœur-couronne (Figure 96).

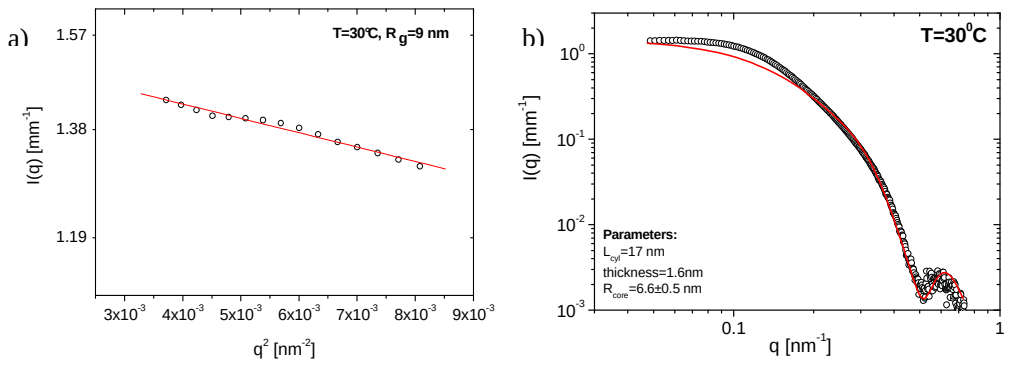


Figure 96 : a) Analyse Guinier et b) modélisation par le facteur de forme de cylindres à 30°C pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans l'heptane.

À 80 °C, dans la région des faibles q, le profil SAXS de l'intensité diffusée commence à montrer la présence d'un excès de diffusion dû à la présence de structures à grand rayon alors que la contribution des micelles est encore observable dans le domaine des grands vecteurs d'onde (Figure 97).

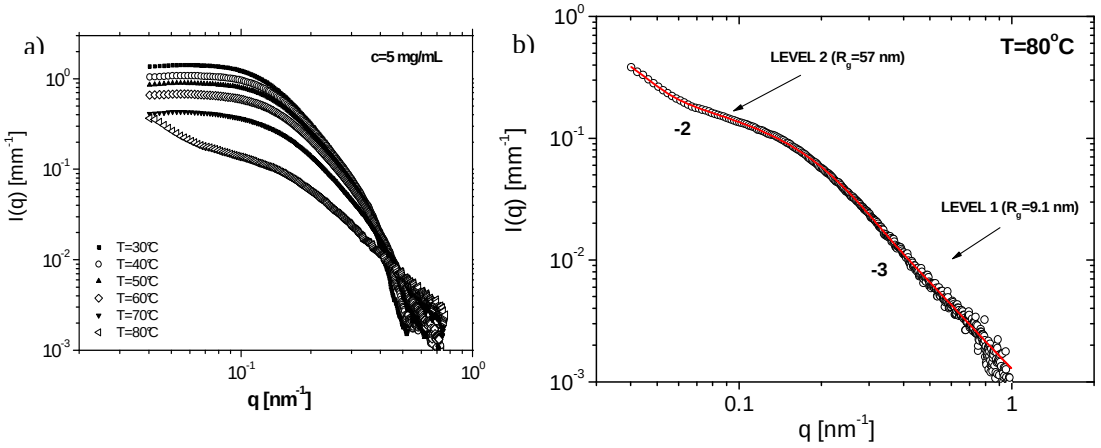


Figure 97 : Profil SAXS de l'intensité diffusée pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) à 5 g.L^{-1} dans l'heptane : a) différentes températures ; b) modélisation à 80 °C.

En augmentant la température, on constate que les micelles sont toujours présentes en solution en équilibre avec les agrégats de rayon important. Le processus de démicellisation semble devoir se produire à des températures supérieures, qu'il n'est pas possible d'examiner en raison du faible point d'ébullition de l'heptane.

Le Tableau 18 permet de récapituler les différents résultats obtenus en SAXS et de les comparer à ceux de la DLS. Le Schéma 40 résume les phénomènes de micellisations normale et anormale.

Tableau 18 : Comportement en température du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le décane : SAXS et DLS.

Température (°C)	Morphologies DLS	R_H DLS (nm)	Morphologies SAXS	Dimensions SAXS (nm)
25	Micelles sphériques	24	Micelles cylindriques	L = 34 R = 7 ; e = 2
50	Micelles sphériques	22	Micelles cylindriques	L = 34 R = 6 ; e = 2
70	Micelles sphériques Gros objets (vésicules ?)	20 ≈ 80	Micelles cylindriques	L = 30 R = 7 ; e = 1,2
75	Gros objets (vésicules ?)	≈ 80	Vésicules Agrégats	R = 6 ; e = 3 R_g = 75
80	Gros objets (vésicules ?)	≈ 80	Vésicules Agrégats	R = 4,2 ; e = 1,93 R_g = 90
90	Gros objets (vésicules ?) Chaînes libres	≈ 80 4,5	Agrégats Chaînes libres	R = 120 4< R < 5
120	-		Chaînes libres	R_g = 5,2

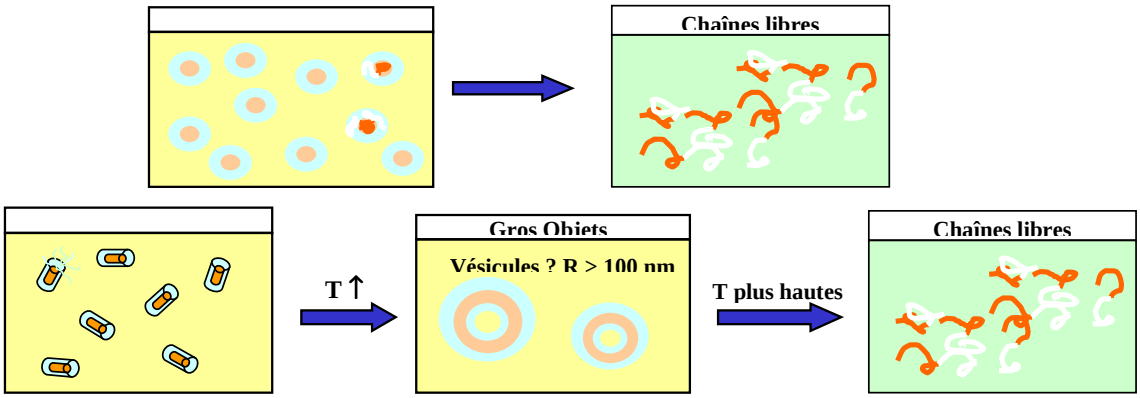


Schéma 40 : Micellisations normale (a) et anormale (b).

Nous avons déjà expliqué pourquoi nous pensions avoir des micelles sphériques dans le décane et l'heptane, en DLS, alors que la diffusion de rayons X aux petits angles nous apprend qu'il s'agit en fait de micelles cylindriques.

Les vésicules de diamètre 12 nm et 8,4 nm mises en évidence, en SAXS, à des températures respectives de 75 et 80 °C, ne sont pas non plus observées en diffusion dynamique de la lumière. Si elles ne sont pas très nombreuses dans la solution, cette information peut être masquée par la présence des gros objets qui diffusent fortement la lumière. En SAXS, dans le domaine de q examiné, ces vésicules sont majoritairement responsables du profil de l'intensité diffusée mesuré. Les agrégats apparaissent, dans ce profil, aux valeurs de q inférieures à 0,1 nm^{-1}. Il n'est alors pas possible de déterminer leur morphologie. Ces agrégats correspondent vraisemblablement à ceux observés en DLS, et il est possible qu'il s'agisse de vésicules.

Nous pouvons conclure de cette étude que dans un solvant sélectif du PI, le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) forme des micelles cylindriques thermosensibles, alors que les micelles sphériques obtenues dans un solvant sélectif du PS ne le sont pas. Dans l'heptane ou le décane, l'augmentation de la température fait passer le système par plusieurs états : le premier correspond à l'obtention des micelles cylindriques stables jusqu'à une température critique où des agrégats de rayon > 100 nm sont majoritaires. Il n'a pas été possible de conclure définitivement quant à la morphologie de ces agrégats mais nous pensons qu'il s'agit de vésicules. Juste avant la température critique, il y a coexistence de chaînes libres, des micelles cylindriques, de petites vésicules et de gros objets (R > 100 nm). Les petites vésicules peuvent se former semble-t-il à partir des cylindres, une telle transition ayant déjà été mise en évidence auparavant[159]. Si les gros objets sont des vésicules, leur mécanisme de formation peut s'expliquer de la même manière : l'augmentation de la température favorise les rapprochements entre cœurs PS qui forme alors des cylindres plus longs et des agrégats. Ceux-ci se réarrangent ensuite par collapsus en vésicules. Le troisième état par lequel passe le système est la démicellisation. Ces comportements successifs en température sont réversibles.

Les micelles sphériques de PS_{290}-*b*-PI_{110} (L) et (C) ne sont pas du tout thermosensibles tandis que celles de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) deviennent plus polydisperses lorsque la température augmente. Dans la mesure où le PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) semble former des micelles sphériques dans l'heptane, outre des contraintes internes dues à l'architecture, il est possible que l'énergie thermique à apporter pour former en premier lieu des micelles cylindriques qui, elles, donneront par la suite des vésicules soit trop importante.

Les copolymères tétrablocs (L) et (C) montrent un comportement classique de démicellisation.

Il serait intéressant à l'avenir de pouvoir adapter les techniques d'imagerie afin d'observer directement les transitions entre les différents états.

II. Copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques

La synthèse de quatre copolymères diblocs linéaires polystyrène-*b*-poly(vinyl méthyl éther) (PS-*b*-PVME) et de leurs homologues cycliques a été décrite au chapitre II. Ces copolymères ont été étudiés en solution, de manière analogue aux copolymères PS-*b*-PI. Si ces derniers ont fait l'objet de très nombreux travaux, résumés dans le chapitre I, il n'en est rien en ce qui concerne les copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques. À notre connaissance, aucun copolymère PS-*b*-PVME cyclique n'a été synthétisé auparavant. Par contre, de part le caractère de miscibilité entre le PS et le PVME, de très nombreux travaux ont concerné l'étude des mélanges d'homopolymères PS et PVME. La majorité d'entre eux ont porté sur l'étude de ces mélanges en masse.

Il est néanmoins utile, à ce stade, de fournir quelques informations préalables sur le PVME, et sur le comportement des mélanges d'homopolymères PS et PVME en solution.

II. 1. Rappels sur le PVME et les mélanges PS/PVME en solution

Les solutions aqueuses de poly(vinyl méthyl éther) sont bien connues pour présenter un point trouble entre 32 et 40 °C selon la masse molaire et la concentration. Le diagramme de phase du PVME dans l'eau est bimodal, et comporte deux points critiques : un aux faibles concentrations et qui correspond à un comportement de type I, alors que le second point critique, dans le domaine des fortes concentrations, est une transition de type II. Ces deux types de transition sont définis selon la classification phénoménologique de Berghmans. En solution diluée, l'oxygène de la fonction éther de chaque unité monomère forme des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Il y a formation d'une couche d'eau organisée autour des groupes hydrophobes (méthyl) de la chaîne polymère. Lorsque la température augmente et est comprise entre 32 et 40 °C, les liaisons hydrogène se cassent, et les groupes méthyl sont déshydratés alors que les groupements éther ne le sont que partiellement.

Il a de plus été montré par diffusion de lumière et microscopie électronique que le PVME ne se trouve pas sous forme de chaînes isolées dans l'eau mais forme des agrégats

lâches de rayon hydrodynamique de 200 à 220 nm, dont la taille diminue lorsque la température augmente de 25 à 35 °C. Au-delà de 36 °C, la forme des agrégats de PVME change et des mésoglobules de PVME se forment, stables jusqu'à 60 °C. Les mésoglobules adoptent la conformation d'une sphère molle.

Le PVME et le PS présentent la particularité d'être miscibles, leur mélange présentant un diagramme à LCST. Les mélanges de PS et de PVME ont été largement étudiés en masse. Quelques résultats en solution sont également disponibles, tels que l'enthalpie de mélange dans le toluène à 50 °C [253].

Tableau 19 : Enthalpies de mélange des systèmes PS/PVME en fonction de la fraction massique en PS, à 50 °C [253]

Fraction massique en PS	ΔH^M (J/mol)
0	0
0,195	- 103
0,317	- 110
0,414	- 200
0,495	- 240
0,594	- 289
1	0

II. 2. Formation et morphologies des micelles

II. 2. 1. Méthodes de préparation

Nous avons vu dans le chapitre précédent concernant l'auto-assemblage des copolymères PS-*b*-PI (L) et (C) que leur solubilisation directe était possible dans les solvants sélectifs du bloc PI ou du bloc PS. Nous avons indiqué qu'il existait une deuxième méthode de mise en solution des copolymères par dialyse (méthode des co-solvants). Cette approche, plus complexe que la méthode directe, fait appel à l'utilisation de plusieurs solvants. Elle est utilisée pour des copolymères difficilement solubles dans le solvant sélectif choisi, ou lorsque le bloc solvophobe est un polymère à Tg élevée. Dans ce cas, le copolymère dibloc amphiphile est tout d'abord dissous dans un solvant organique commun aux deux blocs, puis le mélange copolymère/solvant organique est dialysé contre le solvant sélectif, et c'est au cours de ce processus de dialyse que l'auto-organisation est induite avec l'élimination progressive du

solvant organique commun. Il est nécessaire que le solvant organique commun aux deux blocs du copolymère soit miscible avec le solvant sélectif que l'on souhaite utiliser.

Les caractéristiques des nanoparticules obtenues peuvent dépendre fortement des conditions de mise en solution utilisées. 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 du solvant sélectif et la concentration initiale en polymère.

Dans le cas des copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C), la dissolution directe s'est avérée impossible, aussi bien dans des solvants organiques sélectifs du bloc PVME (éthanol et méthanol), que dans l'eau, elle-même sélective du bloc PVME. Le co-solvant que nous avons choisi d'utiliser est le tétrahydrofurane (THF), bon solvant des deux blocs (PS et PVME). Le copolymère est dissous dans le THF pendant quelques heures sous agitation, puis le solvant sélectif (MeOH, EtOH ou H_2O) est ensuite ajouté goutte à goutte jusqu'à obtention de la concentration désirée. Nous verrons ultérieurement que la préparation des solutions dans l'eau est encore plus complexe, en raison de l'existence de la LCST du bloc PVME : des conditions de température doivent être respectées pour permettre le passage en solution et un éventuel auto-assemblage.

Nous avons aussi effectué des tests d'auto-assemblage des copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans des solvants sélectifs du bloc PS. Les solvants choisis sont le DMF, l'acétone et le cyclohexane. Aucun n'a conduit à la formation de nano-objets de morphologies particulières. La sélectivité de ces solvants vis-à-vis du PS par rapport au PVME ne s'est pas révélée suffisante et nous avons observé seulement des chaînes libres en solution. C'est pourquoi l'ensemble des travaux présentés concernent des solutions de copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans des solvants sélectifs du bloc PVME, en particulier les alcools et l'eau.

II. 2. 2. Auto-assemblages en solution dans des alcools : étude par DLS à température ambiante

Le méthanol et l'éthanol sont deux solvants sélectifs du bloc PVME. Comme dans le cas des copolymères PS-*b*-PI (L) et (C) en solution dans les différents solvants choisis, une étude en concentration a été menée sur les solutions de copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans MeOH et EtOH. Les concentrations étudiées sont comprises entre 0,1 et 10 $g.L^{-1}$. Comme dans le cas des solutions de copolymères PS-*b*-PI (L) et (C), la grande majorité des études a été menée en utilisant la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Des explorations complémentaires ont été réalisées par AFM et cryo-MET.

Comme nous l'avons précisé précédemment, le copolymère est préalablement dissous dans le THF, puis le solvant sélectif du bloc PVME (EtOH ou MeOH) est ajouté goutte à goutte. L'ajout se poursuit jusqu'à ce que le volume de solution nécessaire à l'obtention de la concentration visée soit atteint. Ces deux étapes sont réalisées à température ambiante. La solution finale est alors composée au maximum de 10 % de THF, et de plus de 90 % du solvant sélectif. Chaque solution est étudiée en DLS, dans un premier temps à 25 °C, de manière analogue à celle présentée dans le cas des solutions de copolymères PS-*b*-PI. Avant de décrire l'auto-assemblage en solution dans le méthanol ou l'éthanol, il est nécessaire de vérifier certains points.

II. 2. 2. a. Essais préliminaires dans le THF et dans les mélanges MeOH/THF

Après avoir contrôlé que le copolymère PS-*b*-PVME se présente bien sous la forme de chaînes libres dans le THF, nous avons vérifié l'influence du THF sur le rayon hydrodynamique et les morphologies des auto-assemblages. En effet, les solutions peuvent comporter jusqu'à 10 % de THF, il est donc primordial de vérifier si la présence de ce dernier a une influence sur la morphologie des nanoparticules en solution. Pour ce faire, une solution de copolymère PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (ϕ_{PS} = 0,40) (L) à 1 $g.L^{-1}$, préparée dans un mélange contenant 10 % de THF et 90 % d'EtOH, a été dialysée contre de l'éthanol seul, en le renouvelant régulièrement. La solution dialysée est alors analysée en DLS et le rayon hydrodynamique des nanoparticules obtenues est ensuite comparé à celui mesuré dans la solution contenant 10 % de THF.

La Figure 98 présente les fonctions d'auto-corrélation et les distributions en taille (CONTIN) obtenues pour des solutions de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (ϕ_{PS} = 0,44) (L) et de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (ϕ_{PS} = 0,65) (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans le THF pur. Dans les deux cas, l'intensité diffusée est faible, quasiment égale à celle diffusée par du THF seul. Cette première observation permet déjà de déduire l'absence de morphologies de type micellaire, dans le THF.

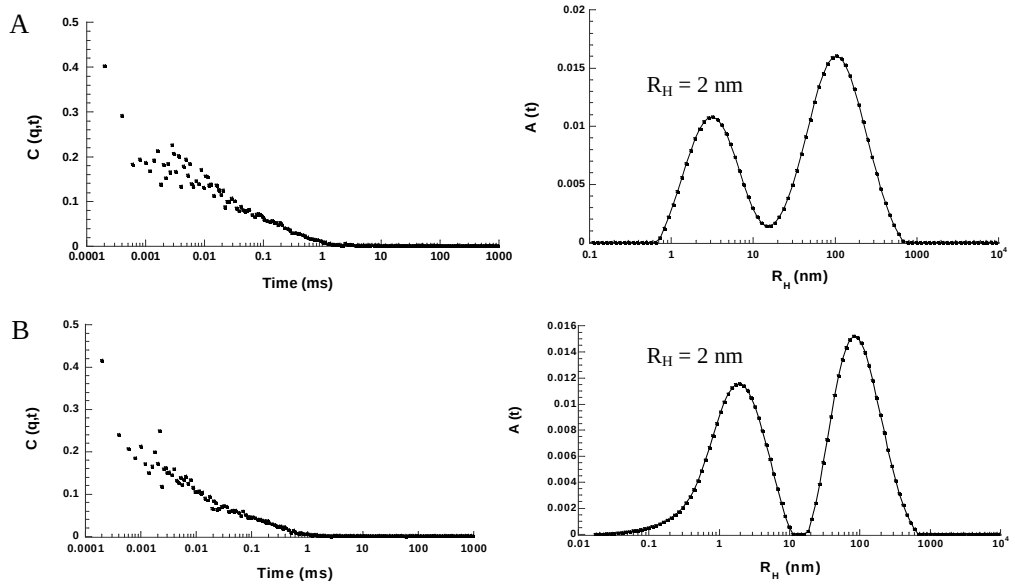


Figure 98 : Fonctions d'auto-corrélation et distributions en taille (CONTIN) à un angle de 90° pour deux solutions à 1 g.L^{-1} dans le THF de A : PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) et B : PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L).

On observe des chaînes libres mais aussi des agrégats de chaînes libres, de taille importante. La très faible intensité diffusée mesurée (à peine supérieure au THF) indique que les chaînes libres sont très majoritaires dans le solution. La formation d'agrégats de chaînes libres dans le THF pourrait expliquer la présence d'agrégats dans les solutions en solvants sélectifs du bloc PVME, comme nous le verrons par la suite.

La Figure 99 présente la distribution en taille (CONTIN) de la solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 g.L^{-1}, préparée dans un mélange contenant 10 % de THF et 90 % d'éthanol, et celle de cette même solution après une semaine de dialyse contre de l'éthanol.

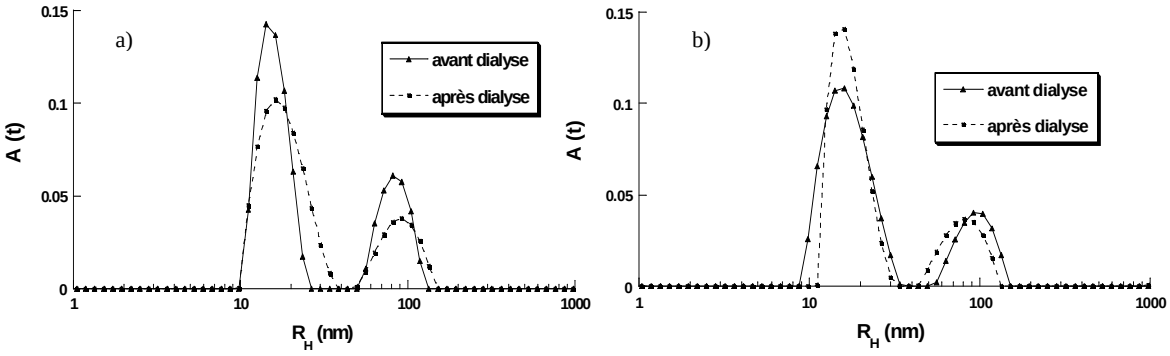


Figure 99 : Distributions en taille (CONTIN) du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans EtOH avant (présence de THF) et après dialyse contre EtOH : a) angle de diffusion 90° et b) angle 130°.

Il apparaît que le THF n'a pas d'influence sur le R_H des particules formées à partir du copolymère PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans cette solution. C'est pourquoi, par la suite, nous préciserons seulement le solvant sélectif (éthanol ou méthanol) pour les différentes solutions, sans mentionner la présence de THF. Toutes les solutions en contiennent, à des concentrations allant de l'état de traces (cas des solutions après dialyse ou à 0,1 $g.L^{-1}$ obtenues par dilution de solutions mères à 1 $g.L^{-1}$) jusqu'à 10 % (en volume).

II. 2. 2. b. Solutions dans les alcools

Pour toutes les solutions de PS-*b*-PVME (L) et (C) dans l'éthanol ou le méthanol étudiées, l'équilibre thermodynamique est obtenu rapidement comme le montre la Figure 100 et les nanoparticules présentes en solution demeurent très stables dans le temps. En effet, la distribution en taille (CONTIN) est la même pour une solution « fraîchement » préparée (mesure effectuée 1h après la préparation) que pour cette même solution plusieurs mois après. C'est le cas par exemple des solutions de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) et de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans MeOH (Figure 100). Seul varie le R_H du mode de relaxation lent, correspondant très vraisemblablement à des agrégats.

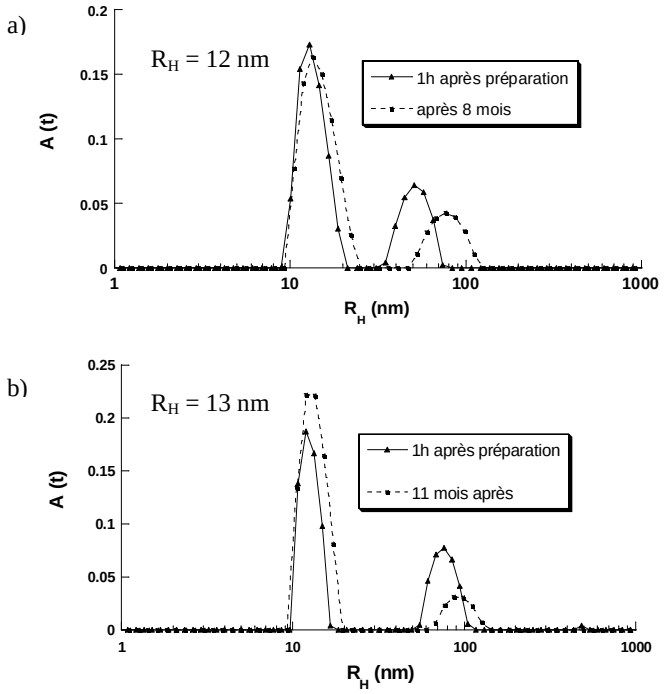


Figure 100 : Évolution des distributions en taille (CONTIN) pour des solutions à 1 $g.L^{-1}$ dans MeOH de a) PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) et b) PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) angle de diffusion 90°.

α- Effet de la concentration

Afin de déterminer l'influence de la concentration sur le R_H et la morphologie des nanoparticules dans l'éthanol et le méthanol, les copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) ont été étudiées dans une gamme de concentrations de 1 à 10 $g.L^{-1}$.

La Figure 101 présente les distributions en taille (CONTIN) et la variation de la fréquence de relaxation Γ en fonction de q^2, pour différentes concentrations en PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) (ϕ_{PS} = 0,56) dans l'éthanol. Nous observons des micelles sphériques dont le R_H est indépendant de la concentration et a une valeur de 20 nm.

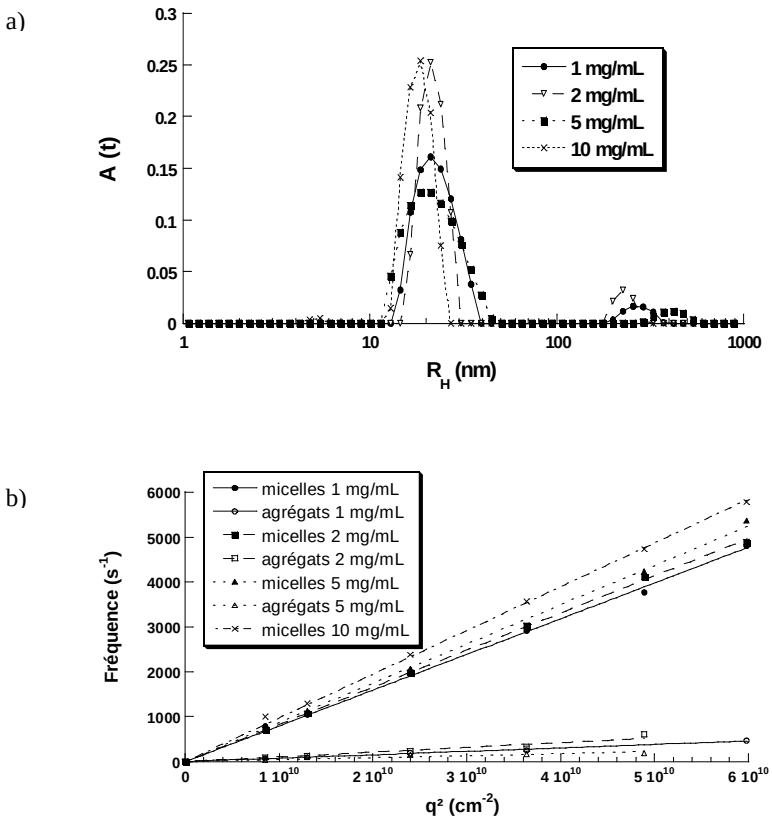


Figure 101 : a) Distributions en taille (CONTIN) angle 90° et b) Γ = f(q^2) en fonction de la concentration en PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) dans EtOH.

Dans le cas du PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C) dans le méthanol (Figure 102), on a deux distributions en taille, correspondants à des micelles sphériques (mode rapide) et à des agrégats (mode lent). À certains angles de diffusion, l'analyse CONTIN ne peut pas séparer les distributions correspondant à ces deux modes d'où le profil des distributions en taille représenté en Figure 102a. Néanmoins, on constate que le R_H des micelles sphériques de PS_{110}-

b-PVME$_{140}$ (C) dans le méthanol est bien indépendant de la concentration et a une valeur de 16 nm, inférieure à celle de son précurseur linéaire.

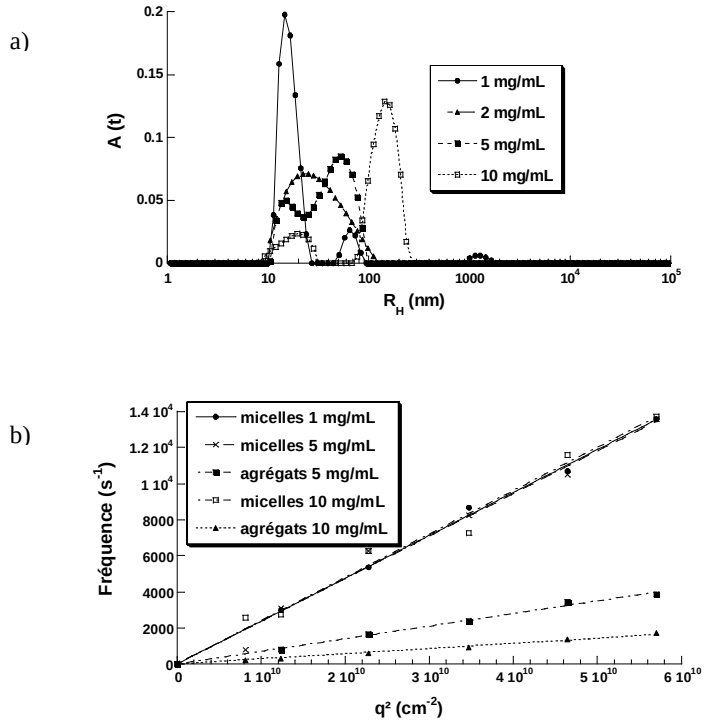


Figure 102 : a) Distributions en taille (CONTIN) angle 90° et b) Γ = f(q²) en fonction de la concentration en PS$_{110}$-*b*-PVME$_{140}$ (C) dans MeOH.

β- Influence de la composition et de la longueur des blocs

La Figure 103 présente les distributions en taille des micelles sphériques formées à partir de plusieurs PS-*b*-PVME (L) (Figure 103a) ou (C) (Figure 103b), de compositions différentes, dans le cas de solutions à 1 g.L^{-1} dans EtOH ou MeOH (angle d'illustration 90°). Ces micelles sont constituées d'un cœur PS et d'une couronne PVME.

Dans l'éthanol, les copolymères PS$_{56}$-*b*-PVME$_{126}$ (ϕ_{PS} = 0,44) et PS$_{59}$-*b*-PVME$_{157}$ (ϕ_{PS} = 0,40) (L) forment des micelles sphériques de même R$_H$, égal à 14 nm environ. Cela tient au fait que ces deux copolymères ont un bloc PS de même longueur, qui constitue le cœur des micelles sphériques formées dans l'éthanol. Or la dimension du cœur détermine en grande partie celle de la micelle.

Si l'on augmente la taille du cœur PS, en conservant une couronne PVME du même ordre de longueur, comme c'est le cas avec le PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (ϕ_{PS} = 0,56) (L), on constate que le R_H des micelles augmente et devient égal à 20 nm.

Les micelles de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (ϕ_{PS} = 0,65) (L) sont plus polydisperses et leur R_H est supérieur à celui mesuré pour les autres compositions (environ 40 nm).

Les mêmes observations peuvent être faites pour les copolymères cycliques (Figure 103b). Les micelles sphériques de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ et PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) ont même R_H (9 nm) alors que celles du PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C) ont un R_H supérieur (R_H = 16 nm).

Les micelles des copolymères cycliques ont des rayons hydrodynamiques inférieurs à ceux des précurseurs linéaires.

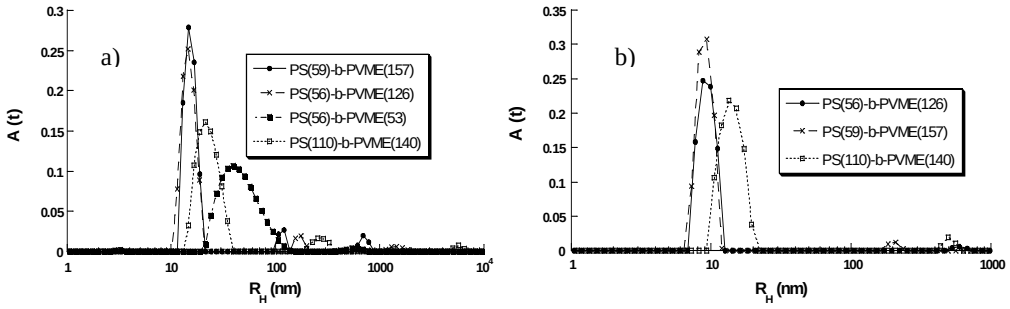


Figure 103 : a) Distributions en taille (CONTIN) angle 90° en fonction de la composition des copolymères a) PS-*b*-PVME (L) à 1 g.L^{-1} dans EtOH et b) PS-*b*-PVME (C) à 10 g.L^{-1} dans MeOH.

γ- <u>Cas des PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) et (C)</u>

Le comportement des PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) et (C) est particulier et mérite que l'on s'y attarde.

Après dissolution dans le THF, le PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) précipite au cours de l'ajout de MeOH. Il en va de même pour le PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (C) qui précipité lors de l'ajout de méthanol et d'éthanol.

Aucune autre méthode de dissolution (solubilisation directe puis chauffage de la solution, méthode des co-solvants puis chauffage à 50 °C) n'a fonctionné. L'étude du copolymère PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (C) en solution n'a donc pas été possible. Celle de son précurseur linéaire n'est elle possible que dans l'éthanol.

La proportion de PS, dans un tel copolymère PS-*b*-PVME (ϕ_{PS} = 0,65), est vraisemblablement trop importante pour permettre la dissolution dans un solvant sélectif du

bloc PVME, même par la méthode des co-solvants, excepté pour le PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) dans l'éthanol. Il y a donc une différence de solubilité entre le précurseur linéaire et son homologue cyclique, à cette composition ((ϕ_{PS} = 0,65).

Dans l'éthanol, le PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) forme des nanoparticules de R_H plus important que ceux mesurés pour toutes les autres compositions dans ce solvant. Les distributions en taille sont aussi plus larges (Figure 104). On peut supposer que l'on observe des agrégats de micelles sphériques, ce qui expliquerait la polydispersité des objets observés. La taille réelle des micelles est certainement inférieure à celle mesurée, et devrait être équivalente aux valeurs de R_H mesurées pour les PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ et PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L), qui ont un bloc PS de même longueur. Les essais en température présentés ultérieurement viendront confirmer cette hypothèse.

La Figure 104b montre que la fréquence de relaxation varie en q^2. Le R_H moyen correspondant est indépendant de la concentration. La polydispersité des nanoparticules de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) à 10 $g.L^{-1}$ dans l'éthanol est plus importante que pour les autres concentrations : deux distributions en taille sont observables, incomplètement séparées.

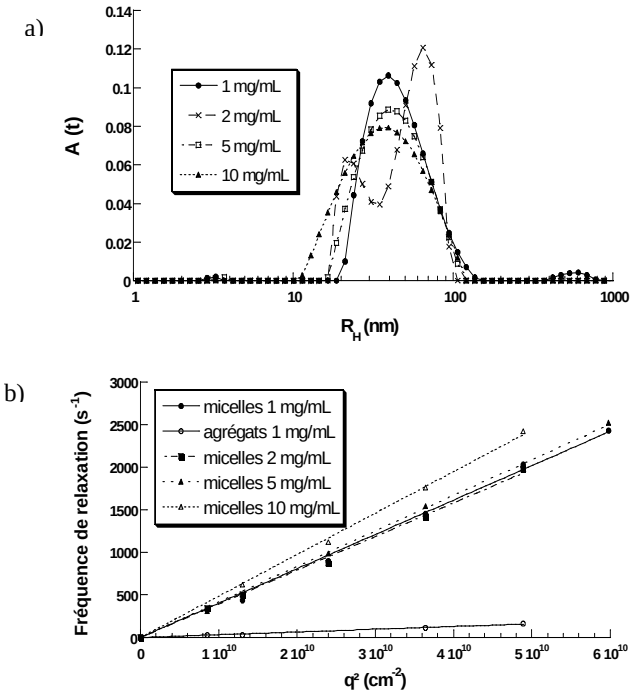


Figure 104 : a) Distributions en taille (CONTIN) angle 90° et b) $\Gamma = f(q^2)$ en fonction de la concentration en PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) dans EtOH.

Le tableau 20 résume les valeurs des rayons hydrodynamiques, mesurées pour les différentes solutions.

Tableau 20 : Valeurs des R_H mesurées pour les copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) en solution dans MeOH ou EtOH.

Copolymère	Solvant	Concentration ($g.L^{-1}$)	R_H (nm)
PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L)	MeOH	1 à 20	17
(ϕ_{PS} = 0,58)	EtOH	1 à 10	20
PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C)	MeOH	1 à 10	16
(ϕ_{PS} = 0,58)	EtOH	1 à 10	16
PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L)	MeOH	1 à 10	13
(ϕ_{PS} = 0,44)	EtOH	1 à 10	14
PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (C)	MeOH	1 à 10	9
(ϕ_{PS} = 0,44)	EtOH	1 à 10	9
PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L)	MeOH	1 à 10	12
(ϕ_{PS} = 0,40)	EtOH	1 à 10	13
PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L)	EtOH après dialyse	1	14
PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C)	MeOH	1 à 10	8
(ϕ_{PS} = 0,40)	EtOH	1 à 10	9
PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L)	EtOH	1	44
(ϕ_{PS} = 0,65)		2	45
		5	43
		10	37
	MeOH	1	précipitation
PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (C)	MeOH	1	précipitation
(ϕ_{PS} = 0,65)	EtOH	1	

On peut conclure de cette étude qu'en solution dans un solvant organique sélectif du bloc PVME, méthanol ou éthanol, les copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) forment des micelles sphériques stables dans le temps et dont la taille est indépendante de la concentration des solutions. Les R_H observés sont généralement faibles (inférieurs à 20 nm) excepté le cas du PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) dans EtOH. Les micelles sphériques de copolymères PS-*b*-PVME (C) ont systématiquement un rayon hydrodynamique inférieur à celui de leurs précurseurs linéaires.

II. 2. 3. Étude par microscopie des auto-assemblages en solution dans des alcools : AFM

Certaines des solutions de copolymères ont été analysées par microscopie, principalement l'AFM, afin d'obtenir des images des nanoparticules formées en solution, et ainsi confirmer les données recueillies en DLS. Les solutions examinées par AFM ont été rediluées ce qui signifie que le THF n'est plus présent qu'à l'état de traces. Le dépôt sur mica de la solution diluée est réalisé par « *spin-coating* », qui permet une évaporation rapide du solvant.

II. 2. 3. a. PS$_{56}$-*b*-PVME$_{126}$ (L) dans le méthanol

La Figure 98 présente l'image AFM obtenue pour une solution de PS$_{56}$-*b*-PVME$_{126}$ (L) dans le méthanol. Sur cette image, on voit une grande concentration de micelles sphériques monodisperses, ce qui vient confirmer les résultats obtenus en DLS. On mesure un rayon moyen de 25 nm. La taille des objets observés par AFM est supérieure à celle déterminée en DLS. Cela peut s'expliquer par le fait que l'un des blocs du copolymère (le PVME) a une affinité particulière avec le substrat (mica) sur lequel il s'étale. Les objets apparaissent légèrement « écrasés », ce qui augmente leur rayon apparent. Sur l'image AFM topographique (Figure 105B), le cœur de PS apparaît en clair et la partie sombre autour représente le PVME. Nous pouvons constater que les cœurs de PS se trouvent dans une matrice plus sombre et à distance régulière les uns des autres, révélant la présence de la couronne de PVME.

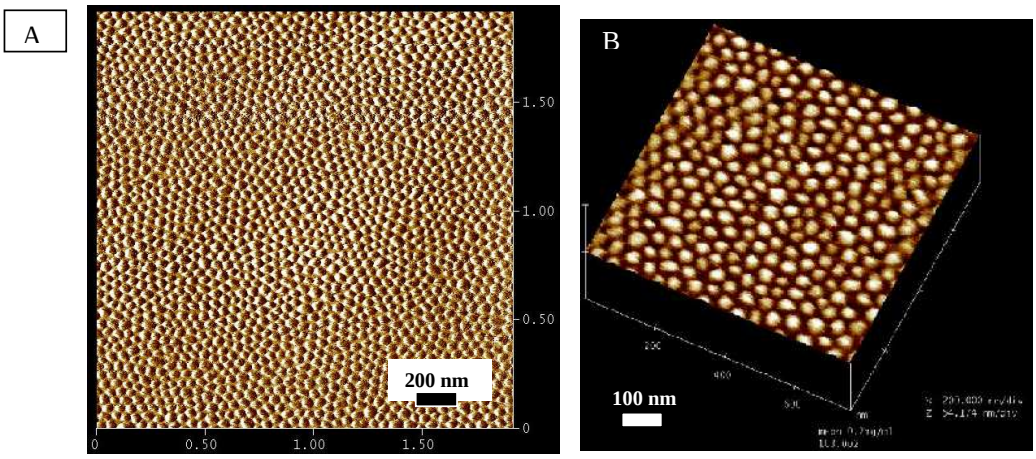


Figure 105 : Images AFM topographiques sur mica (échantillon 2 µm x 2 µm) d'une solution de PS$_{56}$-PVME$_{126}$ (L) diluée à 0,2 g.L^{-1} dans MeOH.

II. 2. 3. b. PS$_{110}$-*b*-PVME$_{140}$ (L) et (C) dans le méthanol

Les images AFM de solutions de PS$_{110}$-*b*-PVME$_{140}$ (L) (Figure 106) montrent également des micelles sphériques, dont le cœur est constitué par le bloc PS (en clair) et la couronne par le bloc PVME. Nous remarquons que les micelles n'apparaissent pas en contact les unes avec les autres suggérant une répulsion stérique. Ceci nous laisse penser que nous ne voyons que le cœur PS (en clair). L'analyse de la section confirme la morphologie des nanoparticules et le rayon mesuré en DLS, environ 22 nm, valeur légèrement supérieure à celle obtenue en DLS pour les raisons évoquées précédemment.

On peut également remarquer quelques objets plus longs qui correspondent à la coalescence de 2 ou 3 micelles sphériques, qui pourraient correspondre à des agrégats de micelles.

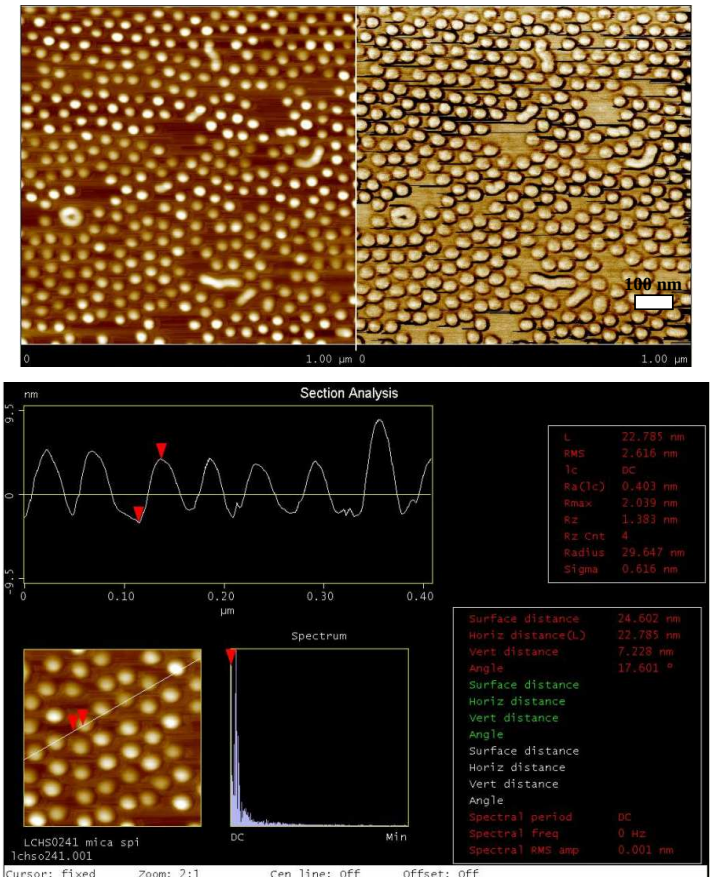


Figure 106 : a) Images AFM sur mica (topographique à gauche, en phase à droite) des micelles de PS$_{110}$-PVME$_{140}$ (L) à b)0,33 g.L^{-1} dans MeOH et analyse de la section des micelles.

Ce phénomène de pseudo-agrégation est exacerbé dans le cas du PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C) dans MeOH (Figures 107 et 108). Cela peut être dû à la méthode de préparation de ces échantillons sur mica : lors d'une évaporation trop rapide du méthanol par *spin-coating*, il se peut que les micelles s'agrègent entre elles. On peut toutefois distinguer à plus fort grossissement les micelles sphériques.

On voit une fois encore les cœurs PS en clair et la couronne PVME sombre autour. Les mesures indiquent un rayon moyen (1/2 distance entre le centre de 2 cœurs) de 16 nm, valeur en parfait accord avec le R_H déterminé en DLS.

On peut en conclure que les micelles sphériques formées à partir du PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) et (C) sont monodisperses et plus petites dans le cas du copolymère cyclique.

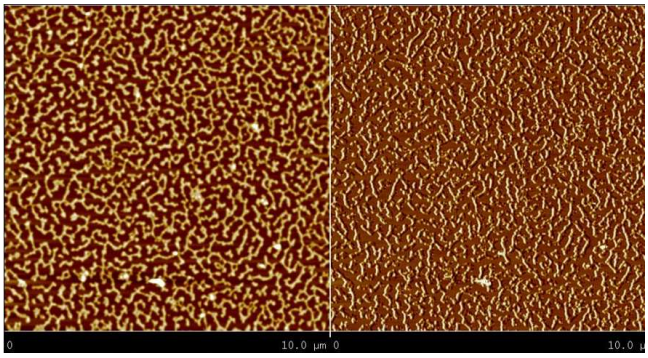


Figure 107 : Image AFM (mica) topographique (à gauche) et en phase (à droite) des micelles de PS_{110}-$PVME_{140}$ (C) diluée à 0,33 g.L^{-1} dans MeOH.

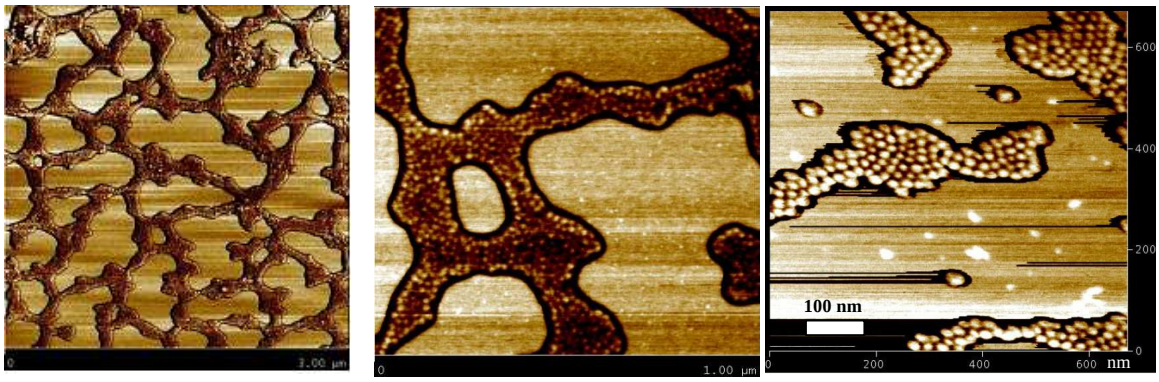


Figure 108 : Agrandissements images AFM (mica) en phase des micelles de PS_{110}-$PVME_{140}$ (C) diluée à 0,33 g.L^{-1} dans MeOH.

Les solutions de PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) et (C) en solution dans le méthanol ont aussi été examinées par cryo-MET (résultats obtenus en collaboration avec Jean-Luc Putaux du CERMAV, Grenoble).

La Figure 109 présente les images cryo-MET obtenues pour les PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) et (C) avec ou sans sublimation du MeOH vitreux.

Dans le cas du PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L), les premières images enregistrées (Figures 109a et 109b) révèlent la présence de micelles cylindriques et de quelques micelles sphériques. Le cœur des micelles cylindriques a un rayon comparable à celui des micelles sphériques. En effet, nous observons les cœurs PS, la couronne PVME étant prise dans la glace de MeOH. La répulsion stérique très nettement visible entre les micelles sphériques de la Figure 109c confirme l'existence de cette couronne. Nous mesurons un rayon du cœur PS de 11 nm environ dans le cas des micelles cylindriques et sphériques, tandis que le rayon total de ces objets peut être évalué à 18 nm, valeur en accord avec les résultats obtenus pour les micelles sphériques grâce aux autres techniques.

La différence majeure mise en évidence par cette technique est la formation de micelles cylindriques n'ont été observées ni en diffusion de la lumière ni par AFM. Afin de vérifier si la présence des cylindres pouvait s'expliquer par un effet de préparation de la grille de MET, nous avons procédé à l'évaporation du solvant puis nous avons redissous le copolymère récupéré par la méthode des co-solvants. L'échantillon a de nouveau été observé par cryo-MET. Nous observons alors seulement les micelles sphériques de 18 nm de rayon (Figure 109c). Ce dernier résultat est en accord avec les résultats de la DLS.

Dans le cas du PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C), quelques micelles sphériques (rayon du cœur : environ 10 nm) sont aussi observées, mais les micelles cylindriques sont majoritaires. Ces cylindres ne sont pas comparables à l'organisation des agrégats de micelles sphériques observée par AFM. En effet, sur les images AFM, les micelles s'agrègent et l'ensemble forme une sorte de réseau, cela étant très certainement dû à un effet de préparation des échantillons. Ceux observés par cryo-MET sont comparables à ceux de l'échantillon du précurseur linéaire. Nous n'avons pas tenté de re-préparer une solution PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C) « fraîche » afin de vérifier l'organisation en micelles sphériques uniquement.

Nous ne sommes donc pas en mesure d'expliquer l'observation des micelles cylindriques. Il est possible qu'un facteur expérimental non déterminé a permis l'organisation en cylindres des PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) et (C) dans le méthanol. Mais nous n'avons pas été en mesure de reproduire les conditions favorisant l'obtention de tels objets cylindriques. Il est possible que l'état d'équilibre corresponde, au bout d'un temps très long, à la formation de

micelles cylindriques et que le facteur indéterminé en a accéléré le processus. Les résultats confirment que sans cet élément extérieur, ces deux systèmes s'auto-assemblent en micelles sphériques de rayons de 17 et 16 nm respectivement pour le PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) et (C).

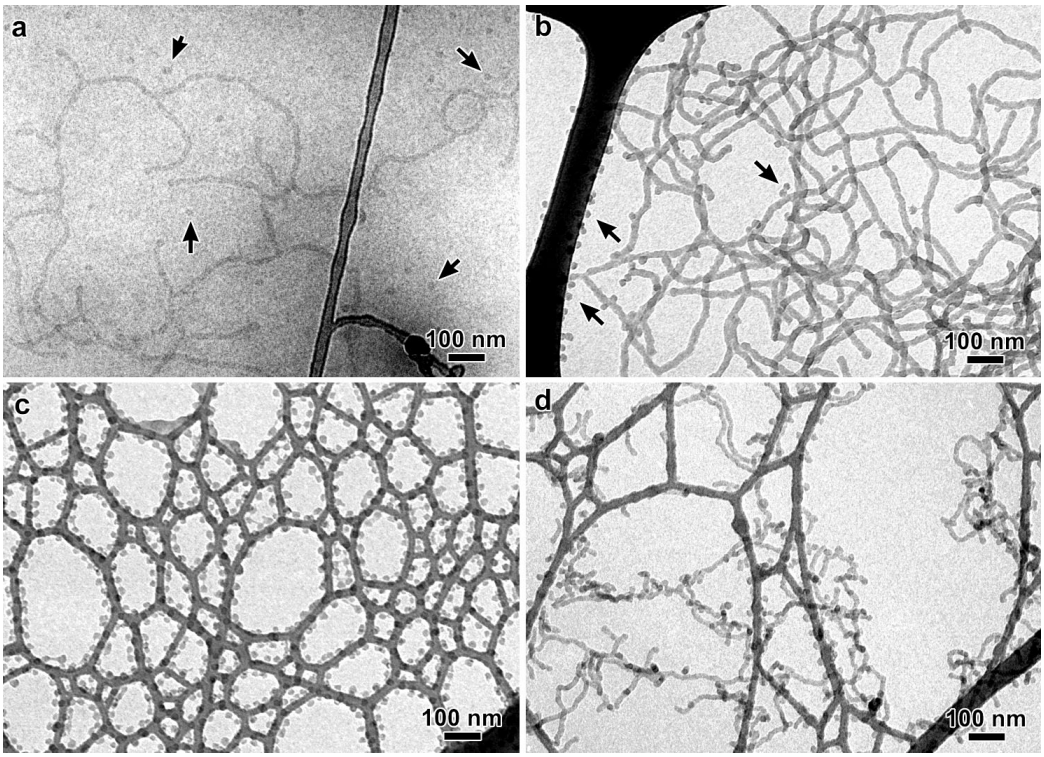


Figure 109 : Micelles des PS_{110}-$PVME_{140}$ (L) et (C) dans MeOH a-c) PS_{110}-$PVME_{140}$ (L) : a) cryo-MET dans le MeOH vitreux ; b) après sublimation du MeOH (les flèches indiquent des micelles sphériques) ; c) après séchage de la suspension et redissolution dans le MeOH (sublimation du MeOH vitreux) ; d) PS_{110}-$PVME_{140}$ (C) (après sublimation du MeOH vitreux).

II. 2. 3. c. PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) dans EtOH

Nous avons aussi obtenu des images AFM des micelles formées à partir du PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) dans l'éthanol (Figure 110). On observe des micelles sphériques monodisperses avec un rayon d'environ 15 nm. Sur les Figures 110B et 110C, en plus des micelles sphériques, nous constatons également la présence de micelles cylindriques qui n'ont pas été observées en DLS. L'image de la Figure 110A et celles des Figures 110B et C (110C est un zoom de la Figure 110B) proviennent de la même solution mais déposée par *spin-coating* sur deux plaques de mica différentes. Il se peut que la vitesse d'évaporation n'ait pas été exactement la même

pour les deux préparations, ce qui expliquerait l'observation des cylindres dans un cas et pas dans l'autre. On peut aussi avoir un effet de surface, le PVME présentant des affinités avec le mica (substrat hydrophile).

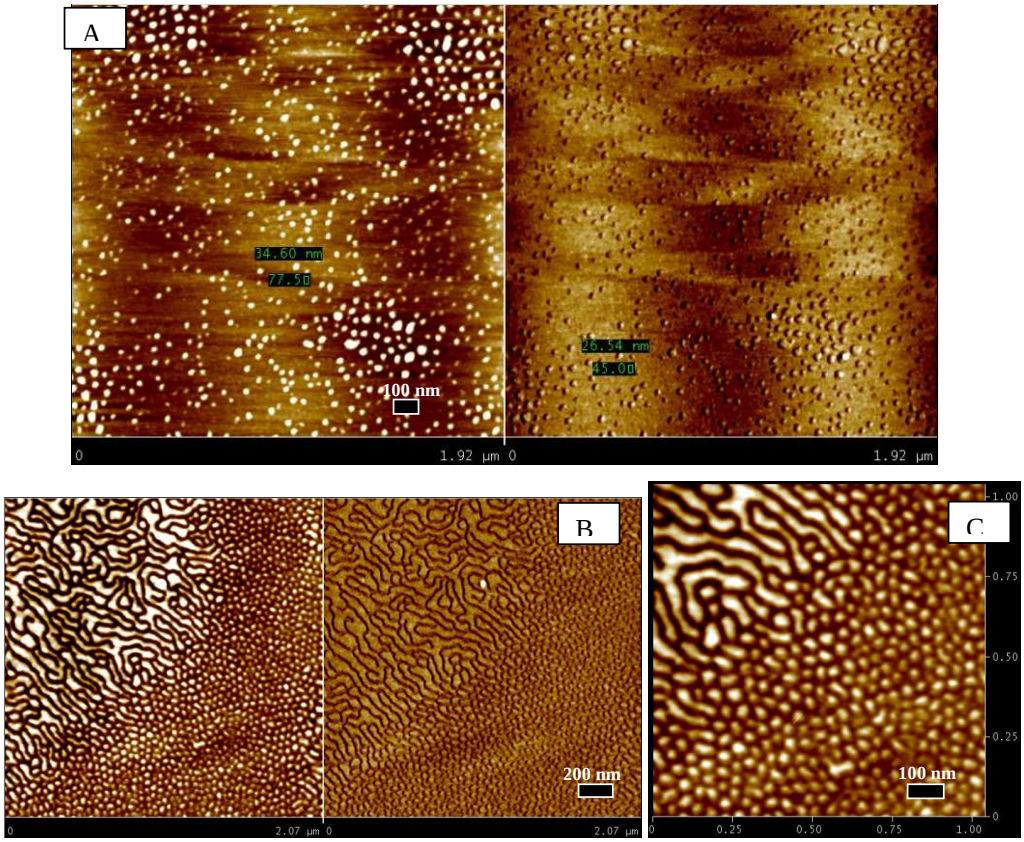


Figure 110 : Images AFM (mica) d'une solution de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) diluée à 0,33 $g.L^{-1}$ dans l'éthanol : A) première préparation (topographique à gauche, phase à droite) ; B) Seconde préparation (topographique à gauche, phase à droite) ; C) Agrandissement image topographique B.

Cette étude montre que la préparation des solutions joue un rôle important sur l'organisation. Cependant, les morphologies sphériques observées sur ces images confirment les résultats obtenus en diffusion dynamique de la lumière : les particules sont monodisperses, les rayons mesurés sont équivalents à ceux de la DLS, les micelles de copolymère cyclique ont un rayon inférieur à celui du précurseur linéaire. De plus, il semble que ces systèmes aient tendance, sous l'action de certains paramètres, à évoluer vers la formation de micelles cylindriques, non reproduites dans les conditions des expériences de DLS. Cette évolution est clairement observée dans l'eau, comme nous allons le présenter plus loin.

II. 2. 4. Effet de température sur les solutions de PS-*b*-PVME (L) et (C) dans EtOH et MeOH

Nous avons examiné l'effet de la température sur les solutions de PS-*b*-PVME (L) ou (C) dans l'éthanol ou le méthanol afin de vérifier un éventuel effet de ce paramètre sur les morphologies obtenues. L'étude a été menée par diffusion dynamique de la lumière. Les températures d'ébullition du méthanol, de l'éthanol et du THF étant respectivement de 65, 78 et 66 °C, les solutions ont été étudiées jusqu'à 60 °C.

L'étude DLS d'une solution de PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans le méthanol chauffée par palier de 25 °C à 60 °C (Figure 111) n'indique aucune modification de la morphologie ni du R_H des micelles sphériques. Le R_H des micelles demeure égal, aux différentes températures, à 18 nm.

De même, l'analyse DLS des solutions de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'EtOH et de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans le MeOH, chauffées jusqu'à 60 °C (Figure 112) ne montre aucun effet de température, la valeur du R_H demeurant constante dans les deux cas.

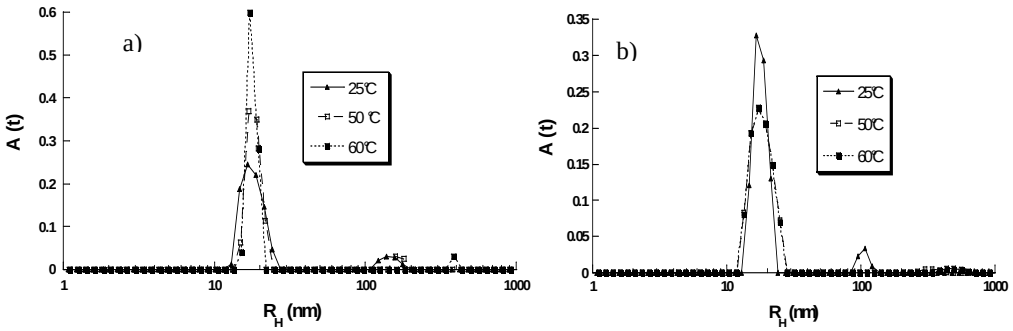


Figure 111 : Distributions en taille (CONTIN) en fonction de la température pour le PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans MeOH a) angle 90° et b) angle de diffusion 130°.

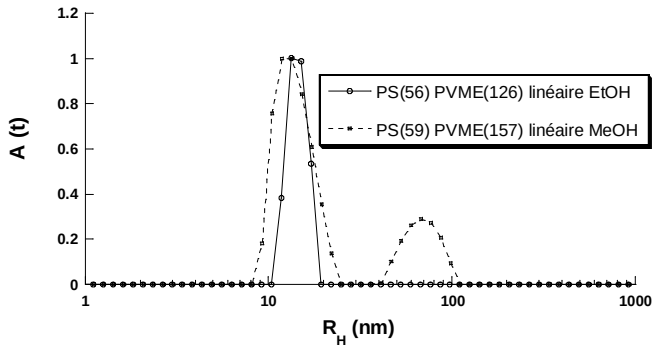


Figure 112 : Distributions en taille (CONTIN) à 60 °C, angle 90° : PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans EtOH et PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans MeOH.

Contrairement aux systèmes précédents, dans le cas d'une solution de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans l'éthanol, un effet de la température sur la taille des micelles est observé (Figure 113).

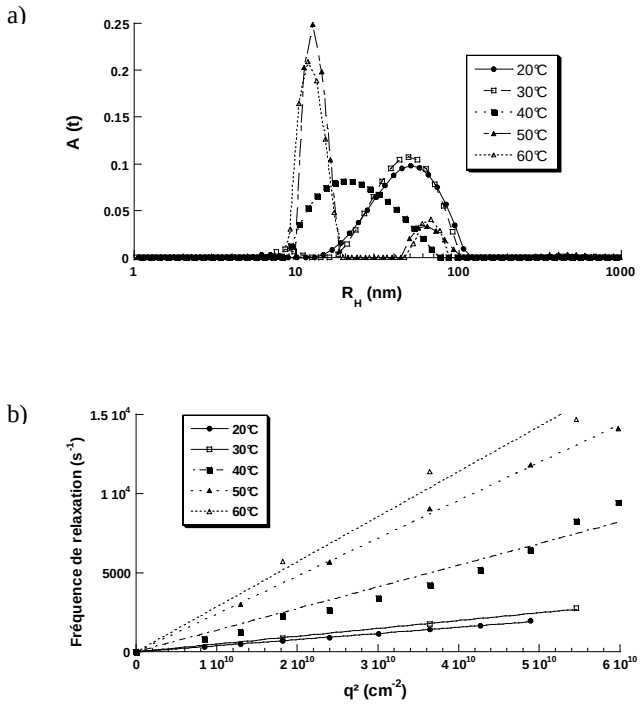


Figure 113 : a) Distributions en taille (CONTIN) et b) de $\Gamma = f(q^2)$ pour le PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans EtOH, en fonction de la température.

On constate que le R_H des micelles diminue lorsque la température augmente. À 20 et 30 °C, les micelles polydisperses ont le même R_H qui a pour valeur 45 nm.

À 40 °C, la distribution en taille s'élargit et on observe un déplacement de la distribution des R_H vers des valeurs inférieures, centrées autour de 20 nm.

La distribution en taille devient plus étroite à 50 et 60 °C, températures pour lesquelles les micelles ont un R_H de 15 nm. Cette valeur rejoint celles des R_H mesurés pour les autres compositions de copolymères PS-*b*-PVME (L) dans l'éthanol, ainsi que les mesures faites par AFM (Figure 110A). Ceci nous conduit à privilégier l'hypothèse selon laquelle on a, à température ambiante, des agrégats de micelles. L'augmentation de température a pour effet de casser ces agrégats laissant réapparaître les micelles sphériques. L'intensité diffusée diminue régulièrement lorsque la température augmente, à mesure que les agrégats se cassent, pour ne plus avoir enfin que des micelles sphériques individuelles (Figure 114).

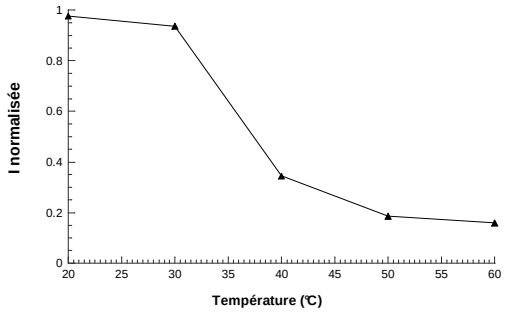


Figure 114 : Évolution de l'intensité diffusée (normalisée) en fonction de la température pour le PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans EtOH.

On peut donc conclure de ces études que la température n'a pas d'effet sur la morphologie des nanoparticules formées à partir de copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans le méthanol ou l'éthanol. Elle permet toutefois lorsque ceux-ci sont présents, de casser les agrégats de micelles, comme observé dans une solution de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans l'éthanol.

Nous avons ensuite tenté d'étudier les différents copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans l'eau, autre solvant sélectif du bloc PVME. Comme nous l'avons énoncé précédemment, le PVME possède une LCST (Lower Critical Solution Temperature) en solution dans l'eau.

II. 3. Solutions aqueuses de copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C)

En raison du comportement à LCST du bloc PVME et du choix du polystyrène comme second bloc dans les copolymères, l'auto-assemblage des copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans l'eau est très difficile. En effet, il faut au préalable parvenir à solubiliser les copolymères en phase aqueuse. Nous allons d'abord décrire les diverses méthodes de solubilisation que nous avons testées.

II. 3. 1. Essais de solubilisation dans l'eau

α- Méthode des co-solvants

Plusieurs voies de solubilisation dans l'eau des copolymères PS-*b*-PVME ont été explorées. La première méthode consiste en des essais de solubilisation directe, en contrôlant la température de l'eau pour que celle-ci ne dépasse pas 20 °C. Ces essais se sont avérés infructueux et nous avons alors essayé la dissolution directe à froid, dans de l'eau à quelques degrés seulement. Là encore, la méthode s'est avérée inefficace. Ces résultats étaient relativement prévisibles puisque lors de la solubilisation de ces copolymères dans le méthanol ou l'éthanol, l'utilisation d'un co-solvant était indispensable.

La méthode des co-solvants a été ensuite utilisée. Les copolymères ont été préalablement dissous dans du THF. Les premiers essais ont visé à préparer, à 25 °C, des solutions contenant au maximum 10 % (volumique) de THF, afin de reproduire les conditions des solutions dans les alcools. Dans ces conditions, l'ajout d'eau a entraîné la précipitation des copolymères.

β- Étude par turbidité

Pour étudier l'effet de l'ajout d'eau sur une solution de copolymère PS-*b*-PVME (L) ou (C) dans le THF, nous avons effectué des mesures de turbidité. Ces expériences ont été réalisées au cours d'un séjour de deux mois dans l'équipe du professeur Eisenberg (Université McGill, Montréal). Le principe consiste à dissoudre un copolymère PS-*b*-PVME (L) ou (C) dans du THF, à une concentration de 1 $g.L^{-1}$ par exemple, et à suivre à 25 °C les variations de l'absorbance, en fonction de la quantité d'eau ajoutée (typiquement 10 µL par ajout). Lorsque la quantité d'eau finale ajoutée dépasse 50 % en volume, on observe un début de précipitation du copolymère. Des mesures identiques ont été réalisées par ajout de méthanol et d'un mélange iso volumique eau/méthanol. Deux autres bons solvants des blocs PS et PVME ont aussi été

examinés, en remplacement du THF. Il s'agit du DMF et du dioxane. Enfin, l'influence de la concentration initiale de copolymère dans le THF a aussi été étudiée.

Pour les faibles volumes d'eau ajoutés, la solution demeure limpide. On a des chaînes libres en solution et les valeurs de l'absorbance sont faibles. Pour des pourcentages volumiques d'eau ajoutés compris entre 20 et 32 % selon les compositions en copolymère, la solution devient turbide et la valeur de l'absorbance augmente. Selon les systèmes, celle-ci augmente jusqu'à une certaine valeur pour soit atteindre un plateau, soit diminuer à nouveau.

La Figure 115 montre alors un exemple de résultats obtenus pour des solutions de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) et (C) initialement à 1 $g.L^{-1}$ auxquelles de l'eau a été ajoutée. La turbidité apparaît généralement pour un volume d'eau ajouté inférieur pour les copolymères linéaires par rapport à leurs homologues cycliques.

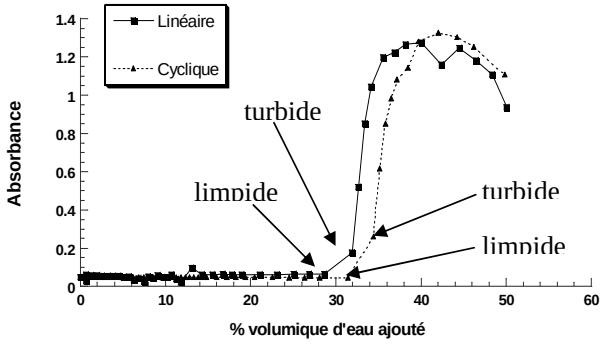


Figure 115 : Évolution de l'absorbance en fonction du pourcentage volumique d'eau ajouté à des solutions de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) et (C) initialement à 1 $g.L^{-1}$ dans le THF.

Lorsque du méthanol est ajouté à une solution de copolymère dissous dans le THF, la valeur de l'absorbance est indépendante de la quantité de méthanol ajoutée. Or nous avons vu précédemment que dans le méthanol, les différents copolymères PS-*b*-PVME forment des micelles de R_H inférieur à 20 nm quelles que soient les fractions volumiques en PS ou l'architecture des chaînes copolymères. Ces micelles sont formées à partir de solutions très concentrées dans de faibles quantités de THF afin d'avoir un pourcentage volumique final en THF d'au maximum 10 %. Ces derniers résultats montrent qu'il n'y a pas formation de micelles par ajout de méthanol si l'on part d'une solution diluée. On a des chaînes libres en solution ce qui explique que la valeur de l'absorbance demeure constante. Nous avons analysé cette solution en DLS et confirmé la présence, en solution, de chaînes libres et d'agrégats de chaînes libres.

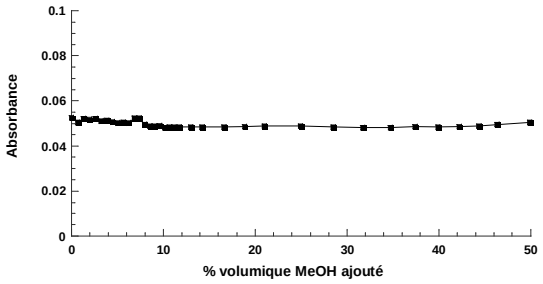


Figure 116 : Évolution de l'absorbance en fonction du pourcentage volumique de MeOH ajouté à des solutions de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) initialement à 1 g.L^{-1} dans le THF.

L'ajout d'un mélange iso volumique eau/méthanol a le même effet que l'ajout d'eau, mais la turbidité apparaît pour un volume ajouté supérieur à celui observé dans le cas d'ajout de l'eau seule.

L'ajout d'eau à une solution de copolymère dissous dans le dioxane ou le DMF ne conduit pas à l'apparition d'une turbidité. La solution reste limpide, cependant, à partir d'un certain volume d'eau ajouté, une précipitation du copolymère est observée, indiquant que dans ce cas il n'y a pas de phase intermédiaire comme pour le THF.

Ces mesures de turbidité ont été couplées à des mesures par diffusion de lumière. La difficulté est que les solutions turbides conduisent à une diffusion multiple qui ne permet pas de déterminer réellement le R_H des particules en solution. Les rayons moyens mesurés pour les solutions turbides THF/eau sont très importants, de l'ordre de quelques centaines de nm, voire plus et il est difficile d'en déduire les morphologies des objets formés. De plus, certaines solutions ne sont pas stables dans le temps et une précipitation est observée au bout de quelques jours. On peut donc conclure que cette approche (addition d'eau à 25 °C aux solutions diluées de copolymère dans le THF) n'est pas la méthode adéquate de solubilisation des copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C) dans l'eau.

D'autres méthodes de solubilisation ont été examinées : des micelles ont été préparées dans du méthanol en utilisant le THF comme co-solvant. Puis le méthanol a été dialysé contre de l'eau, soit directement, soit par gradient de concentration (mélanges eau/méthanol de plus en plus riches en eau). Là encore, les essais n'ont pas abouti.

II. 3. 2. Solubilisation par la méthode des co-solvants dans l'eau à 5 °C : Étude par DLS

Une méthode a finalement permis la solubilisation dans l'eau des copolymères PS-*b*-PVME de faible fraction volumique en PS. Celle-ci consiste à solubiliser les copolymères dans du THF puis ces solutions (très concentrées) sont refroidies vers 5 °C. De l'eau froide est ensuite ajoutée goutte à goutte, jusqu'à obtention de la concentration visée. Pendant toute cette étape, la solution est maintenue à basse température (≈ 5 °C). Dans le cas des copolymères PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (ϕ_{PS} = 0,56) et PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (ϕ_{PS} = 0,65) (L) et (C), la fraction volumique en polystyrène est trop élevée et le copolymère précipite lors de l'ajout d'eau. Ces deux compositions n'ont donc pas été étudiées dans l'eau.

Dans le cas des copolymères PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (ϕ_{PS} = 0,40) et PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (ϕ_{PS} = 0,44) (L) et (C), aucune précipitation n'a été observée. Les solutions, plus ou moins turbides, sont conservées à basse température, pour être analysées, par la suite, en DLS à une température de 5 °C. L'effet de température sur de tels systèmes a par la suite été étudié.

Il était important de vérifier d'abord la reproductibilité d'une telle méthode de préparation, mais aussi la stabilité des auto-assemblages formés. Des solutions de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) et (C) à 1 et 5 $g.L^{-1}$ dans l'eau froide (avec 10 % volumique de THF) ont pu être préparées de manière reproductible, et les nanoparticules auto-assemblées obtenues se sont révélées stables dans le temps (Figure 117), indiquant que l'équilibre thermodynamique est atteint immédiatement. Dans le cas du PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) et (C), les solutions à 1 $g.L^{-1}$ dans l'eau (avec 10 % volumique de THF) sont trop turbides pour être analysées en DLS. Il a donc fallu les diluer et étudier des solutions de concentration 0,25 $g.L^{-1}$ (Figure 118), contenant alors 2,5 % en volume de THF.

Les distributions en taille (CONTIN) de solutions à 1 (solutions 1 et 2) et 5 $g.L^{-1}$ (solution 3) sont présentées Figure 117a. Non seulement la méthode de préparation est reproductible, mais pour cette composition et cette architecture, la concentration paraît avoir peu d'influence sur la morphologie et la taille des nanoparticules en solution. En raison de la polydispersité observée (distributions larges notamment pour la solution à 5 $g.L^{-1}$), la DLS seule ne permet pas de conclure précisément sur ce point. Les distributions en taille sont centrées sur la même valeur de R_H. On remarque aussi que la distribution en taille de la solution 3 englobe les trois distributions différentiables dans le cas de la solution 1.

En raison de la polydispersité des nanoparticules étudiées, il est assez délicat de déterminer précisément leur R_H, de même que leur morphologie. Nous ne pouvons mesurer qu'un R_H moyen. Nous constatons tout de même que les fréquences de relaxation Γ varient en q^2, sauf dans le cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C), ce qui peut s'expliquer par une plus grande polydispersité des nanoparticules (distribution en taille large) rendant plus aléatoire la détermination d'une fréquence de relaxation pour chaque angle de diffusion (Figure 119).

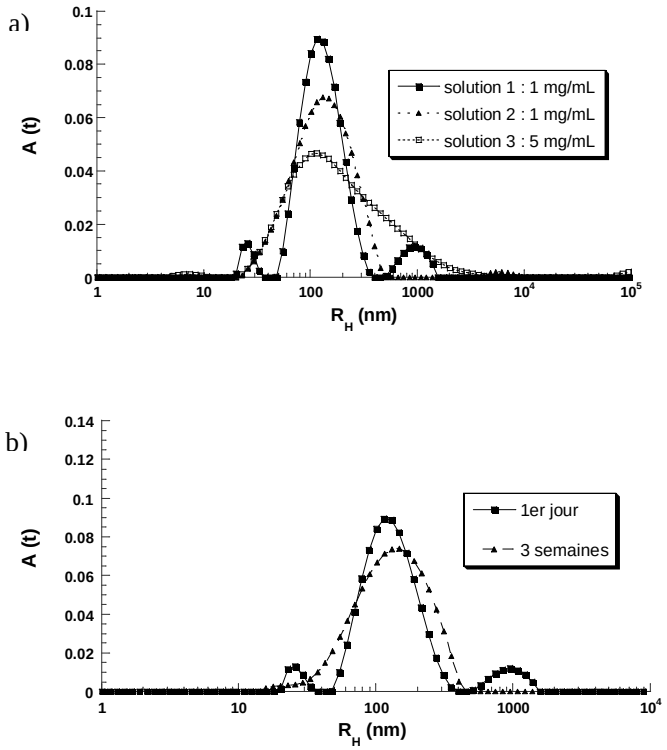


Figure 117 : Distributions en taille (CONTIN) pour le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C, angle 90° a) étude de la reproductibilité et b) étude de la stabilité.

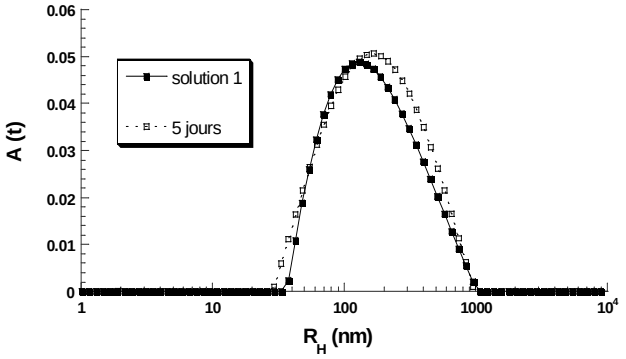


Figure 118 : Distributions en taille (CONTIN) pour une solution de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) à 0,25 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C, angle 90° : étude de la stabilité.

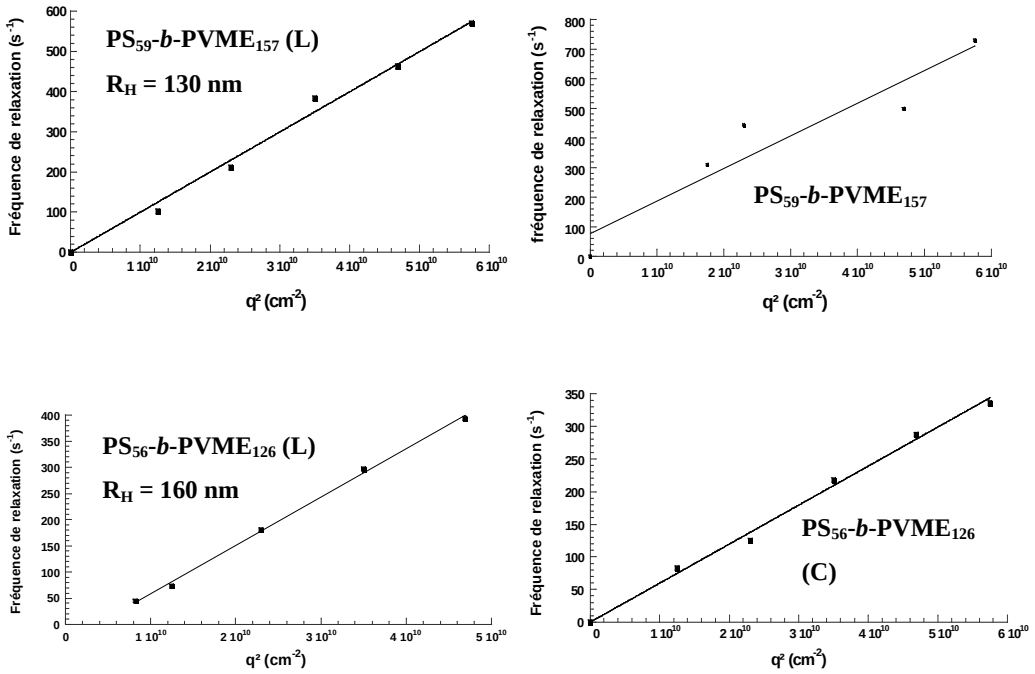


Figure 119 : Évolutions de Γ = f(q²) pour les PS-*b*-PVME (L) et (C) dans l'eau à 5 °C.

La Figure 120 représente la distribution en taille (CONTIN) pour une solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 1 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C. Cette distribution est très large (valeurs de R_H s'étendant de 10 à 1000 nm), excepté à un angle de diffusion de 50° pour lequel deux distributions peuvent être séparées.

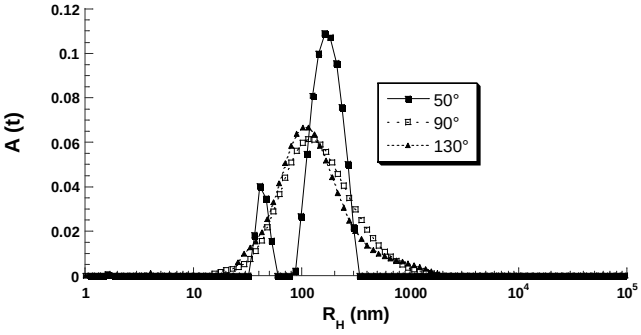


Figure 120 : Distributions en taille (CONTIN) : PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 1 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C.

Il est donc impossible, à ce stade, de conclure sur les morphologies des nanoparticules auto-assemblées formées dans des solutions de PS-*b*-PVME (L) et (C) préparées dans l'eau à basse température. Nous pouvons seulement déduire des résultats précédents que la méthode de préparation des solutions semble reproductible, que l'équilibre thermodynamique est atteint rapidement, que les nanoparticules formées à partir de PS-*b*-PVME (C) sont plus polydisperses que celles formées à partir des précurseurs linéaires (Figure 121). Mais nous n'avons pas obtenu d'informations sur la morphologie des auto-assemblages formés. Il est raisonnable de penser que plusieurs morphologies coexistent ce qui expliquerait la polydispersité observée.

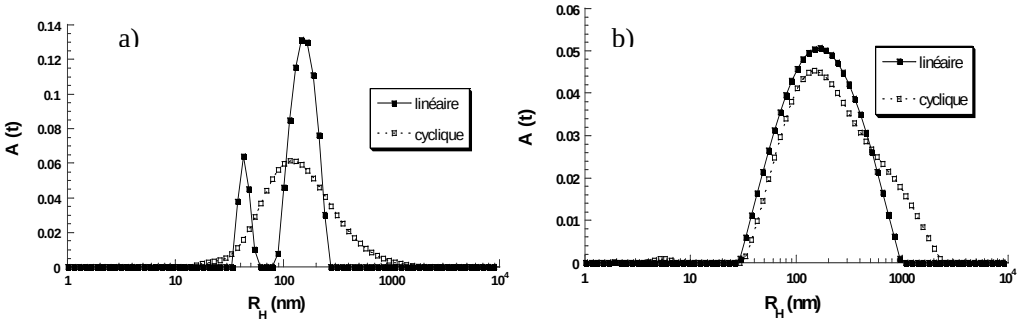


Figure 121 : Distributions en taille (CONTIN) de solutions dans l'eau à 5 °C, angle 90° a) PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) et (C) à 1 g.L^{-1} et b) PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) et (C) à 0,25 g.L^{-1}.

D'autres analyses, par AFM et cryo-MET, sont venues compléter l'étude par DLS afin d'essayer de la morphologie et la structure des nanoparticules de PS-*b*-PVME dans l'eau.

II. 3. 3. Étude des morphologies des micelles en solution aqueuse par microscopie à force atomique (AFM) et MET

II. 3. 3. a. Étude par AFM

La préparation des échantillons est primordiale. Les images AFM ont été obtenues à partir du dépôt des échantillons par *spin-coating* sur des plaques de mica clivé. Le *spin-coating* permet d'enlever rapidement le surplus d'eau. L'eau résiduelle est ensuite congelée puis sublimée. Le dépôt de la goutte de solution et le *spin-coating* se font à température ambiante.

On observe des particules plus ou moins circulaires, de tailles différentes variant de 25 nm à plus de 200 nm. Ces résultats viennent conforter la polydispersité observée en DLS. La Figure 122 représente l'image AFM d'une solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 0,15 g.L^{-1} obtenue par dilution d'une solution mère de ce copolymère à 1 g.L^{-1} dans l'eau froide. La dilution est réalisée par ajout d'eau préalablement refroidie. Le dépôt est réalisé par *spin-coating*.

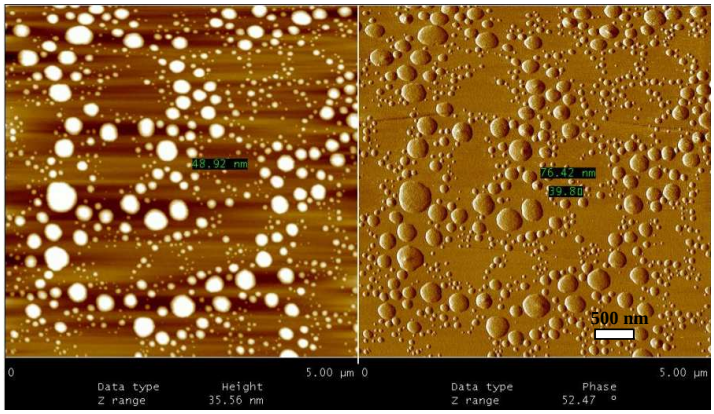


Figure 122 : Image AFM (mica) topographique (gauche) et de phase (droite) du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 0,15 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C.

La Figure 123 correspond à une solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 0,2 g.L^{-1} obtenue par dilution d'une solution mère de ce copolymère à 1 g.L^{-1} dans l'eau froide.

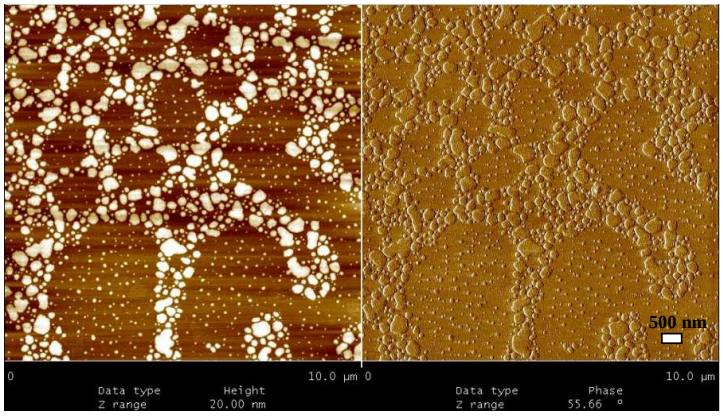


Figure 123 : Image AFM (mica) topographique (gauche) et de phase (droite) du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 0,2 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C.

La Figure 124 représente ainsi l'image AFM obtenue pour une solution de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) à 0,15 g.L^{-1} obtenue par dilution d'une solution mère de ce copolymère à 0,25 g.L^{-1} dans l'eau froide.

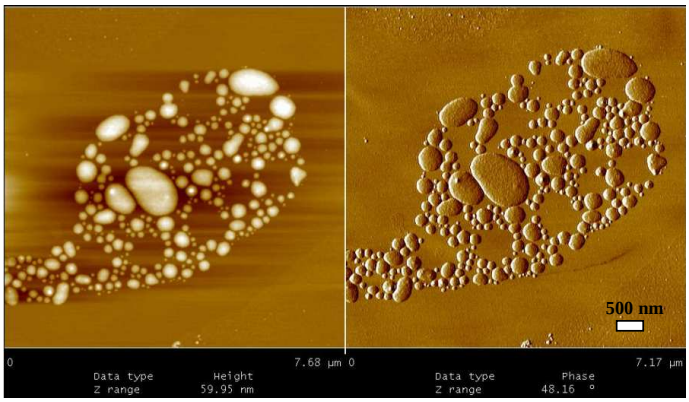


Figure 124 : Image AFM (mica) topographique (gauche) et de phase (droite) du PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) à 0,15 g.L^{-1} dans l'eau à 5 °C.

Ces images ne permettent pas de conclure sur les morphologies des nanoparticules obtenues dans les différentes solutions. La préparation par *spin-coating* étant effectuée à température ambiante, cela peut certainement modifier les morphologies des nanoparticules, en provoquant par exemple la précipitation d'une partie ou de la totalité du copolymère, le PVME dans l'eau étant sensible à une augmentation de la température. Une méthode de préparation par dépôt ne serait pas mieux adaptée. En effet, cette méthode consiste à déposer la goutte de solution sur le mica et à laisser le solvant s'évaporer à température ambiante. Le risque de

précipitation du copolymère est alors élevé. Il faudrait déposer la goutte de solution sur le substrat et la congeler immédiatement, puis sublimer l'eau.

II. 3. 3. b. Étude par MET

En raison des difficultés de préparation des échantillons, l'AFM n'apparaît pas comme la méthode de microscopie la mieux adaptée dans le cas des solutions aqueuses des copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C). La cryo-MET permet d'apporter des réponses plus fines. Expérimentalement, une goutte de solution aqueuse est déposée sur une « grille » de carbone puis congelée rapidement dans de l'éthane liquide. Contrairement à l'AFM, il n'y a pas d'évaporation du solvant, donc peu ou pas de risque de précipitation, ou de réorganisation des particules.

α- Micelles des PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$

PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ linéaire

Les images MET de la Figure 125, enregistrées après coloration négative et séchage de l'échantillon de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) (ϕ_{PS}=0,40) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'eau, montrent l'existence d'une majorité de micelles cylindriques (Figure 125a). Elles apparaissent en clair sur un fond sombre mais sont délimitées par un liseré plus sombre que le fond. Quelques jonctions triples sont parfois visibles. Les cylindres sont de longueur variable mais de largeur régulière, bien que leur extrémité soit généralement légèrement plus large. La largeur de la partie claire est d'environ 14 nm et celle incluant le liseré sombre, de 36 nm. On observe aussi parfois quelques particules sphériques (Figure 125b), d'un diamètre pouvant atteindre 100 nm.

Les différents types d'objets ont aussi été observés par cryo-MET (Figure 125c). Les cylindres apparaissent comme des objets sombres. Les particules sphériques présentent une paroi sombre, ce qui suggère que ce sont en réalité des vésicules. Leur diamètre apparent varie de 40 à 150 nm.

Afin d'analyser plus en détail la forme et la structure de ces objets, des images ont été enregistrées à plus fort grandissement par cryo-MET. Différentes morphologies caractéristiques sont indiquées sur les deux images de la Figure 126 enregistrées à deux défocalisations légèrement différentes. En plus des cylindres, on distingue en particulier quelques micelles sphériques (ms), des vésicules (v), une micelle torique (mt, Figure 126b), quelques jonctions triples (jt), ainsi que les "renflements" aux extrémités (e) des cylindres. Ce type de renflement a déjà été observé dans d'autres systèmes[254-256]. Dans la Figure 126a, la

flèche blanche pointe l'extrémité d'un cylindre ayant une forme torique ou bien vésiculaire. Plusieurs constatations peuvent être faites : i) par endroits (encadrés en noir sur les images), les micelles cylindriques ont l'air creuses et donc tubulaires ; ii) la largeur apparente des cylindres (14 nm) est supérieure à celle de la paroi des vésicules (6 nm) ; iii) la paroi des vésicules semble correspondre à une bicouche (Figure 126a).

Cette dernière caractéristique est clairement visualisée sur l'image de la Figure 127a. L'aspect de la paroi dense de la vésicule évoque celui de la bicouche constituant la paroi des liposomes[257]. Cependant, on distingue aussi une couche plus diffuse à l'extérieur de la vésicule. Cet effet est légèrement renforcé lorsque l'image est enregistrée à une défocalisation plus importante (Figure 127b). Pour mettre en évidence cette couronne, nous avons soumis l'image de la Figure 127a à un filtre gaussien afin d'éliminer une partie du bruit (Figure 127c). Puis nous avons calculé le profil radial moyenné de cette image (Figure 127d). Ce profil semble confirmer que des couches diffuses existent de part et d'autre de la bicouche dense aux électrons. Comme nous l'avons représenté sur le Schéma 41, ces couches, d'une épaisseur d'environ 12 nm, gonflées dans l'eau et donc peu denses, seraient constituées des blocs PVME, tandis que la bicouche, plus dense (6 nm), contiendrait les blocs PS.

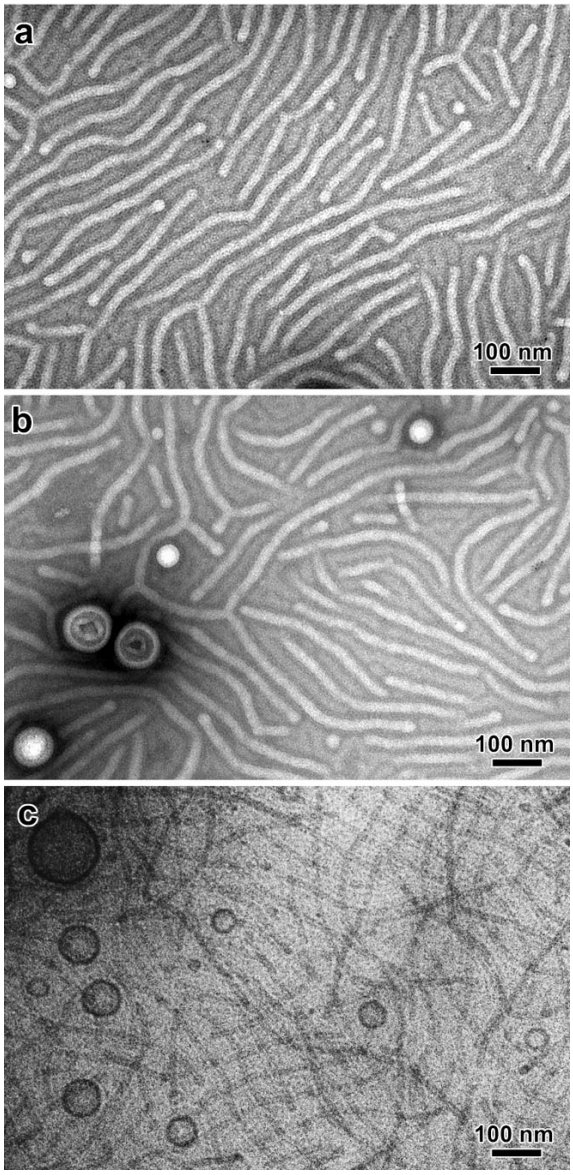


Figure 125 : Micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau : a,b) MET après coloration négative et séchage de la préparation ; c) cryo-MET.

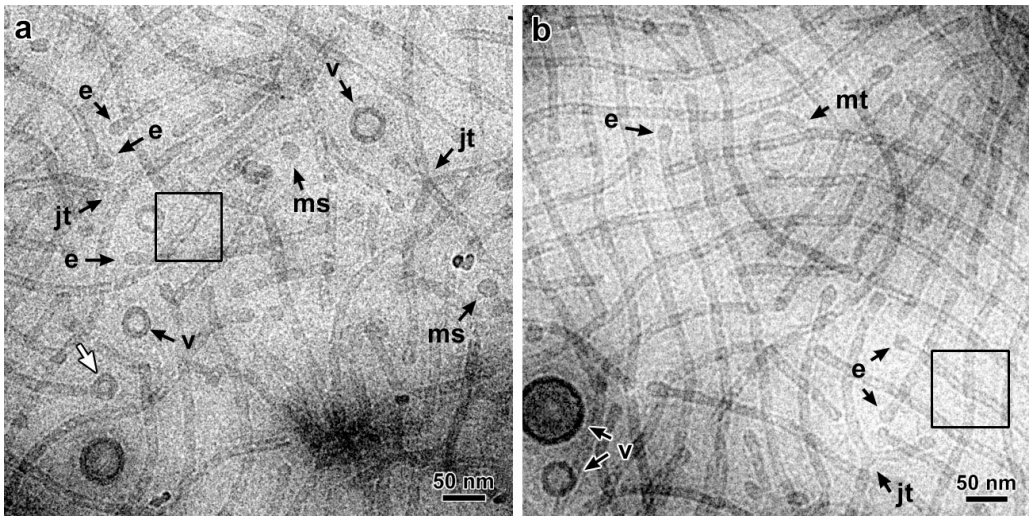


Figure 126 : a,b) Images de cryo-MET de micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau (ϕ_{PS}=0,40), enregistrées à deux défocalisations différentes : e = extrémité ; mt = micelle torique ; jt = jonction triple ; ms = micelle sphérique ; v = vésicule. Dans l'image a, la flèche blanche pointe l'extrémité d'un cylindre ayant l'apparence d'un tore ou d'une vésicule. Les régions dans un carré indiquent des portions de micelles cylindriques qui semblent creuses.

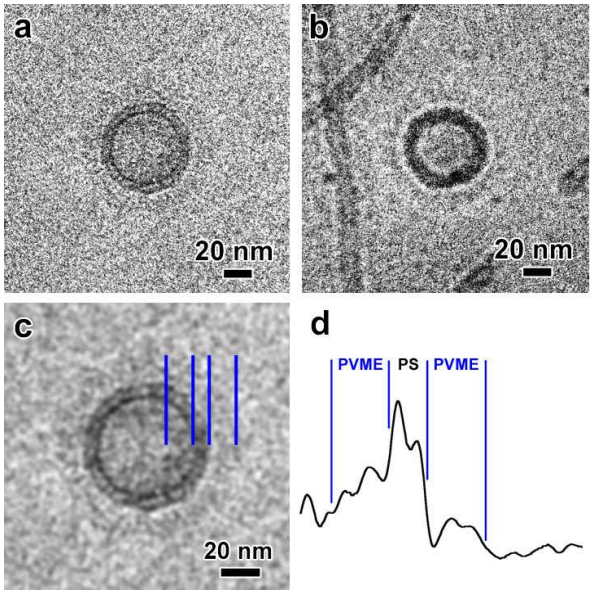


Figure 127 : Images de cryo-MET de vésicules de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau (ϕ_{PS}=0,40) : a,b) clichés enregistrés à différentes défocalisations ; c) filtrage gaussien de la vésicule de l'image a ; d) profil radial moyenné de l'image c. Sur c et d, les traits verticaux délimitent approximativement les zones qui correspondraient aux couches de PS et PVME.

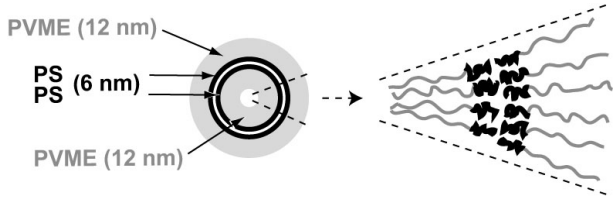


Schéma 41 : Modèle décrivant une vésicule de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ dans l'eau.

Si les vésicules présentent une couronne diffuse de PVME, on peut penser qu'il en est de même pour les cylindres. Sur les images de cryo-MET (Figures 125c et 126), on verrait donc principalement le cœur dense de PS des micelles mais la présence d'une telle couronne semble difficile à détecter. On peut constater cependant que des cylindres parallèles ne sont jamais en contact (Figures 125c et 126b). Cette distance moyenne entre cylindres pourrait traduire l'existence d'une répulsion stérique due à la proximité de deux couronnes de PVME. D'autre part, sur des clichés enregistrés à de faibles défocalisations (Figure 128), on distingue parfois une couche légèrement plus dense que la glace autour des zones denses des cylindres. Comparativement au cas des vésicules (Figure 127a), les couches diffuses sont probablement plus difficiles à imager car le faisceau d'électrons traverse moins de matière. En tenant compte de cette couche diffuse, épaisse de 14 nm, le diamètre total de la micelle serait donc de 42 nm.

On peut remarquer que, sur les images des Figures 128a et 128b, le cœur dense des cylindres n'a pas l'aspect d'une bicouche. Par contre, sur l'image de la Figure 128c, on voit que l'aspect des micelles varie en fonction de l'épaisseur du film de glace. Dès lors que la glace est mince (zone plus claire en bas de l'image), les cylindres semblent tubulaires. Un modèle d'organisation moléculaire est présenté sur le Schéma 42.

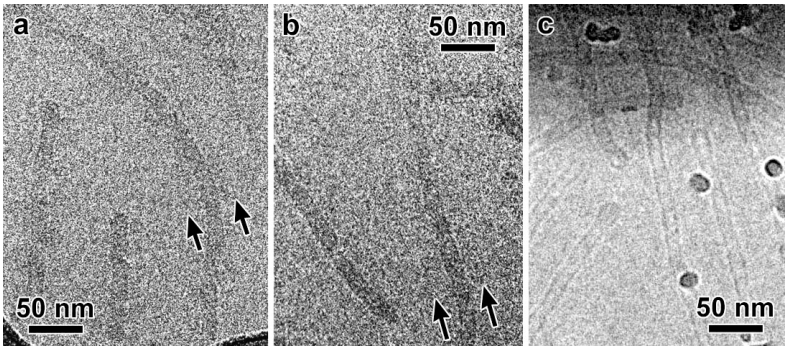


Figure 128 : Images de cryo-MET de micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau (ϕ_{PS}=0,40) : a,b) Les flèches indiquent les limites de la couche diffuse de part et d'autre des cœurs denses ; c) l'épaisseur du film vitreux varie, du plus épais, en haut (sombre), au plus mince, en bas (clair).

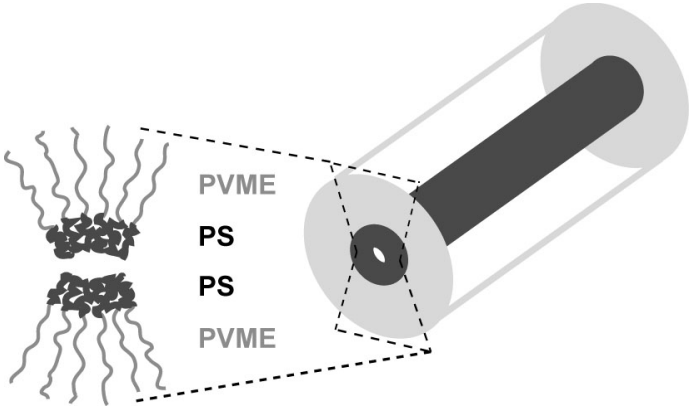


Schéma 42 : Modèle décrivant les cylindres de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau.

Une telle coexistence de cylindres et de vésicules a déjà été observée pour d'autres systèmes, notamment pour des copolymères à base de poly(oxyde d'éthylène)[254-256], mais aussi pour des copolymères PEG-PA[258]. Dans tous les cas rapportés, la bicouche des vésicules est moins épaisse que le cœur des cylindres. Une hypothèse permettant d'expliquer une telle différence a été donnée par Jain et Bates[256]. Les cœurs des cylindres et les bicouches des vésicules pourraient ajuster leur épaisseur, par étirement ou compression des blocs les composant, de manière à minimiser l'énergie libre locale. Un tel mécanisme est impossible avec les micelles sphériques. Il semblerait donc que les vésicules soient plus stables avec une bicouche plus mince.

PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ cyclique

Les images de la Figure 129 montrent que l'échantillon PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) préparé à 1 $g.L^{-1}$ dans l'eau contient lui-aussi des micelles cylindriques de longueur variable mais de largeur régulière, quelques micelles sphériques et, plus rarement, quelques vésicules. On distingue quelques jonctions triples sur l'image de la préparation colorée négativement. Si l'on compare les images des Figures 125a et 129a, la largeur apparente des cylindres de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) (33 nm) semble légèrement inférieure à celle des micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L). Par analogie avec les observations effectuées par cryo-MET sur PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) (Figure 126), on constate que les micelles cylindriques sur l'image de la Figure 129b ne sont pas en contact. Le cœur dense de PS serait donc principalement visible tandis que la couronne de PVME, invisible, générerait un effet de répulsion stérique. A plus fort grossissement, l'aspect du cœur dense des cylindres (tubulaire) et de la paroi sombre des

vésicules (bicouche), tout deux constitués par le PS, est assez similaire à ce que nous avons observé pour les micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) (Figure 126).

Compte-tenu de la cyclisation du copolymère et comme il l'a été montré auparavant sur des systèmes PS-*b*-PI[156-158], on peut attendre une diminution de l'épaisseur du cœur de PS et de la couronne de PVME. Nous proposons donc le modèle représenté sur le Schéma 43.

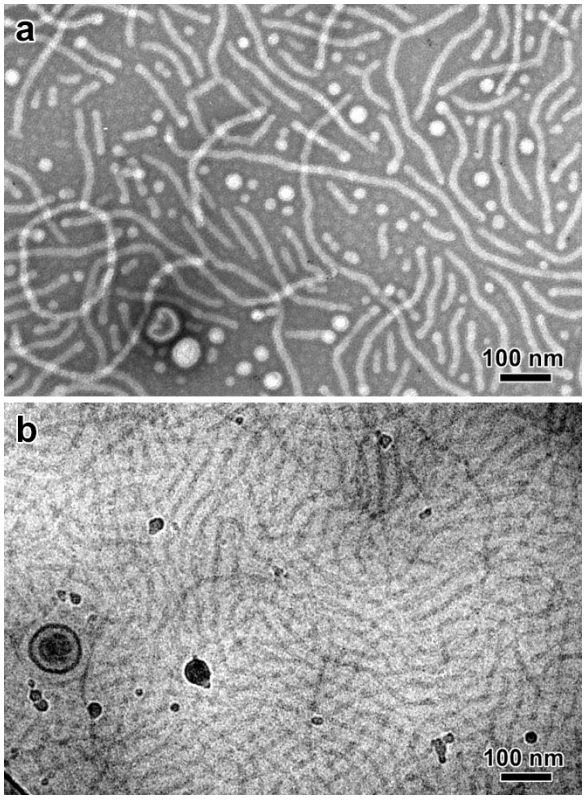


Figure 129 : Micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) dans l'eau : a) MET après coloration négative ; b) cryo-MET. Les particules sombres proviennent d'une contamination par des cristaux de glace.

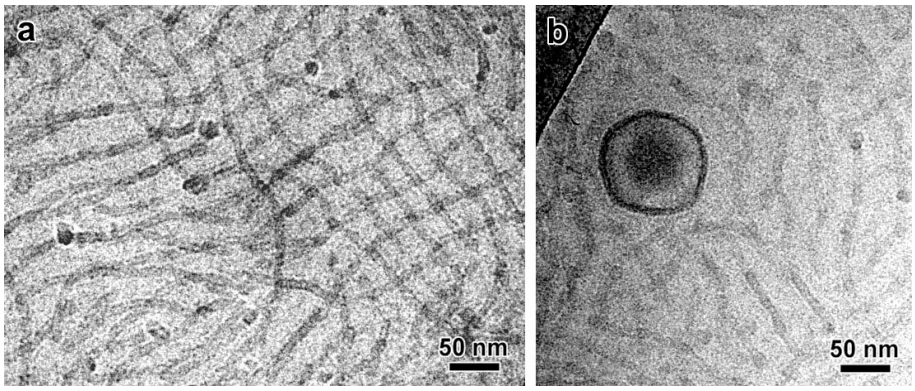


Figure 130 : Images de cryo-MET de micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) dans l'eau. Les petites particules sombres proviennent d'une contamination par des cristaux de glace.

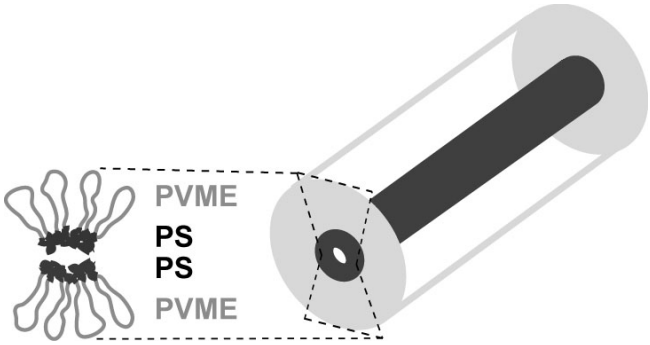


Schéma 43 : Modèle décrivant les cylindres de PS-*b*-PVME (C) dans l'eau.

β- Micelles des PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$

PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ linéaire

Comme on peut le voir sur la Figure 131a, le PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (ϕ_{PS}=0,44) (L) préparé à 1 g.L^{-1} dans l'eau forme des cylindres ainsi que des vésicules. L'aspect du cœur dense des cylindres (tubulaire) et de la paroi sombre des vésicules (bicouche) est similaire à ce que nous avons observé pour les micelles de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) (Figure 128). Le diamètre du cœur dense de PS, mesuré à partir des clichés de cryo-MET, est de 13 nm.

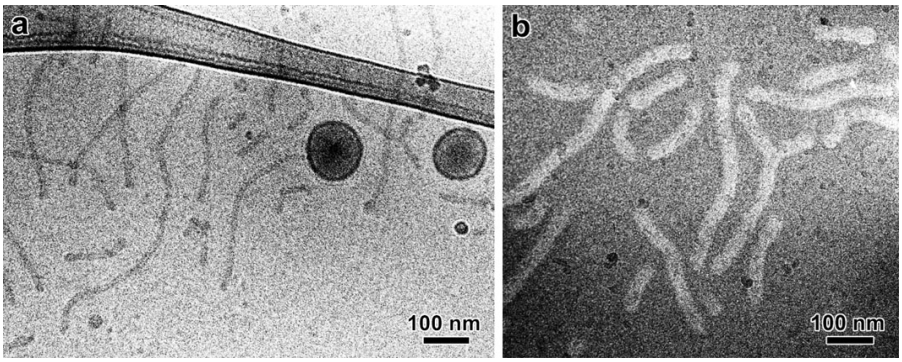


Figure 131 : Micelles de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) dans l'eau : a) cryo-MET ; b) cryo-coloration négative.

Les images de l'échantillon préparé par cryo-coloration négative montrent, par contre, des cylindres beaucoup plus larges (Figure 131b). En faisant l'hypothèse que le colorant ne pénètre pas dans la couronne, on peut penser que le contraste clair correspond à la micelle entière, couronne incluse. On mesure un diamètre d'environ 35 nm.

Plus remarquable dans cet échantillon est la présence de vésicules multilamellaires, comme le montrent les images de la Figure 132. A faible grossissement, on distingue des vésicules dont le diamètre est directement relié au nombre de couches concentriques sombres constituant cette architecture "en oignon" (4 dans la Figure 132a et 6 dans la Figure 132b). Le contraste s'assombrit à mesure que l'on avance vers le centre des objets, en raison de leur forme sphéroïdale et donc de la quantité de matière traversée plus importante. Il faut remarquer que ces objets ont un diamètre apparent (quelques centaines de nm) supérieur à l'épaisseur estimée du film de glace vitreuse. Ils ont donc probablement été déformés (écrasés) par les tensions de surface dans le film liquide avant la congélation, selon la direction d'observation. Cela a pour effet d'augmenter leur diamètre apparent dans les images mais permet aussi de visualiser les couches pratiquement jusqu'au centre des objets.

Les vésicules ont été visualisées par cryo-coloration négative (Figure 132c). Les objets apparaissent plus clair que le fond vitreux, ce qui laisse penser que le colorant ne pénètre pas dans la particule. Cependant, la variation de contraste des couches, de l'extérieur vers le centre des objets, est la même que celle observée par cryo-MET, probablement car il y a très peu de colorant au-dessus et en dessous des particules. Le colorant révèle néanmoins l'existence d'une couronne externe difficilement visible par cryo-MET.

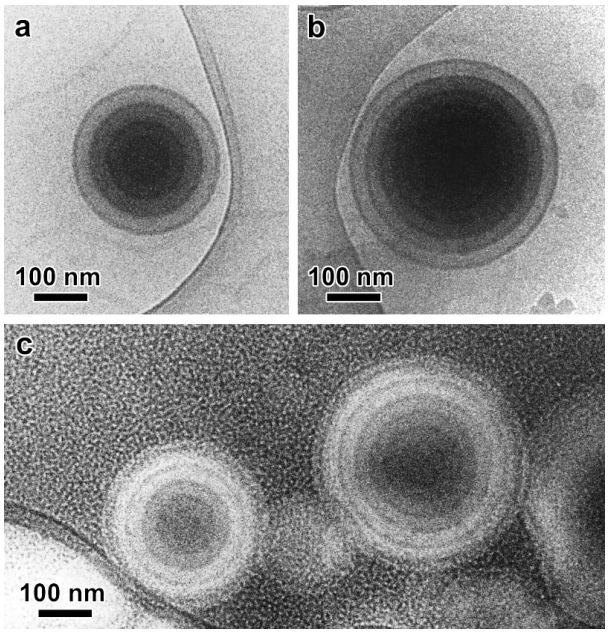


Figure 132 : Vésicules multilamellaires formées par le PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) dans l'eau : a,b,d) cryo-MET ; c) cryo-coloration négative.

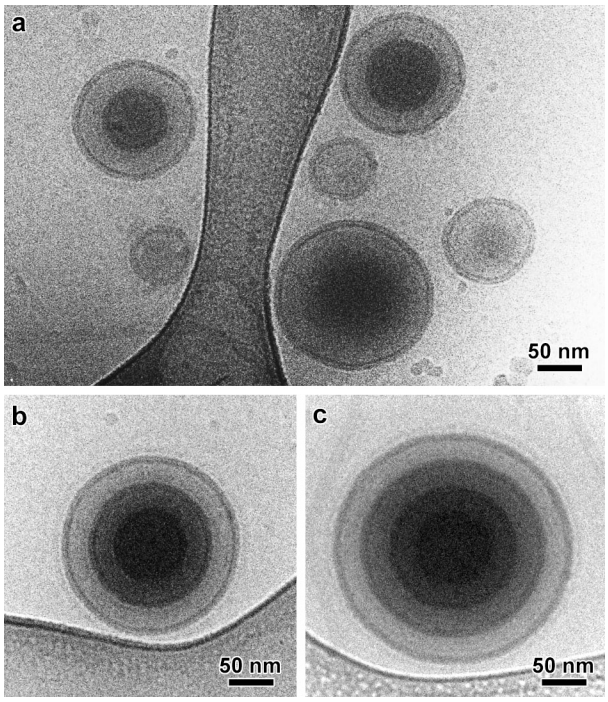


Figure 133 : Images de cryo-MET de vésicules multilamellaires de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L).

A plus fort grossissement (Figure 133), les images de cryo-MET montrent clairement que les parois sombres sont des bicouches identiques à celles déjà observées dans les vésicules de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) (Figure 129). Leur épaisseur est la même (environ 6 nm),

puisque les blocs PS sont pratiquement de même longueur. La Figure 133a montre des vésicules mono et bilamellaires, tandis que les vésicules des Figures 133b et 133c sont respectivement constituées de 3 et 4 couches sombres concentriques. La distance entre deux bicouches sombres est régulière et de l'ordre de 25-30 nm. Comme sur les images de la Figure 129, on distingue ici une couronne externe au contraste très faible, qui pourrait correspondre à la couche externe observée par cryo-coloration négative (Figure 132c). Par analogie avec le modèle décrivant les vésicules de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) (Schéma 41), nous proposons donc le modèle du Schéma 44. L'espacement régulier observé entre les bicouches sombres serait dû à la répulsion stérique entre les couches de PVME en vis-à-vis. Son épaisseur est alors au maximum de l'ordre de la moitié de cette distance, soit environ 14 nm.

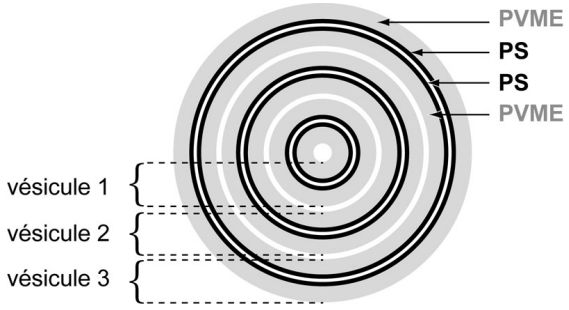


Schéma 44 : Modèle décrivant une vésicule multilamellaire de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) dans l'eau. Dans ce schéma, 3 vésicules sont imbriquées. Pour plus de clarté, la séparation entre les différentes couches de polymère a été bien marquée.

L'existence de tels objets multilamellaires a déjà été mentionnée dans la littérature, notamment par Shen et Eisenberg dans des systèmes à base de PS-*b*-poly(4-vinyl pyridine)[259], mais aussi dans le cas de cyclodextrines amphiphiles[260]. Différents modes d'obtention de telles structures ont été rapportés : agrégation de copolymères diblocs AB et BC[261,262], cisaillement d'une phase lamellaire de tensioactifs[263,264], ou auto-assemblage en solution de copolymères[265].

Bien que Bang et al.[269] aient observé des micelles de PS-*b*-PI dans un solvant organique lourd (dialkyl phthalate) ayant généré des images avec un contraste négatif, c'est, à notre connaissance, la première fois que la cryo-coloration négative par le molybdate d'ammonium a été employée pour observer des micelles de copolymères.

PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ cyclique

Le PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (C) préparé à 1 g.L^{-1} dans l'eau forme lui aussi des cylindres et quelques vésicules, moins nombreuses que dans le cas de son précurseur linéaire (Figure 134a). Les cylindres présentent toujours un léger renflement aux extrémités. Nous avons mesuré pour les cylindres un diamètre du cœur de PS de 11 nm, donc légèrement plus petit que dans le cas de son homologue linéaire. L'image des micelles enregistrée par cryo-coloration négative montre des objets clairs plus larges (30 nm), correspondant probablement au volume total des cylindres (Figure 134b). Ceux-ci sont très interconnectés, plus que ceux des échantillons de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L ou C). Que ce soit sur les images de cryo-MET (Figure 134a) ou de cryo-coloration négative (Figure 134c), on reconnaît des objets correspondant à des portions de vésicules en connexion avec plusieurs cylindres. Ce genre de morphologie en "pieuvre" a déjà été observé dans le cas de systèmes PS_{290}-*b*-PI_{110} dans l'heptane et a été interprété comme une forme transitoire entre cylindres et vésicules[159]. On constate que l'épaisseur apparente de la paroi de la partie vésiculée est supérieure quand l'objet est observé par cryo-coloration négative (22 nm, Figure 134c). L'épaisseur de la partie vésiculée est néanmoins plus faible que le diamètre des cylindres qui lui sont attachés.

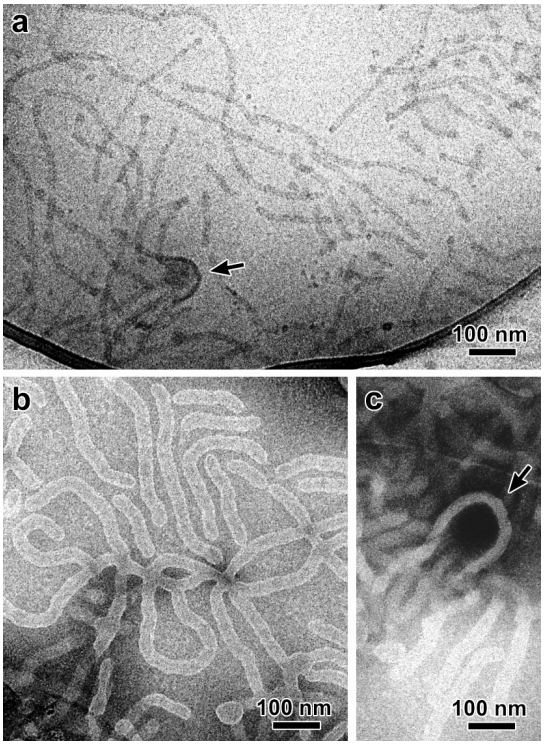


Figure 134 : PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (C) 0,2 g.L^{-1} dans l'eau : a) cryo-MET ; b,c) cryo-coloration négative. Dans a et c, les flèches indiquent des zones de transition vésicule-cylindres.

γ- Discussion sur la morphologie des micelles de PS-*b*-PVME dans l'eau

Micelles cylindriques

Les copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques dans l'eau s'organisent majoritairement en micelles cylindriques de longueurs variées. Toutefois, les PS-*b*-PVME (L) forment aussi des vésicules, plus nombreuses que dans le cas de leurs homologues cycliques. Le cœur des cylindres et la bicouche des vésicules sont constitués de PS, parfaitement observable en cryo-MET classique. La couronne, composée de PVME, est beaucoup plus difficile à mettre en évidence. En raison d'une quantité de matière plus importante traversée par le faisceau d'électrons, la couronne des vésicules est un peu plus facile à mettre en évidence par cryo-MET. La caractérisation des cylindres nécessite la combinaison de plusieurs techniques (coloration négative, cryo-MET et cryo-coloration négative) pour identifier la couronne diffuse et estimer son épaisseur.

Nous pouvons conclure des différentes observations que les cylindres de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ et PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) ont des cœurs de diamètres semblables (13-14 nm), ce qui s'explique par le fait que ces deux copolymères ont des blocs PS pratiquement de même longueur. Par contre, la couronne des cylindres de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) a une épaisseur de 10-11 nm, et de 14 nm dans le cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L), en accord avec la longueur respective de leur bloc PVME.

De même, les cœurs PS des cylindres de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) et PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (C) ont un diamètre identique tandis que l'épaisseur de la couronne varie en fonction de la longueur du bloc PVME.

Le diamètre du cœur PS des cylindres de PS-*b*-PVME cycliques est inférieur à celui des micelles cylindriques des précurseurs linéaires. Il en est de même pour le diamètre total des cylindres de copolymères cycliques. Les résultats sont donc en accord avec la composition des copolymères et leur architecture.

Vésicules

La paroi des vésicules visible par cryo-MET est une bicouche formée par les blocs PS. Cette bicouche est moins épaisse que le diamètre de la partie tubulaire visible des cylindres, pourtant elle aussi attribuée aux blocs PS. Cette différence est aussi observée sur les objets issus d'une transition vésicule-cylindres (Figures 128 a et c). Comme nous l'avons précisé auparavant, il semblerait que cylindres et vésicules puissent moduler l'épaisseur de leur cœur ou bicouche afin de minimiser localement l'énergie libre[256], ce qui implique, dans le cas des vésicules, une épaisseur inférieure. L'énergie libre résulte en effet de trois

contributions : énergie interfaciale, encombrement de la couronne et étirement des chaînes composant le cœur. La tension interfaciale entre le PS et l'eau est plus élevée que celle entre le PVME et l'eau et il faut donc minimiser cette énergie pour obtenir un système stable. Par ailleurs, il semble que la couche interne des bicouches soit plus dense que la couche externe, car elle apparaît plus sombre. Effectivement, si le nombre de chaînes de la couche externe est important, il en résulte une compression de la couche interne[266], de manière à ne pas trop augmenter l'épaisseur de la bicouche.

Les vésicules de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) présentent une structure multilamellaire de type «oignon ». Par contre, le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L), un peu plus soluble dans l'eau ne donne que des vésicules simples. Comme nous l'avons mentionné, d'autres travaux font état de l'observation de vésicules multilamellaires et différents modes d'obtention ont été mis en évidence ou simplement envisagés[259-265]. Un des mécanismes proposés consiste à considérer que ces vésicules sont obtenues par cisaillement d'un système lamellaire[259,263,267]. On partirait alors de lamelles planes parallèles dont le cisaillement conduirait à la formation de vésicules multilamellaires. À plus haut taux de cisaillement, on obtient des vésicules unilamellaires stables, qui ne reforment pas par la suite des structures multilamellaires[267]. Eisenberg précise que ces objets seraient obtenus pour des systèmes s'organisant en phase lamellaire en masse[259]. Un tel mécanisme nous paraît peu probable dans le cas des copolymères PS-*b*-PVME. Certes le système est cisaillé au cours de la préparation de la solution, puis lors du prélèvement à la seringue pour préparer l'échantillon observé par MET. Mais comme nous le verrons au chapitre suivant, les copolymères PS-*b*-PVME ne s'organisent pas en masse en raison de la miscibilité des blocs. Nous pourrions nous placer dans les mêmes conditions en analysant par SAXS un film préparé à partir d'une suspension aqueuse. Mais le THF nécessaire à la dissolution s'évaporerait en premier. Le système risquerait alors de précipiter rapidement alors que l'organisation nécessite généralement un temps plus long. Les vésicules multilamellaires peuvent néanmoins être plus stables et on pourrait alors observer un dépôt de vésicules ne permettant pas de conclure sur l'existence d'une organisation lamellaire. Il est aussi possible d'envisager une préparation limitant au maximum le cisaillement. La solution ainsi préparée peut être observée par SAXS de manière à déterminer la présence de vésicules multilamellaires.

Une autre explication pour la formation de telles vésicules est l'auto-assemblage, en jouant sur la qualité des solvants[261,262,265]. Certains travaux proposent la formation d'oignons par agrégation de copolymères AB et BC[261,262]. Des copolymères PS-*b*-P2VP ont été dissous

dans un mélange de méthanol (45%), de dioxane (50%) et d'eau (5%), à pH acide. Les micelles ainsi formées ont un cœur PS et une couronne $P2VPH^+$. Après ajout de P2VP-*b*-POE et à pH supérieur à 10, une coprécipitation du P2VP se produit et on obtient alors une micelle à trois couches, PS au centre, puis une bicouche de P2VP et enfin une couronne de POE. Nous pensons qu'un tel mécanisme a pu se produire pour le PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L). En effet, l'ajout de THF dans l'eau diminue les interactions entre l'eau et le PVME[268], un mélange de bons solvants créant alors l'effet inverse. Le PVME est encore en bon solvant mais moins bon que si c'était de l'eau pure. Nous pouvons imaginer la formation d'une première vésicule composée d'une bicouche de PS et d'une couronne PVME. Les interactions entre le PVME et l'eau étant diminuées par la présence du THF, nous pouvons imaginer la formation d'une bicouche de PVME de manière à limiter les contacts avec l'eau. Les PS se regrouperaient alors aussi en bicouche et ainsi de suite de manière à former des vésicules multilamellaires (Schéma 45).

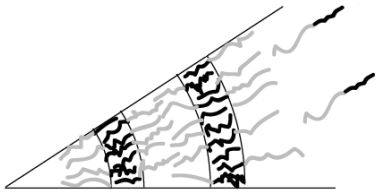


Schéma 45 : Modèle décrivant le positionnement des chaînes copolymères à l'intérieur des vésicules multilamellaires.

Pour étayer cette hypothèse, il serait nécessaire de mener les expériences de cisaillement précédemment décrites (SAXS) pour déterminer l'effet réel de ce paramètre. Le second paramètre à considérer est le système THF/eau. Les systèmes que nous avons étudiés contenant 10 % de THF, il serait intéressant d'étudier des solutions à 5 % et 20 % de THF. A priori, l'augmentation de la proportion de THF doit déstabiliser davantage les interactions du système binaire eau/PVME [268]. Dans ce cas, on devrait observer la formation d'un plus grand nombre de vésicules multilamellaires. Le THF étant également un bon solvant du PS, une autre possibilité serait une organisation majoritaire sous forme de tubes gonflés de THF ou favorable à l'obtention de micelles sphériques. Dans ce cas, ce serait la solution à 5 % de THF qui contiendrait le plus de vésicules multilamellaires.

D'autres hypothèses ont été envisagées comme la fusion de vésicules. Nous pensons que ceci donnerait plutôt des vésicules plus grosses.

II. 3. 4. Effet de température sur les solutions aqueuses

Le PVME ayant été choisi parce qu'il présente une LCST dans l'eau, nous nous sommes intéressés à l'effet de température sur ses solutions aqueuses. Il était intéressant, lorsque la solubilisation des copolymères PS-*b*-PVME (L) ou (C) dans l'eau s'avère possible, d'étudier l'effet de l'augmentation de température sur les morphologies obtenues. L'étude a principalement été menée par diffusion dynamique de la lumière.

II. 3. 4. a. Cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) dans l'eau

Nous avons étudié une solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'eau de 2 °C à plus de 40 °C. De 2 °C à 25 °C, les distributions en taille restent centrées sur la même valeur du rayon hydrodynamique (Figure 135).

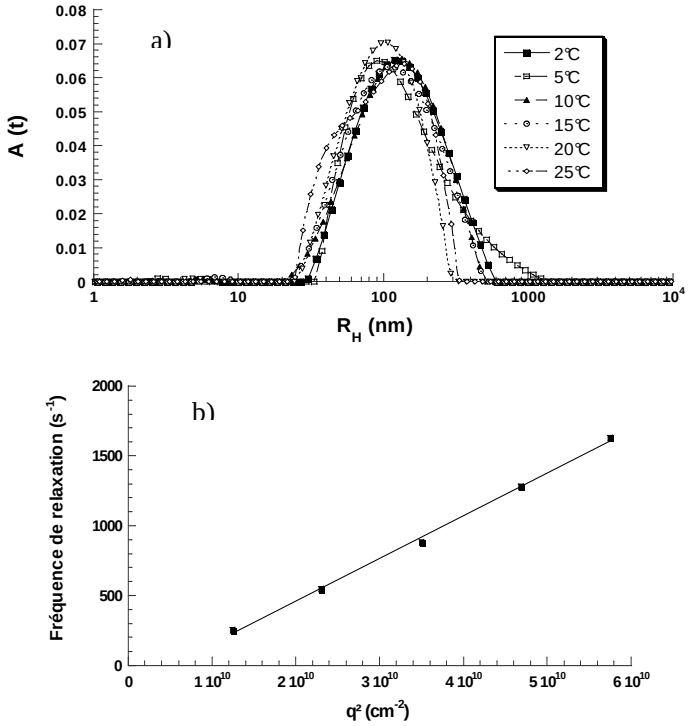


Figure 135 : a) Distributions en taille (CONTIN) en fonction de la température angle 90° et b) Γ = f(q^2) à 25 °C pour le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'eau.

La distribution en taille est plus large à 25 °C. Ces résultats étaient parfaitement reproductibles. À 30 °C, la solution devient turbide et l'intensité diffusée augmente brusquement (Figure 136). À partir de cette température, la solution demeure turbide et il est impossible de déterminer le rayon hydrodynamique des morphologies observées, en raison

d'un phénomène de diffusion multiple. On a en fait un début de précipitation. Contrairement à ce qui pourrait être attendu dans le cas d'une LCST, ce comportement n'est pas réversible.

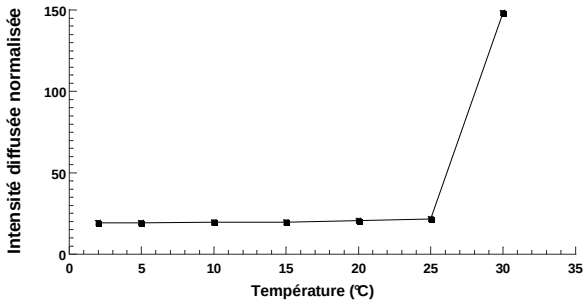


Figure 136 : Évolution, en fonction de la température, de l'intensité diffusée à un angle de 90° pour le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 1 g.L^{-1} dans l'eau.

La précédente solution a été diluée pour caractériser le comportement en température à une concentration de 0,1 g.L^{-1}. De 5 à 30 °C, l'intensité diffusée est stable, comme dans le cas de la solution mère. À 32 °C, la solution n'est pas turbide mais l'intensité diffusée augmente et ses fluctuations sont importantes. Le rayon hydrodynamique des objets devient très important (Figure 137). Le système devient instable à 33 °C, et on observe la précipitation de la solution dans la cellule de diffusion sous forme d'une floculation.

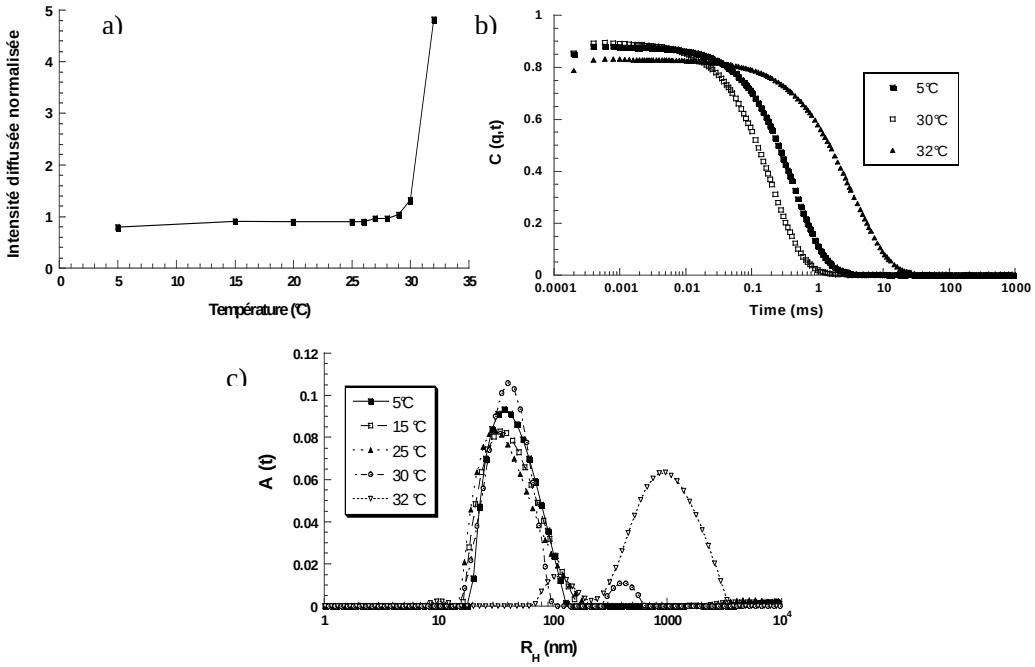


Figure 137 : Évolution avec la température a) intensité diffusée ; b) fonctions d'auto-corrélation et c) distributions en taille (CONTIN) angle 90° : PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 0,1 g.L^{-1} dans l'eau.

Quelle que soit la température, la distribution en taille (CONTIN) est très large.

Ainsi, nous constatons qu'à partir d'une certaine température, l'intensité diffusée augmente énormément, le système tend alors vers une précipitation. Le phénomène est irréversible. En dessous de cette température critique, les distributions en taille obtenues aux différentes températures restent centrées sur la même valeur du R_H. L'étude en température menée par DLS ne permet pas de conclure quant à la morphologie des objets présents en solutions.

La MET et plus précisément la coloration négative permet d'apporter plus de réponses. Une solution aqueuse diluée de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) à 0,02 $g.L^{-1}$ a été chauffée de 10 à 31 °C. À 31 °C, la solution est turbide. Les cylindres sont nettement plus courts et moins nombreux qu'à basse température (Figures 125 et 138). Par contre, le cœur PS a toujours un diamètre de 15 nm environ. De gros agrégats de cylindres peuvent être observés. L'augmentation de la température ne semble pas avoir d'effet sur les vésicules, dont la bicouche de PS garde une épaisseur constante d'environ 7 ou 8 nm.

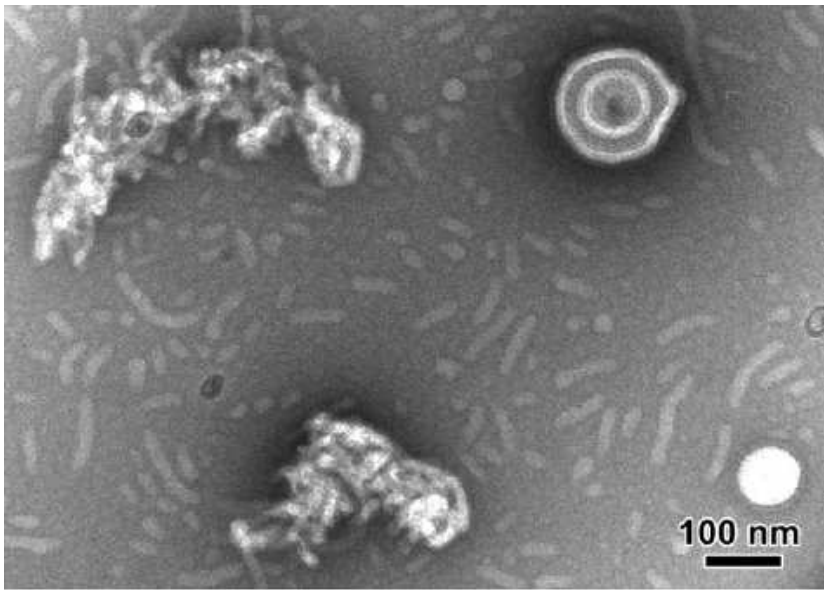


Figure 138 : PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) 0,02 $g.L^{-1}$ dans l'eau à 31 °C (MET coloration négative).

II. 3. 4. b. Cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) dans l'eau

L'effet de température a aussi été étudié sur une solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 0,02 $g.L^{-1}$ dans l'eau. L'observation des distributions en taille (CONTIN) et de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la température (Figures 139 et 140 respectivement) permet de constater des différences avec le comportement en température du précurseur linéaire.

L'augmentation de l'intensité diffusée est progressive jusqu'à 25 °C, température à partir de laquelle l'intensité augmente brusquement. À 27 °C, la solution est turbide et l'intensité diffusée est très importante. L'observation des distributions en taille (CONTIN) en fonction de la température permet aussi de constater le déplacement des distributions vers des rayons inférieurs à ceux de la solution à 5 °C.

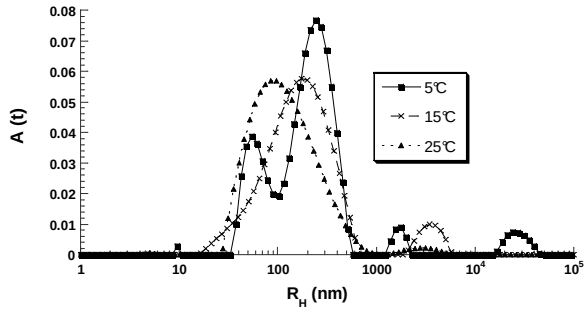


Figure 139 : Distributions en taille (CONTIN), angle de diffusion 90° pour le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 0,2 $g.L^{-1}$ dans l'eau.

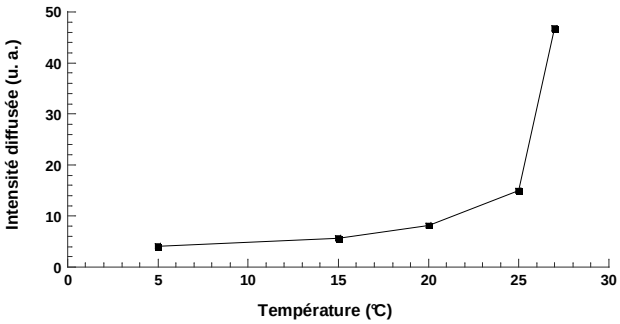


Figure 140 : Variation de l'intensité diffusée en fonction de la température, pour le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 0,2 $g.L^{-1}$ dans l'eau.

Un échantillon d'une solution de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) à 1 $g.L^{-1}$ dans l'eau a été porté à 29 °C puis 31 °C avant de l'observer par MET (coloration négative). Les images sont différentes de celles obtenues pour la même solution à basse température (Figure 129, page 208). À 29 °C, la solution est toujours limpide et contient des cylindres plus courts, le diamètre du cœur étant inchangé (Figure 141a). À 31 °C, il ne reste que peu de cylindres, et ceux-ci sont très courts. Comme dans le cas du précurseur linéaire, on observe des agrégats de cylindres (Figure 141b).

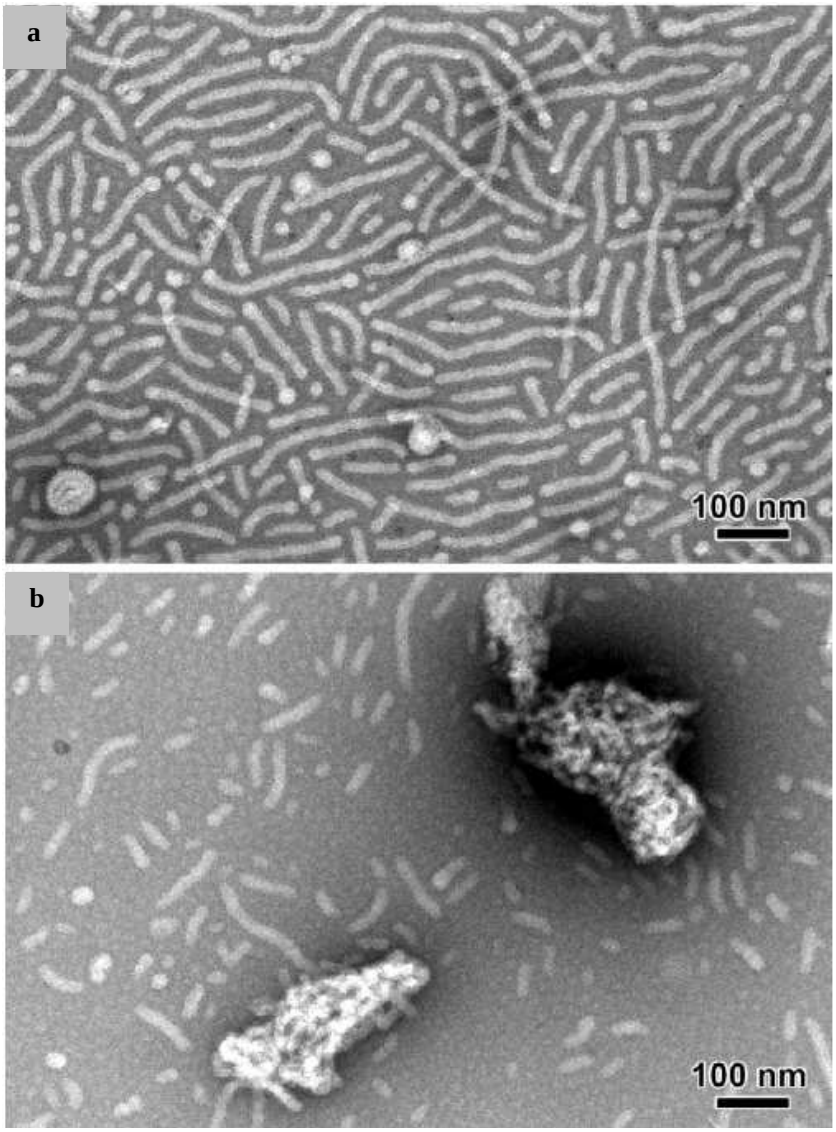


Figure 141 : PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) 0,02 $g.L^{-1}$ dans l'eau : a) 29 °C ; b) 31 °C (MET coloration négative).

Conclusions

Dans ce chapitre, la micellisation des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires et cycliques a été étudiée. Dans le cas des PS-*b*-PI (L) et (C), ces micelles ont été obtenues par auto-assemblage dans des solvants sélectifs du bloc PI ou du bloc PS. La diffusion dynamique de la lumière a permis de vérifier que l'état thermodynamique était atteint quasiment instantanément après la préparation des échantillons, et que les morphologies étudiées étaient stables dans le temps. Ces morphologies ont pu être caractérisées par différentes méthodes complémentaires, diffusion de rayonnements (lumière et rayons X), microscopie (AFM, cryo-MET). Les résultats obtenus par ces différentes techniques concordent. Les morphologies diffèrent selon la sélectivité du solvant (sélectif du PI ou du PS), l'architecture des chaînes copolymères (linéaire ou cyclique) mais aussi en fonction de la température. Hormis le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) qui s'auto-assemble en micelles cylindriques dans un solvant sélectif du bloc PI, la totalité des systèmes étudiés, PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans le DMF, PS_{290}-*b*-PI_{110} et tétrabloc (L) et (C) dans les différents solvants de l'étude, forment des micelles sphériques à température ambiante. Les micelles de copolymères cycliques ont des rayons hydrodynamiques inférieurs à ceux des micelles des précurseurs linéaires.

La température est un paramètre important des processus d'auto-assemblages. Ainsi elle permet de modifier la morphologie des nanoparticules d'un copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans un solvant sélectif du bloc poly(isoprène), ou de conduire à la démicellisation de systèmes tétrablocs (L) et (C) dans l'heptane, ou elle peut encore ne pas induire de changements (dans les solvants sélectifs du polystyrène). Lorsque la température augmente, le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane et le décane se trouve successivement sous la forme de micelles cylindriques, de chaînes libres, de petites vésicules ou de gros agrégats que nous supposons être des vésicules. Ces vésicules seraient obtenues à partir des micelles cylindriques, l'augmentation de température favorisant le rapprochement des micelles cylindriques en créant des interactions entre leurs cœurs PS. Ces cylindres accolés pourraient former par coalescence des vésicules de rayon > 100 nm. Une telle transition cylindre-vésicule a déjà été mise en évidence dans le cas de copolymères PS-*b*-PI cycliques par augmentation de la concentration. L'originalité de nos résultats est qu'une telle transition se révèle aussi possible dans le cas d'un copolymère PS-*b*-PI linéaire en solution diluée, et qu'elle est thermo-induite.

L'étude des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques a montré que ces copolymères s'auto-assemblent en micelles sphériques dans des alcools, sélectifs du bloc PVME. Pour obtenir ces auto-assemblages, il est nécessaire d'utiliser la méthode de

solubilisation par co-solvants, le THF jouant le rôle du co-solvant non sélectif (bon solvant des deux blocs). Seule la solubilisation du copolymère cyclique de fraction volumique en PS la plus élevée s'est avérée impossible, mais son précurseur linéaire a néanmoins pu être étudié dans l'éthanol. L'auto-assemblage dans des bons solvants du polystyrène ne s'est pas révélé possible. Dans les alcools, le co-solvant ne modifie pas la taille des micelles obtenues. Les micelles sphériques de copolymères cycliques ont toujours un rayon hydrodynamique inférieur à celui des micelles des homologues linéaires et la longueur du bloc PS détermine le rayon de la micelle. Les micelles sphériques examinées ne sont pas thermo-sensibles.

Dans l'eau, les PS-*b*-PVME linéaires et cycliques peuvent s'auto-assembler sous certaines conditions de composition et de préparation. Seuls les copolymères dont la fraction volumique en PS est inférieure à 50 % peuvent être examinés en solution aqueuse. Cette solubilisation n'est possible que par l'emploi du THF comme co-solvant, et à basse température. La diffusion de lumière seule n'a pas permis de déterminer la morphologie des auto-assemblages formés dans l'eau, en raison de la grande polydispersité des objets formés. Grâce à la cryo-MET, nous avons pu montrer la formation majoritaire de cylindres, et parfois de vésicules. Les micelles cylindriques se composent d'un cœur PS et d'une couronne PVME. Des blocs PS de même longueur donnent des cylindres de rayons du cœur identiques, la longueur du bloc PVME définissant la taille de la couronne.

Des vésicules mono et multilamellaires, composées de bicouches de PS et de couronnes de PVME, ont également été observées dans certaines conditions. Les vésicules simples, unilamellaires, sont obtenues à partir des cylindres comme en atteste l'observation de structures transitoires en forme de « pieuvre ». Afin de minimiser leur énergie libre, ces vésicules ont une bicouche PS moins épaisse que le cœur des cylindres. La formation des vésicules multilamellaires nécessite un mécanisme de formation complexe et plusieurs hypothèses ont été envisagées. Nous pensons que l'auto-assemblage des chaînes copolymères selon cette organisation pourrait être imputé au THF qui diminue les interactions eau/PVME, modifiant ainsi la sélectivité de l'eau vis à vis du PVME. La formation de vésicules semble favorisée par l'architecture linéaire des copolymères à blocs PS-*b*-PVME.

Par ailleurs, le PVME présentant une LCST dans l'eau, les objets formés à partir des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques sont thermo-sensibles. Une augmentation de température conduit, entre 25 et 32 °C, selon l'architecture, à une déstabilisation du système. Les micelles cylindriques se cassent pour donner des cylindres moins nombreux et plus courts, ou s'agrègent. Les vésicules semblent résister à une augmentation de la température. La solution devient turbide et le système finit par précipiter.

CHAPITRE 4 : AUTO-ASSEMBLAGE EN MASSE DES COPOLYMERES LINEAIRES ET CYCLIQUES

Dans ce quatrième chapitre, nous abordons l'étude des propriétés d'auto-organisation en masse des copolymères diblocs PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires et cycliques, dont la synthèse a été décrite au chapitre II. L'effet de l'architecture des chaînes sur les morphologies formées sera étudié, de même que celui de la fraction volumique en PS, ou encore la température. Pour conduire cette étude, nous avons mesuré les températures de transition vitreuse par analyse enthalpique différentielle (DSC) et les résultats ont été préalablement présentés dans le chapitre II. Les températures de dégradation des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques ont été déterminées par analyse thermo-gravimétrique (ATG). Afin de déterminer plus finement les morphologies obtenues au cours du processus d'auto-assemblage, nous avons également utilisé la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Nous allons dans un premier temps présenter les principales méthodes expérimentales de préparation des échantillons et de leur analyse, avant d'énoncer les résultats obtenus.

I. Techniques expérimentales

I. 1. Préparation des films de copolymères

Les films de copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires et cycliques étudiés en SAXS ont été préparés par évaporation lente. Cette méthode consiste à solubiliser moléculairement les copolymères dans un solvant non sélectif (bon solvant des deux blocs), ou sélectif (bon solvant) de l'un des blocs. Le solvant est ensuite évaporé lentement, à température ambiante. Au cours du processus d'évaporation, la concentration en copolymère augmente et le phénomène de micro-séparation de phases se met en place, en raison de l'incompatibilité entre les blocs, dans le cas de copolymères PS-*b*-PI. Leurs blocs étant compatibles, le cas des copolymères PS-*b*-PVME est différent. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Pour ralentir l'évaporation du solvant, les solutions initiales sont placées sous atmosphère saturée en solvant, de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique de la séparation de phases.

Pour les systèmes PS-*b*-PI, nous avons utilisé respectivement le tétrahydrofurane (THF) et le toluène comme solvants non sélectifs. Des films ont aussi été préparés dans l'heptane (bon solvant du bloc PI) et le diméthylformamide, DMF (bon solvant du bloc PS).

En ce qui concerne les copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques, la majorité des films a été réalisée dans le THF, et quelques essais ont été effectués dans le méthanol et l'éthanol, solvants sélectifs du bloc PVME.

La solubilité, au niveau moléculaire, des copolymères PS-*b*-PI dans le THF ou le toluène n'est plus à démontrer. Nous avons néanmoins déterminé, au chapitre précédent, des rayons hydrodynamiques compris entre 4 et 5 nm pour les systèmes diblocs linéaires, de 6 nm pour les tétrablocs, et cette taille est vraisemblable pour des chaînes copolymères isolées en bons solvants.

Quant à la solubilité moléculaire des copolymères PS-*b*-PVME dans le THF, des expériences de diffusion dynamique de la lumière, présentées au chapitre III, ont pu en attester. Là encore, nous avons déterminé des R_H faibles, de l'ordre de 2 nm.

Ainsi, dans le cas des films réalisés en solvants non sélectifs, nous pouvons être certains que si une structure organisée est formée, celle-ci résulte uniquement du processus de micro-séparation de phases, l'utilisation de solvants non sélectifs ne conduisant pas à la formations de structures organisées en solution.

Des films relativement épais (de l'ordre de 0,5 mm) ont été réalisés à partir de solutions à 10 % en masse de copolymère, sur une période d'évaporation minimale de 7 jours, à température ambiante. Lorsque l'évaporation est complète, les films sont laissés 24 h à l'étuve sous vide à température ambiante, puis ils subissent un recuit pendant deux jours à 120 °C ou 150 °C sous vide. Cette température permet de se situer bien au-dessus des températures de transition vitreuse de chacun des blocs. En effet, nous pouvons rappeler ici les caractéristiques des copolymères étudiés :

Tableau 21 : Rappels des caractéristiques des copolymères PS-*b*-PI étudiés, [a] masses molaires obtenues par CES, [b] χ = 0,1116 pour un copolymère linéaire, [c] obtenues par DSC

Système	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Fraction volumique en PS (ϕ_{PS})	χN^b	Tg (PI)[c] (°C)	Tg (PS)[c] (°C)
PS_{166}-*b*-PI_{278} (L)	36170	0,44	49,5	- 10	103,5
Tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L)	45600	0,63	56,6	13,5	97

Tableau 22 : Rappels des caractéristiques des copolymères PS-*b*-PVME étudiés, [a] masses molaires obtenues par CES, [b] χ = pour un copolymère linéaire, [c] obtenues par DSC

Copolymère	Architecture	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Fraction volumique en PS (ϕ_{PS})	χN^b	Tg [c] (°C)
PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$	(L)	13000	0,44		-5,6
	(C)				-12,8
PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$	(L)	15200	0,40		-8,5
	(C)				-13,4
PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$	(L)	8900	0,65		30,7
	(C)				14,1
PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$	(L)	19300	0,56		13,9
	(C)				-8,2

Dans le cas des copolymères PS-*b*-PI (L) et (C), un agent anti-réticulant, l'irganox, a été ajouté en faible quantité à la solution (de l'ordre de 1 % massique), avant évaporation lente du solvant.

Dans le cas des films préparés à partir d'un solvant sélectif de l'un des blocs, nous avons vérifié en DLS que la solution de départ est une solution concentrée de micelles. Avec ces films, nous désirons savoir si l'évaporation du solvant amène alors à la déposition de micelles. Nous nous attendons à la formation de films comportant une organisation plus ou moins définie de sphères. Nous souhaitons aussi étudier l'influence du recuit sur une telle morphologie.

I. 2. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Le principe et le formalisme utilisé dans le cas des solutions diluées sont décrits dans le chapitre « matériel et méthodes ». On peut rappeler ici l'expression, à un pré-facteur près (le contraste), de l'intensité diffusée théorique, qui est dépendante du facteur de forme des objets P(q) et du facteur de structure S (q):

$$I_{théo}(q) = AP(q)S(q)$$

En solution diluée, les corrélations entre objets sont inexistantes et le facteur de structure S(q) est égal à 1. L'intensité diffusée dépend alors uniquement du facteur de forme

P(q). À l'opposé, en solution concentrée ou en masse, c'est-à-dire la situation qui nous intéresse ici, les interactions entre objets sont généralement très importantes. C'est alors le facteur de structure S(q) qui contribue le plus à l'intensité diffusée. Le profil du facteur de forme P(q) se caractérise par des oscillations décroissantes avec q. Dans le cas d'un arrangement aléatoire de sphères, un seul pic est observé. Les positions des minima sont caractéristiques de la forme des objets. Le signal du facteur de structure S(q) présente des pics successifs décroissants en intensité. Les positions relatives des maxima de ces pics sont fonction de la structure. Le tableau 23 présente les positions relatives des pics de la structure, à partir du premier ordre, pour les phases les plus couramment observées dans les systèmes de copolymères à blocs :

Tableau 23 : Positions caractéristiques des pics de structure pour les morphologies les plus observées dans les systèmes de copolymères à blocs.

Morphologie	Position des pics de structure
Lamellaire	1 ; 2 ; 3 ; 4…
Hexagonale	1 ; √3 ; √4 ; √7…
BCC (Cubique Centrée)	1; √2 ; √3 ; √4…
FCC (Cubique Faces Centrées)	1 ; √3 ; √4 ; √8 ; √11…
G (Gyroïde)	1 ; √6 ; √8 ; √50…

Pour la configuration SAXS (Nanostar), la distance entre l'échantillon et le détecteur est de ~ 106 cm. Cette configuration impose des vecteurs d'onde q compris entre 0,01 $Å^{-1}$ et 0,2 $Å^{-1}$.

II. Copolymères PS-*b*-PI (L) et (C)

II. 1. Cas du copolymère PS_{166}-b-PI_{278} (L)

La fraction volumique en PS du PS_{166}-b-PI_{278} (L) est proche de 0,5. Le diagramme théorique des copolymères PS-*b*-PI, énoncé par Bates[166], montre que pour une telle composition, le système doit s'organiser selon une morphologie lamellaire. Nous voulons donc vérifier ici que le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) se situe bien dans le diagramme de phase.

II. 1. 1. Films de PS_{166}-b-PI_{278} (L) (ϕ_{PS} = 0,44) avant recuit

Les films de copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L), préparés à partir de bons solvants des deux blocs (toluène et THF) et de solvants sélectifs de l'un des blocs (heptane pour le PI et DMF pour le PS), ont d'abord été étudiés avant recuit (Figure 142).

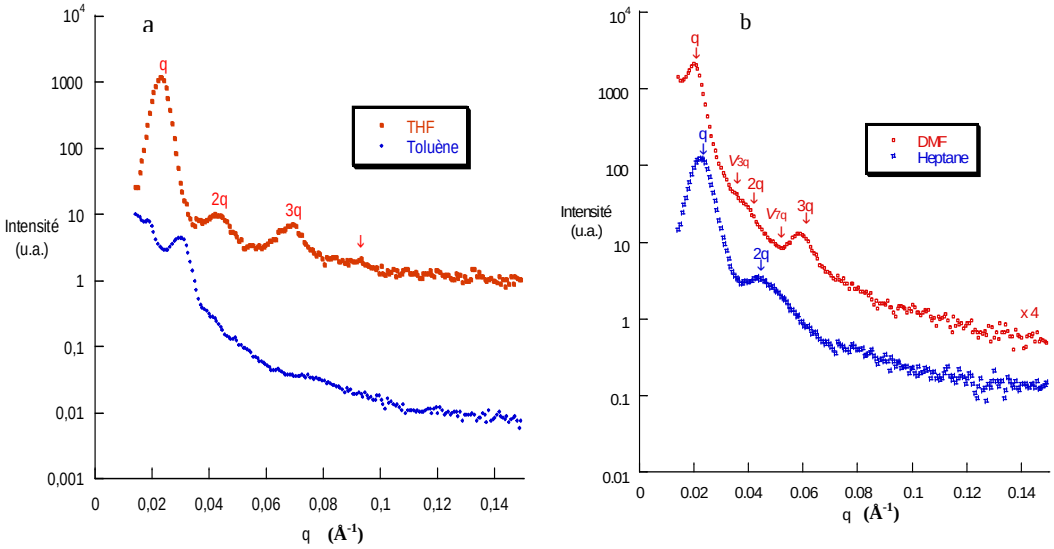


Figure 142 : Profils d'intensité diffusée en SAXS pour les films PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) avant recuit ; a) à partir de solvants non sélectifs ; b) à partir de solvants sélectifs.

Les résultats montrent que le film réalisé à partir du THF présente une organisation lamellaire. En effet, trois pics bien définis et faisant partie de la même série de pics de Bragg sont présents, à q = 0,02291 $Å^{-1}$, 0,04248 $Å^{-1}$ et 0,06873 $Å^{-1}$. Un quatrième pic, de résolution plus faible, apparaît aussi à une valeur de q de 0,08878 $Å^{-1}$. Ces réflexions donnent des rapports caractéristiques 1 : 2 : 3 : 4, signature d'une phase lamellaire (Figure 142a). La distance interlamellaire, caractéristique de la morphologie ($d_{lam} = 2\pi/q^*$ où q* correspond à la position du premier pic), est alors de 270 Å.

Le film réalisé à partir du toluène (autre solvant non sélectif) ne permet pas de conclure de manière convaincante. Un seul pic est observable à q = 0,0299 $Å^{-1}$.

Les profils d'intensité des films obtenus à partir de solvants sélectifs (heptane sélectif du bloc PI et DMF sélectif du PS) présentent des morphologies différentes (Figure 142b). Dans le cas du film préparé à partir du DMF, seuls les pics présents à q = 0,02083 $Å^{-1}$ et à 0,05903 $Å^{-1}$ sont intenses, c'est-à-dire des réflexions de rapports caractéristiques 1 : 3. On peut malgré

tout deviner trois autres pics, à √3q, √4q et √7q. Les positions relatives des réflexions sont caractéristiques d'un arrangement de type hexagonal. Le DMF est un bon solvant du PS et le PS_{166}-b-PI_{278} (L) est un copolymère quasi-symétrique. Nous avons donc des cylindres de PI dans une matrice de PS (Schéma 46). La distance entre cylindres est définie par la relation :

$$d_{hex} = \frac{4\pi}{q^* \sqrt{3}} \qquad (38)$$

Nous calculons alors que la distance caractéristique de cet arrangement hexagonal est de 348 Å.

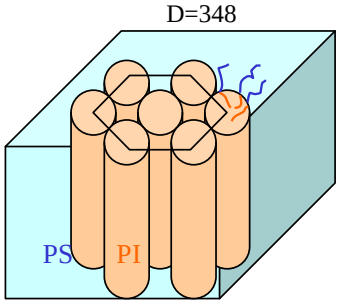


Schéma 46 : Représentation schématique de l'arrangement hexagonal dans le film de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) préparé à partir du DMF.

Dans le cas de l'heptane, deux pics sont observables clairement, à q = 0,02292 $Å^{-1}$ et 0,04375 $Å^{-1}$. Ces positions laissent présager une organisation lamellaire (1 : 2), de périodicité 274 Å ($d_{lam} = 2\pi/q^*$). Les organisations obtenues pour les films de copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) réalisés à partir d'heptane (sélectif du bloc PI) et de DMF (sélectif du PS) sont donc différentes. Dans l'heptane, le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) forme des micelles cylindriques alors qu'il s'auto-assemble en micelles sphériques dans le DMF. Les organisations en solutions sont donc différentes, il semble logique qu'elles le soient en masse, dans le cas de films préparés à partir de solvants sélectifs.

Nous avons pu réaliser une analyse par microscopie électronique en transmission du film préparé dans l'heptane (Collaboration avec Martin Brinkmann, Strasbourg, ICS, Figure 143). L'échantillon est marqué au tétraoxyde d'osmium (OsO_4) qui s'accroche sur les doubles liaisons. Les zones de PI apparaissent donc sombres sur le cliché.

Deux morphologies distinctes sont nettement visibles sur la Figure 143. Nous pouvons remarquer la formation d'une phase lamellaire peu ordonnée (cercles rouges Figure 143). Mais nous pouvons aussi distinguer la présence de petits cylindres (cercles bleus). Ils apparaissent

en clair dans une matrice noire. Nous sommes donc en présence d'un cœur de PS dans une matrice de PI, ce qui coïncide avec l'organisation en solution du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans l'heptane. La MET confirme alors les résultats obtenus par SAXS : les micelles se sont arrangées en phase lamellaire peu organisée. Il y a une parfaite correspondance entre les pics obtenus par SAXS et la méthode d'imagerie. De même, la distance inter lamellaire mesurée sur les images obtenues en MET correspond à celle déterminée par SAXS. Toutes les micelles ne se sont pas réarrangées en lamelles ce qui explique l'observation du dépôt de micelles.

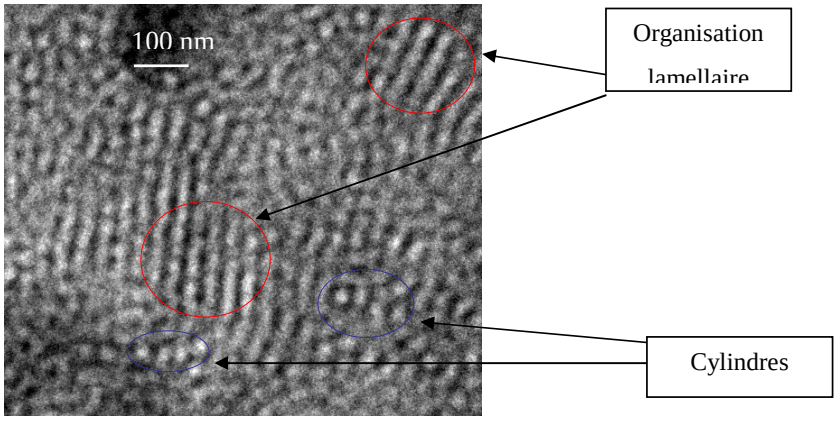


Figure 143 : Photographie de MET, marquage avec OsO_4 du PS_{166}-*b*-PI_{278} dans l'heptane avant recuit.

II. 1. 2. Films de PS_{166}-b-PI_{278} (L) après recuit

Nous avons ensuite procédé à l'étape de recuit. Cette étape doit permettre d'atteindre l'équilibre thermodynamique des films. En effet, cet équilibre est obtenu lorsque les copolymères ne sont soumis à aucune contrainte (effet d'un solvant sélectif) et que la morphologie adoptée respecte celle connue par le diagramme de phase. Les résultats sont représentés sur la Figure 144.

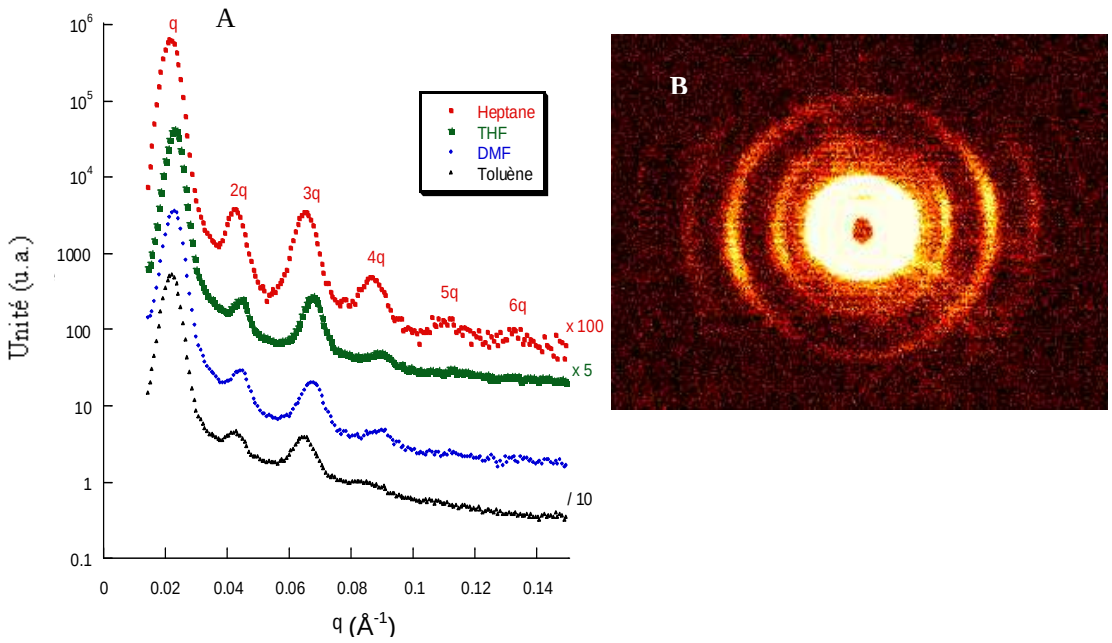


Figure 144 : A) Profils d'intensité diffusée en SAXS (Nanostar) pour les films de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) après recuit à partir de différents solvants à température ambiante. B) Profil d'intensité en 2D pour le film d'heptane après recuit.

La figure 144A présente le profil de l'intensité diffusée par les films de copolymère dibloc PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) après recuit. Tous les films s'organisent avec une morphologie lamellaire, quel que soit le solvant à partir duquel le film a été préparé. Au cours de l'étape de recuit, les chaînes polymères se réarrangent pour former la configuration prévue par le diagramme de phase. Dans le cas du film réalisé à partir du DMF, nous pouvons ainsi caractériser une transition ordre-ordre. L'étape de recuit permet de passer d'un arrangement hexagonal à une phase lamellaire de périodicité nettement inférieure à la distance caractéristique de l'arrangement hexagonal observé avant recuit. Dans le cas du toluène, si aucune morphologie ne peut être clairement déterminée avant recuit, celui-ci induit l'organisation lamellaire initialement attendue.

La distance caractéristique dans le cas des films préparés dans le THF et le DMF est comparable, après recuit (tableau de la Figure 144C). Par contre, le film réalisé à partir de l'heptane s'organise avec un ordre à plus longue portée que ceux réalisés à partir de solvants non sélectifs.

La figure 144B présente le profil d'intensité en 2 dimensions du film préparé à partir de l'heptane. Il apparaît, en plus de cet ordre à longue portée, une direction privilégiée. Un arrangement à si longue portée provient sûrement de l'étape de préparation du film. La solubilisation dans un solvant sélectif amène un regroupement des segments de même nature chimique. En effet, même pour une solution concentrée, les PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) conservent une micellisation monodisperse. Avant même l'évaporation du solvant, la formation de micelles facilite l'organisation massique des chaînes entre elles. L'étape de recuit a donc permis au cœur de la micelle (blocs PS) de retrouver un peu de mobilité et de s'organiser à plus longue portée. Elle amène un meilleur regroupement correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Les films après recuit ont eux aussi été observés par microscopie électronique en transmission (MET). La Figure 145 présente les images obtenues sur le film réalisé à partir de THF (A) et d'heptane (B). Dans les deux cas, nous observons bien la formation d'une structure lamellaire. Malgré l'approximation des distances, les domaines calculés à partir de q_{max} sont proches de ceux observés par microscopie.

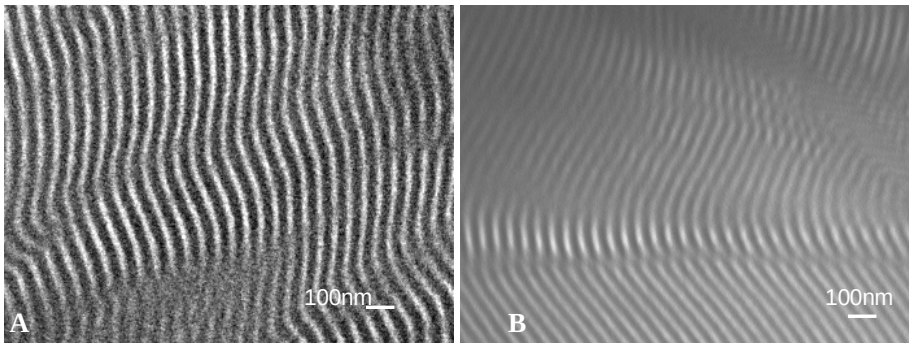


Figure 145 : Photographies par MET, marquage avec OsO_4 : A) PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) THF après recuit ; B) PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) heptane après recuit.

A la suite de ces études, nous avons analysé les films pour voir si l'étape de recuit n'avait pas dégradé le copolymère. Comme nous l'avons indiqué précédemment, le recuit est effectué à 120 °C et les segments de PI sont susceptibles de réticuler, malgré la présence de l'agent anti-réticulant, qui capte les radicaux (l'irganox). Une méthode de vérification de la non altération du copolymère consiste en la dissolution du film dans de l'heptane, selon la méthode présentée dans le chapitre III. Une analyse en DLS permet alors ensuite de constater

que l'organisation micellaire dans l'heptane n'est pas modifiée. Les micelles observées conservent un R_H de 23 nm et une distribution en taille étroite. Une analyse en CES montre aussi que la masse molaire des chaînes n'est pas modifiée.

Tableau 24 : Comparaison des structures obtenues dans les films de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) avant et après recuit.

Solvant	Sélectivité du solvant	Recuit	Morphologie	Distance caractéristique (Å)
THF	Non sélectif	Avant	Lamellaire	270
		Après		274
Toluène	Non sélectif	Avant	Pas de conclusion	-
		Après	Lamellaire	284
Heptane	PI	Avant	Lamellaire	274
		Après		290
DMF	PS	Avant	Hexagonale	348
		Après	Lamellaire	276

II. 2. Cas du tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) (ϕ_{PS} = 0,63)

Hadjichristidis[270] a présenté une étude sur l'organisation d'un tétrabloc symétrique. Il obtient dans ce cas, à partir d'un solvant non sélectif tel que le toluène, la formation d'une phase lamellaire. Nous présentons ici le cas d'un copolymère tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) possédant une fraction volumique en polystyrène de 0,63.

II. 2. 1. Films de tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) avant recuit

La figure 146 présente les profils d'intensité pour les films obtenus à partir de solvants non sélectifs (146A) et de solvants sélectifs (146B), avant recuit.

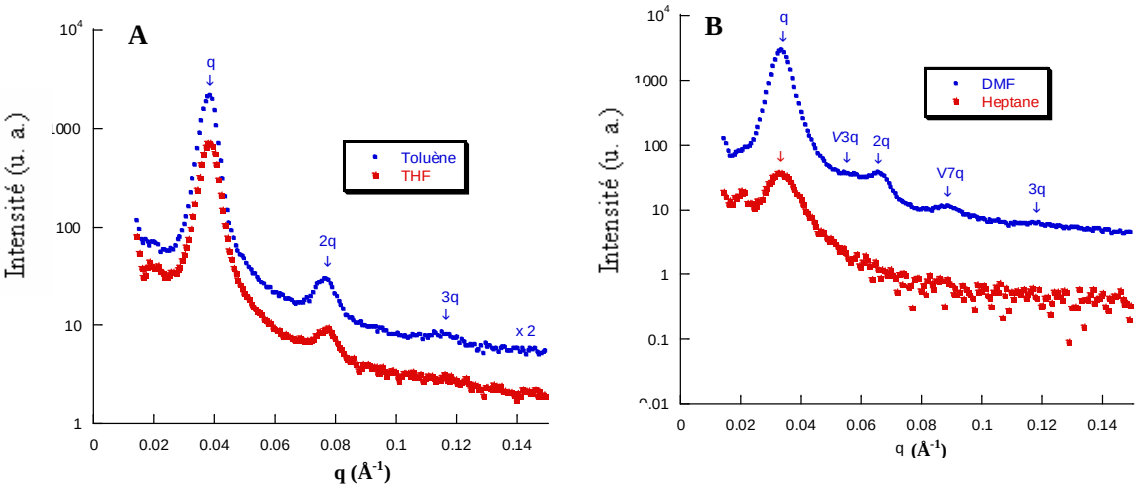


Figure 146 : Profils d'intensité diffusée en SAXS (Nanostar) des films de tétrabloc (L) sans recuit : A) à partir de solvants non sélectifs (THF et Toluène) ; B) à partir de solvants sélectifs.

Les films préparés à partir du THF et du toluène (bons solvants des deux blocs) présentent le même profil d'intensité et s'organisent selon une structure lamellaire. Dans le cas de ces deux solvants non sélectifs, la position du premier pic est pratiquement la même, respectivement à des valeurs de q de 0,0384 $Å^{-1}$ et de 0,0384 $Å^{-1}$. Dans le THF, seuls deux pics sont intenses, le deuxième se trouvant pour une valeur de q de 0,0768 $Å^{-1}$ (ordre 1 : 2). Dans le toluène, un troisième pic est relativement bien défini, et on déduit de la position des pics une structure lamellaire. Comme la valeur de q au premier pic est la même dans le THF et le toluène, on en déduit une structure lamellaire de distance caractéristique de 164 Å dans les deux cas. Cette distance diffère de celle mesurée dans le cas de la structure lamellaire observée pour le film de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) préparé dans le THF, avant recuit (270 Å). Cette diminution de la périodicité de la morphologie lamellaire peut être imputée au degré de polymérisation des blocs. Même si les degrés de polymérisation totaux des blocs PS et PI sont supérieurs, dans le cas du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L), à ceux du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L), la segmentation de l'architecture du tétrabloc induit des domaines plus courts. D'autre part, dans le cas du tétrabloc, nous n'observons pas de différence entre les films préparés à partir du THF et du toluène, contrairement au cas des films de copolymère PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) préparés à partir de ces mêmes solvants. Le film de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) préparé à partir du toluène ne présentait en effet pas de morphologie particulière.

Avant recuit, les films de copolymère tétrabloc linéaire réalisés à partir de solvants sélectifs ne s'organisent pas de la même façon. Celui obtenu à partir du DMF semble s'organiser de manière hexagonale alors que celui provenant de l'heptane ne présente pas de morphologie particulière. La différence entre ces deux films provient probablement de la vitesse d'évaporation des solvants. Malgré une atmosphère saturée en solvant, l'heptane est beaucoup plus volatile que le DMF. Cela amène donc, dans le cas du DMF, à un mécanisme d'auto-assemblage plus lent et donc plus « efficace ». Même si le tétrabloc présente une organisation micellaire définie en solution dans ces deux solvants sélectifs de l'un des blocs, une évaporation rapide ne permet pas une bonne mobilité des chaînes.

Dans le cas du film préparé à partir du DMF, avant recuit, on relève une série de pics à q = 0,0334 $Å^{-1}$; 0,0577 $Å^{-1}$; 0,066 $Å^{-1}$; 0,0889 $Å^{-1}$ et 0,117 $Å^{-1}$. Cela correspond à des réflexions d'ordre 1 : √3 : √4 : √7 : √9, caractéristiques d'une structure hexagonale. Le DMF est un solvant sélectif du bloc PS, et la fraction volumique en PS du tétrabloc linéaire est de 0,63. Nous pouvons donc en déduire la formation de cylindres de PI dans une matrice de PS. La position du premier pic (notée q*) de l'intensité diffusée pour le film provenant du DMF permet de définir une distance entre les cylindres formés par les segments de PI de 220 Å.

Cette distance caractéristique est inférieure à celle déterminée dans le cas du copolymère dibloc linéaire (film issu du DMF sans recuit). Nous pouvons une fois de plus, interpréter ce résultat grâce à des considérations de longueur de blocs. La matrice, composée des blocs PS, ainsi que le diamètre des cylindres de PI se trouvent réduits dans le cas du tétrabloc (Schéma 47). Les branches des différents blocs sont plus courts et induisent la diminution de la périodicité lamellaire.

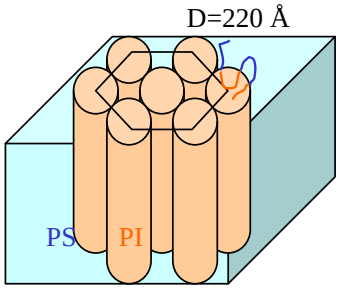


Schéma 47 : Structure hexagonale dans les films de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) préparés à partir du DMF, avant recuit.

Le Tableau 25 résume les résultats obtenus sur les films de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) avant recuit.

Tableau 25 : Films de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) avant recuit : morphologies et distances caractéristiques.

Solvant	Sélectivité du solvant	Morphologie	Distance caractéristique (Å)
THF	Non sélectif	Lamellaire	164
Toluène	Non sélectif	Lamellaire	164
Heptane	PI	Pas d'organisation	-
DMF	PS	Hexagonale	220

II. 2. 2. Films de tétrabloc PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) après recuit

La Figure 147 présente les profils d'intensité pour les films de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) après recuit. Ceux obtenus à partir de solvants non sélectifs (THF et toluène) conservent la morphologie adoptée avant l'étape de recuit, c'est-à-dire une structure lamellaire. Le tableau de la Figure 147B montre que le premier pic a quasiment la même position dans le cas du THF et dans celui du toluène, respectivement q* = 0,0381 Å et q* = 0,0383 Å. Nous calculons donc une période d_{lam} ($d_{lam} = 2\pi/q^*$) de 164 Å. L'étape de recuit ne permet pas dans ce cas de modifier la distance caractéristique de la structure et d'amener un ordre à plus longue portée.

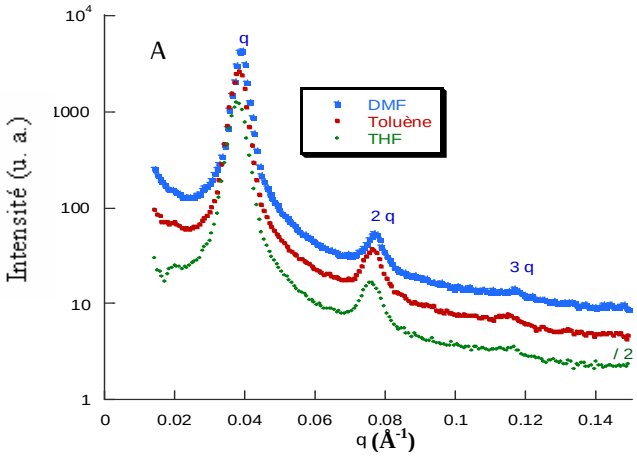


Figure 147 : A) Profils d'intensité diffusée en SAXS des films de tétrabloc linéaire après recuit. B) Distances caractéristiques des films de tétrabloc linéaire après recuit.

Le film obtenu à partir du DMF présente quant à lui, après recuit, une transition ordre-ordre. Le schéma 48 illustre cette transition.

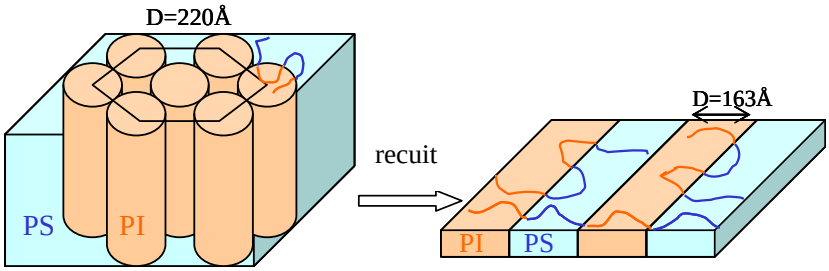


Schéma 48 : Représentation schématique de la transition ordre-ordre du film de tétrabloc (L) réalisé dans le DMF.

Le film préparé dans le DMF passe d'un arrangement hexagonal à une morphologie lamellaire lorsqu'il subit un recuit sous vide à 120 °C. Comme nous l'avons évoqué dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L), l'étape de recuit assure une certaine mobilité aux chaînes de PS et permet ainsi aux chaînes copolymères de se retrouver à l'équilibre thermodynamique. L'étape de recuit permet le réarrangement des chaînes de manière à ce qu'elles s'auto assemblent de la même façon que dans les films réalisés à partir de solvants non sélectifs. De même, la période de cette structure lamellaire, obtenue après recuit du film préparé dans le DMF, correspond exactement à celles des morphologies lamellaires observées dans les films préparés à partir du THF ou du toluène (d_{lam}=163 Å). Le recuit permet donc, dans ce cas, une transition ordre-ordre qui s'accompagne d'une diminution de la distance caractéristique de la structure. Le même phénomène a pu être observé dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) dans les mêmes conditions.

Les distances caractéristiques sont proportionnelles au degré de polymérisation des blocs. Nous pouvons ainsi caractériser, par le rapport $R = d_{\text{avant recuit}} / d_{\text{après recuit}}$, l'évolution des distances caractéristiques de la structure avant et après recuit. Ce rapport a des valeurs très proches dans le cas du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) ($R_{\text{tétrabloc}}$= 0,76 et R_{dibloc} = 0,74). Les distances caractéristiques des structures observées dans les films de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L), préparés à partir du DMF, évoluent donc de la même manière sous l'action d'un recuit à 120 °C sous vide. Le recuit induit, pour ces deux systèmes, une transition ordre-ordre (arrangement hexagonal – structure lamellaire) qui se caractérise dans les deux cas par une même évolution de leurs distances caractéristiques.

Dans le cas de l'heptane, nous ne retrouvons pas de correspondance entre les structures observées dans le cas du tétrabloc (L) et du PS_{166}-*b*-PI_{278} (L). Le film de tétrabloc linéaire après recuit présente le même profil d'intensité diffusée que celui observé avant l'étape de recuit (Figure 148).

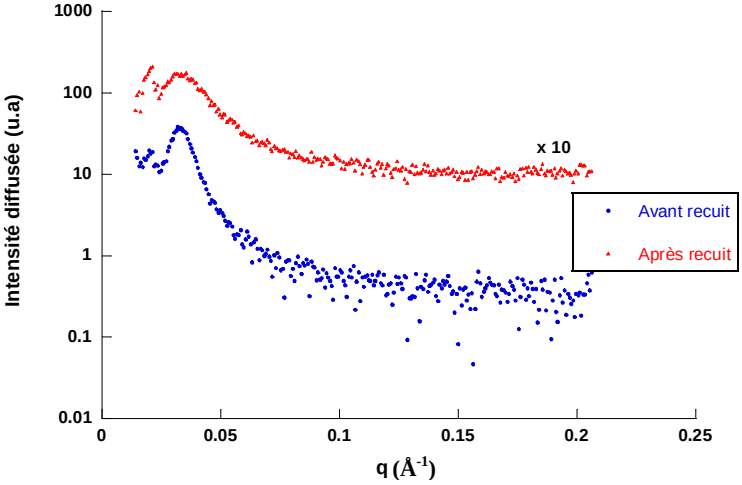


Figure 148 : Profils d'intensité diffusée en SAXS du film de tétrabloc (L) préparé à partir de l'heptane, avant et après recuit.

Dans le cas de ce film, l'étape de recuit ne permet pas le réarrangement des chaînes et l'obtention d'une morphologie similaire à celle observée dans les films de tétrabloc (L) préparés à partir de solvants non sélectifs. Nous pouvons supposer que l'évaporation du solvant (heptane) lors de la préparation du film a été trop rapide. L'étape de recuit n'a peut-être pas pu assurer le désenchevêtrement des chaînes permettant ainsi sa réorganisation en structure lamellaire. Le cas du DMF diffère dans la mesure où il est nettement moins volatile que l'heptane et son évaporation lente permet une première organisation (arrangement hexagonal) avant le recuit. Nous pouvons donc supposer que le film préparé à partir de l'heptane se caractérise par une organisation aléatoire de sphères. À partir de la position du seul pic observable (q*), nous estimons une distance entre sphères de 230 Å.

Tableau 26 : Comparaison des structures obtenues dans les films de PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) avant et après recuit .

Solvant	Sélectivité du solvant	Recuit	Morphologie	Distance caractéristique (Å)
THF	Non sélectif	Avant Après	Lamellaire	164
Toluène	Non sélectif	Avant Après	Lamellaire	164
Heptane	PI	Avant Après	Organisation aléatoire de sphères	230
DMF	PS	Avant Après	Hexagonale Lamellaire	220 163

II. 3. Cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} et du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} cycliques

Il est important d'étudier l'influence de l'architecture des copolymères PS-*b*-PI dibloc et tétrabloc sur leur auto-assemblage en masse. En raison des faibles quantités de copolymères cycliques, nous avons seulement préparé des films de PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) et PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) à partir d'heptane, solvant sélectif du bloc PI. Nous avons vu précédemment que le PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) se réarrange, grâce au recuit, en une morphologie lamellaire comparable à celle obtenue à partir des autres solvants auxquels nous nous sommes intéressés. Dans le cas du tétrabloc linéaire, aucune morphologie particulière n'a pu être obtenue mais nous avons relié ce phénomène à une évaporation trop rapide de l'heptane. Nous pouvons donc conduire la même étude sur des films de copolymères cycliques préparés à partir de l'heptane et confronter les résultats à ceux obtenus pour leurs précurseurs linéaires.

II. 3. 1. Cas du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (ϕ_{PS} = 0,63) cyclique

Dans le cas du PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (C) (Figure 149) il est impossible de déterminer une organisation particulière. Avec ou sans recuit un seul pic (q* = 0,0405 Å) est observé. L'étape de recuit permet seulement d'augmenter l'intensité du pic. La méthode de

préparation du film paraît être, comme dans le cas du précurseur tétrabloc linéaire, un facteur déterminant dans le processus d'auto-assemblage. L'évaporation de l'heptane semble avoir été une fois de plus trop rapide pour permettre une organisation avant ou après recuit. La présence d'un seul pic nous laisse présumer d'un arrangement aléatoire de sphères dont le cœur est composé du bloc PS et la couronne du bloc PI.

La distance caractéristique mesurée est de 191 Å. Cette distance est inférieure à celle déterminée dans le cas de l'équivalent linéaire. Cette tendance a été observée préalablement lors de l'étude des auto-assemblages en solution. Les micelles formées à partir des PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} (L) et (C) en solution dans l'heptane ont un rapport $R_{H(linéaire)}$ / $R_{H(cyclique)}$ égal à 1,19. En masse, nous pouvons calculer, de manière analogue, le rapport des distances caractéristiques $d_{linéaire}$ / $d_{cyclique}$ qui a alors une valeur de 1,20. La concordance de ces deux valeurs semble confirmer que les films réalisés à partir de l'heptane présentent une organisation aléatoire de micelles sphériques.

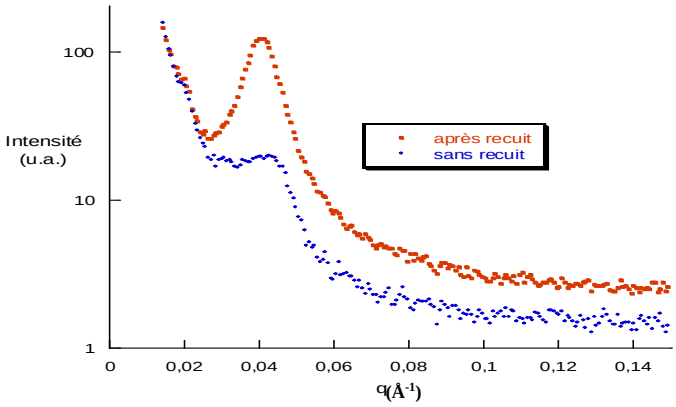


Figure 149 : Profils d'intensité diffusée SAXS pour le tétrabloc cyclique avant et après recuit.

II. 3. 2. Cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (ϕ_{PS} = 0,44) cyclique

Le PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) s'organise sous forme de micelles sphériques en solution dans l'heptane. La formation des micelles du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) dans ce solvant n'impose pas d'autres contraintes que celles liées à l'architecture de ce copolymère. Nous attendons donc le même type d'organisation que celui observé pour le film de PS_{166}-*b*-PI_{278} (L).

Avant recuit, un seul pic de diffusion est observable (Figure 150). Nous pouvons supposer que nous avons un film constitué d'un dépôt aléatoire de micelles sphériques. La vitesse d'évaporation du solvant ainsi que les contraintes internes dues à la cyclisation ne permettent pas à ce type de copolymère de s'organiser en une morphologie définie, avant

recuit. Par contre, l'étape de recuit (120 °C sous vide) permet la réorganisation en structure lamellaire. On constate l'apparition d'une série de pics à q = 0,0278 $Å^{-1}$, 0,0542 $Å^{-1}$ et 0,0819 $Å^{-1}$, d'ordre caractéristique 1 : 2 : 3. Ceci est bien caractéristique d'une morphologie lamellaire. L'apport thermique a donc assuré, malgré les contraintes dues à l'architecture, la mobilité des blocs permettant aux copolymères d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La position du premier pic permet de calculer la période de la morphologie lamellaire d_{lam} = 226 Å. Cette valeur reste en accord avec l'architecture des blocs. En effet, la longueur du bloc présent à l'interface est moins importante dans le cas du PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) que dans celui de son précurseur linéaire (d_{lam} = 290 Å). En solution, la cyclisation implique la diminution du rayon de giration d'un facteur √2 par rapport à celui du précurseur linéaire (obtenue par CES). Même si le rapport d_{lam} (linéaire) / d_{lam} (cyclique) est inférieur à cette valeur, et est ici égal à 1,28, la tendance due à l'architecture des copolymères est respectée.

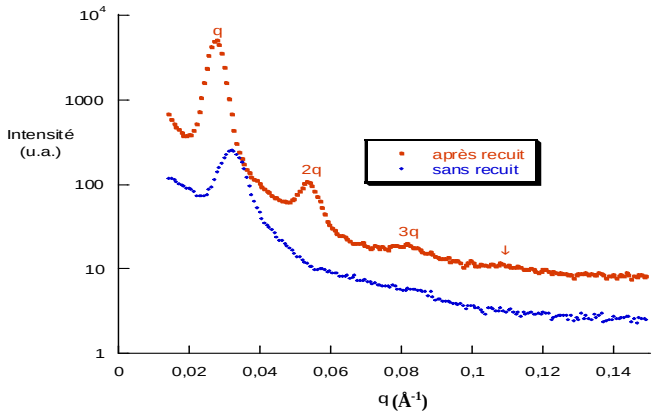


Figure 150 : Profils d'intensité diffusée SAXS pour le PS_{166}-*b*-PI_{278} (C) avant et après recuit.

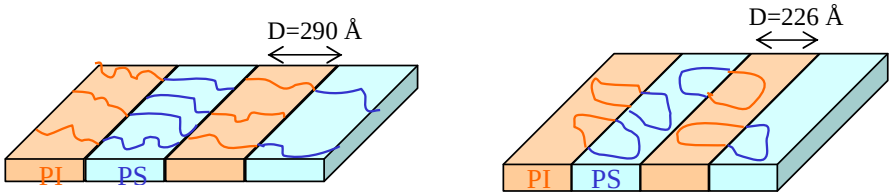


Schéma 49 : Représentation schématique des structures lamellaires dans les films préparés dans l'heptane, après recuit : a) PS_{166}-*b*-PI_{278} (L) et b) PS_{166}-*b*-PI_{278} (C).

III. Copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C)

III. 1. Généralités sur les copolymères PS-*b*-PVME (L)

À notre connaissance, peu de travaux expérimentaux font état de l'auto-assemblage en masse de copolymères PS-*b*-PVME. Les mélanges des homopolymères PS et PVME ont, par contre, été étudiés de manière intensive[271-277]. Si le diagramme de phase des copolymères PS-*b*-PI présente une UCOT (Upper Critical Ordering Temperature) c'est-à-dire qu'au-dessus de cette température critique UCOT, le système est en phase désordonnée (et donc en phase ordonnée en-dessous de cette température critique), le comportement des mélanges PS/PVME est différent. Par analogie avec la LCST (Lower Critical Solution Temperature), on définit une LCOT (Lower Critical Ordering Temperature) c'est-à-dire que le système doit être chauffé au-dessus d'une certaine température pour qu'il s'organise. En dessous de la LCOT, il n'y a pas de séparation de phase, le système est homogène. La LCOT des mélanges de PS et de PVME se situe de plus dans une gamme de températures aisément accessible, de l'ambiante à 100 °C[217]. La question légitime qui se pose alors est : qu'en est-il du digramme de phase des copolymères PS-*b*-PVME linéaires ? Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes posés la même question dans le cas des équivalents cycliques.

Quelques travaux théoriques prédisent le diagramme de phase de copolymères PS-*b*-PVME (L). Dudowicz et Freed[278] prévoient par exemple qu'un tel copolymère présente un diagramme de phase montrant les deux types de comportements, LCOT et UCOT. S'appuyant sur ces prédictions, Hashimoto[217] a synthétisé un copolymère PVME-*b*-DPS (bloc PS deutéré) linéaire, de degré de polymérisation total N_n = 330, et de fraction volumique en PS deutéré de 0,27. D'après les travaux de Dudowicz et Freed[278], la transition ordre-désordre d'un tel copolymère se situe entre 30 et 180 °C, plus précisément ce copolymère devrait être en phase désordonnée pour des températures inférieures à 30 °C, en phase ordonnée (microséparation de phase) entre 30 et 180 °C, et de nouveau en phase désordonnée au-dessus de 180 °C.

Expérimentalement, il apparaît que ce copolymère demeure à l'état désordonné dans la gamme de température étudiée, de 34 à 206 °C[217]. Cho[279] a récemment prédit le diagramme de phase d'un copolymère PS-*b*-PVME linéaire de masse molaire 1 million $g.mol^{-1}$ (Figure 151).

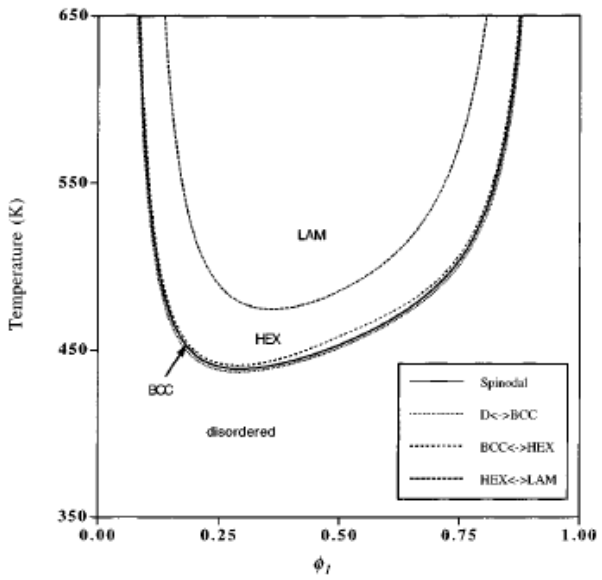


Figure 151 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère PS-*b*-PVME (L) de masse molaire 1 million g.mol^{-1} [279].

III. 2. Copolymères PS-*b*-PVME (L)

Des films de nos 4 copolymères PS-*b*-PVME (L) ont été préparés à partir du THF, avec et sans recuit. Ces films ont été analysés en diffusion de rayons X aux petits angles, de 25 à 190 °C, jusqu'à 230 °C dans le cas du PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L). Nous avons préalablement analysé les copolymères par TGA, et déterminé ainsi la température à partir de laquelle la dégradation commence (perte de masse). Nous avons alors pu constater que nous pouvons chauffer les films de copolymère jusqu'à 190 °C (230 °C pour le PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L)) sans risquer de les dégrader.

Dans tous les cas, dans la gamme de températures considérée, les copolymères sont en phase désordonnée. L'intensité diffusée est très faible. Aucune microséparation de phase ne se produit, et pour les raisons exposées précédemment, il n'est pas possible d'augmenter davantage la température afin d'observer la transition désordre-ordre. L'étape de recuit ne modifie pas le comportement observé.

Les Figures suivantes (152 à 155) représentent les profils d'intensité SAXS enregistrés pour les différents copolymères linéaires, en fonction de la température, avec et sans recuit.

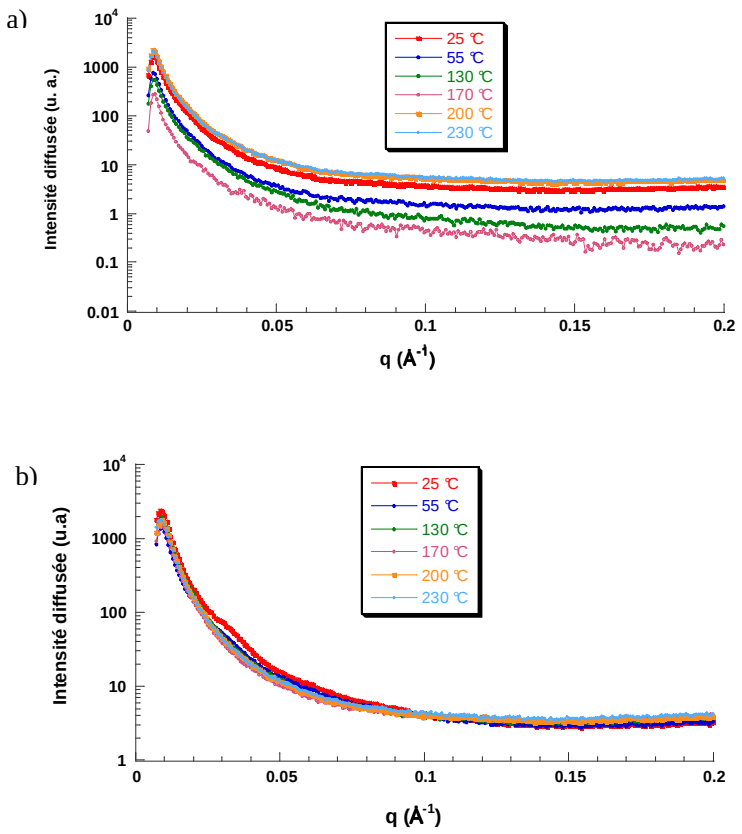


Figure 152 : Profil d'intensité SAXS (Nanostar) du film de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) préparé dans le THF a) sans recuit et b) après recuit.

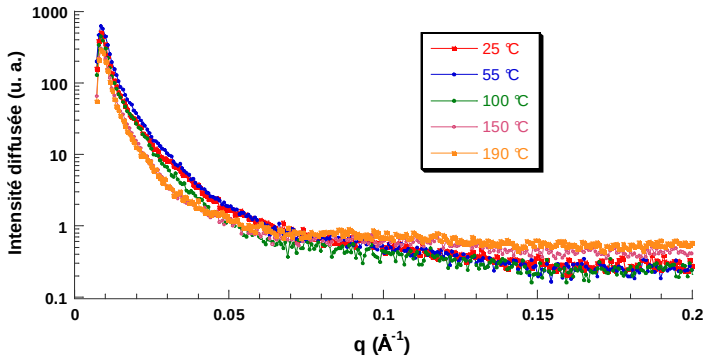


Figure 153 : Profil d'intensité SAXS (Nanostar) du film de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$(L) préparé dans le THF.

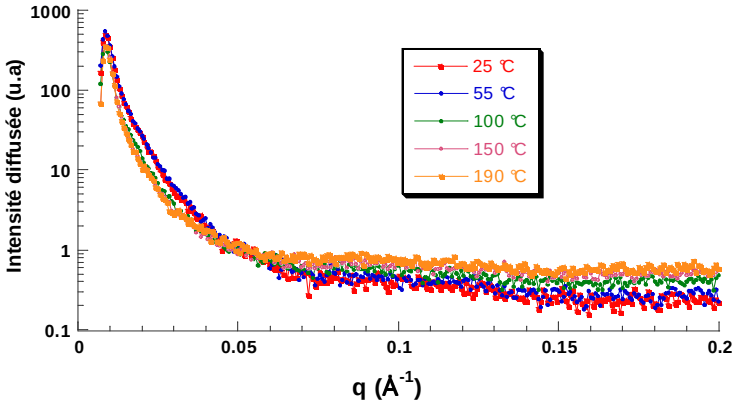


Figure 154 : Profil d'intensité SAXS (Nanostar) du film de PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (L) préparé dans le THF.

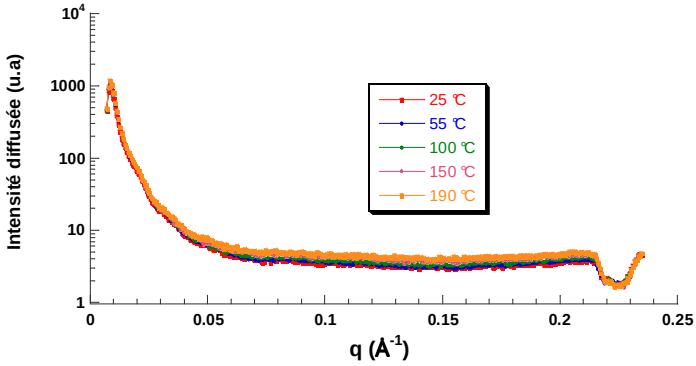


Figure 155 : Profil d'intensité SAXS (Nanostar) du film de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (L) préparé dans le THF.

Pour compléter cette étude, nous avons aussi préparé, dans le THF, un film à partir d'un mélange isomassique d'homopolymères PS_{50} et de PVME (Figure 156). Le degré de polymérisation moyen de l'homopolymère PVME est de 150. Nous nous rapprochons donc, par ce mélange, des compositions du copolymère PS_{50}-*b*-$PVME_{157}$ (L) ou PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L), dont les films dans le THF ne présentent pas de différences. Là encore, dans le cas du film du mélange d'homopolymères, même en augmentant la température, aucune microséparation de phase n'est observée.

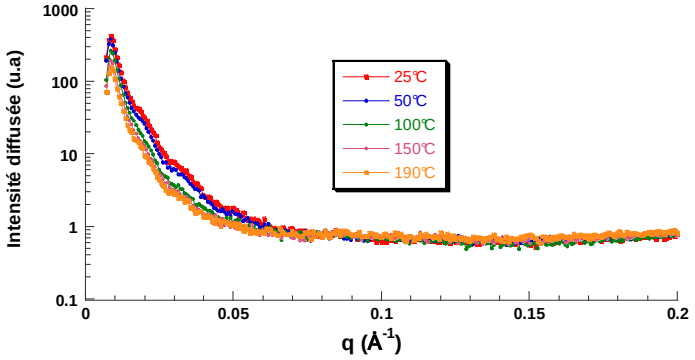


Figure 156 : Profil d'intensité SAXS (Nanostar) du film du mélange $PS_{50}/PVME_{150}$ préparé dans le THF.

Sur certains profils SAXS, pour les films préparés à partir de solvants non sélectifs, il semble qu'un ou deux pics soient parfois observables (Figures 152 à 156). Ces pics se situent toujours aux même valeurs de q et correspondent en fait au capillaire et non à un pic de structure de l'échantillon. Pour un échantillon diffusant beaucoup, leur présence passerait inaperçue, ce qui n'est pas le cas ici car les systèmes sont en phase désordonnée.

Enfin, par analogie avec l'étude menée sur les auto-assemblages en masse des copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques, nous avons préparé deux films de copolymères PS-*b*-PVME (L) à partir d'un solvant sélectif, le méthanol. Nous partons donc d'une suspension de micelles sphériques. Le film de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) a été étudié de 25 à 150 °C. À 25 et 50 °C, on peut relever la présence d'un pic (ainsi que d'une réflexion moins intense), qui disparaît aux températures supérieures (Figure 157). Si l'on suppose que l'on a un dépôt de micelles, alors la position de ce pic, $q^* = 0{,}0310$ $Å^{-1}$ nous indique la distance inter sphères qui a alors pour expression $d_{sphères} = \sqrt{(3/2)}*2*\pi / q^*$ et pour valeur ici 248 Å. Or dans le méthanol, le PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) forme des micelles sphériques de rayon hydrodynamique 12 nm, ce qui est donc en bon accord avec l'observation, ici, d'un dépôt de micelles. Le profil de l'intensité obtenu correspondrait vraisemblablement à un facteur de forme et non de structure, ce qui est un indice supplémentaire d'un dépôt aléatoire de sphères.

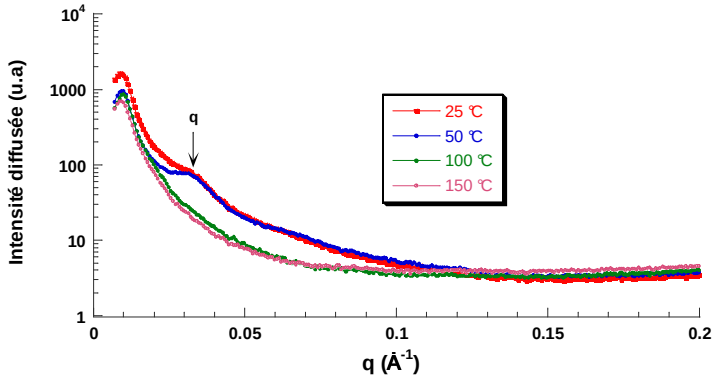


Figure 157 : Profil d'intensité SAXS du film de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (L) préparé dans MeOH en fonction de la température.

Lorsque la température augmente, les deux blocs redeviennent miscibles et on n'observe alors plus les sphères mais un état désordonné.

La même étude a été menée sur un film de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) préparé à partir du méthanol (Figure 158). On observe un pic (moins intense) à q* = 0,0347 $Å^{-1}$ qui nous donne une distance inter sphères de 222 Å pour un rayon hydrodynamique des micelles sphériques en solution de 12 nm. Les résultats concordent donc pour conclure une fois de plus à un dépôt aléatoire de micelles sphériques, qui disparaissent lorsque la température augmente parce que les blocs redeviennent miscibles. On est alors en présence d'un système à l'état désordonné.

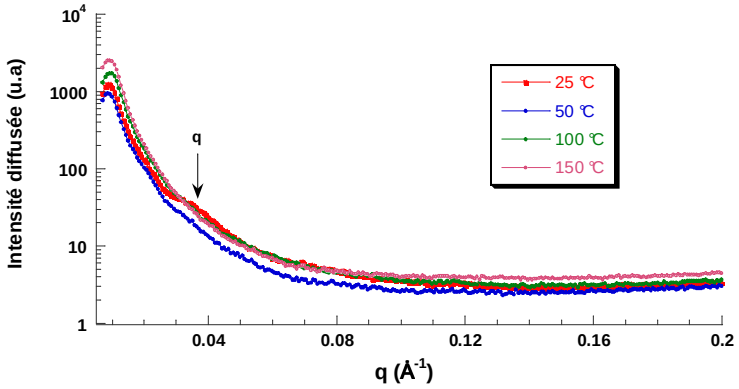


Figure 158 : Profil d'intensité SAXS du film de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (L) préparé dans MeOH en fonction de la température.

Ainsi, aucune organisation n'est observée dans les films préparés à partir du THF (solvant non sélectif). À température ambiante, l'analyse des films préparés dans le méthanol

montre un dépôt aléatoire de micelles. En augmentant la température, les chaînes gagnent en mobilité et le système se retrouve en phase désordonnée. Nous allons maintenant observer si l'architecture induit une microséparation de phase dans le domaine de températures étudié.

III. 3. Copolymères PS-*b*-PVME (C)

Les films de nos 4 copolymères PS-*b*-PVME (C) ont été préparés de la même manière que ceux de leurs homologues linéaires, puis analysés, dans la même gamme de températures, en SAXS (Figures 159 à 162).

Une fois de plus, aucune microséparation de phase n'a pu être observée. La gamme de températures que nous pouvons explorer n'est donc pas assez large pour mettre en évidence d'éventuelles différences dans le diagramme de phase des copolymères PS-*b*-PVME (L) et (C).

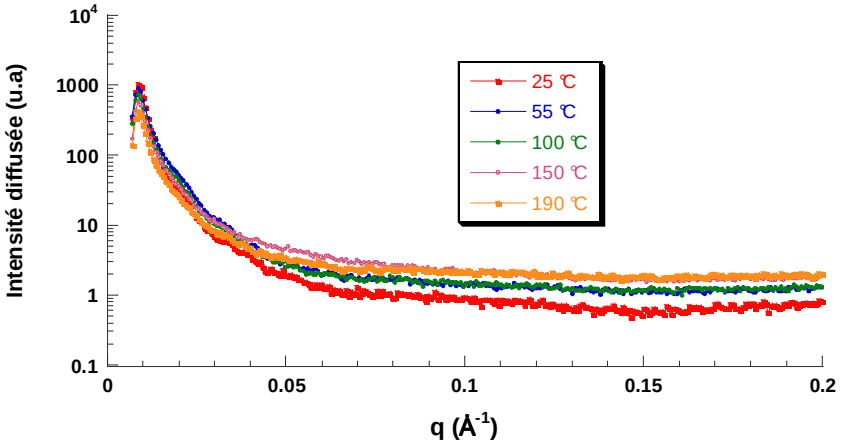


Figure 159 : Profil d'intensité SAXS du film de PS_{59}-*b*-$PVME_{157}$ (C) préparé dans le THF.

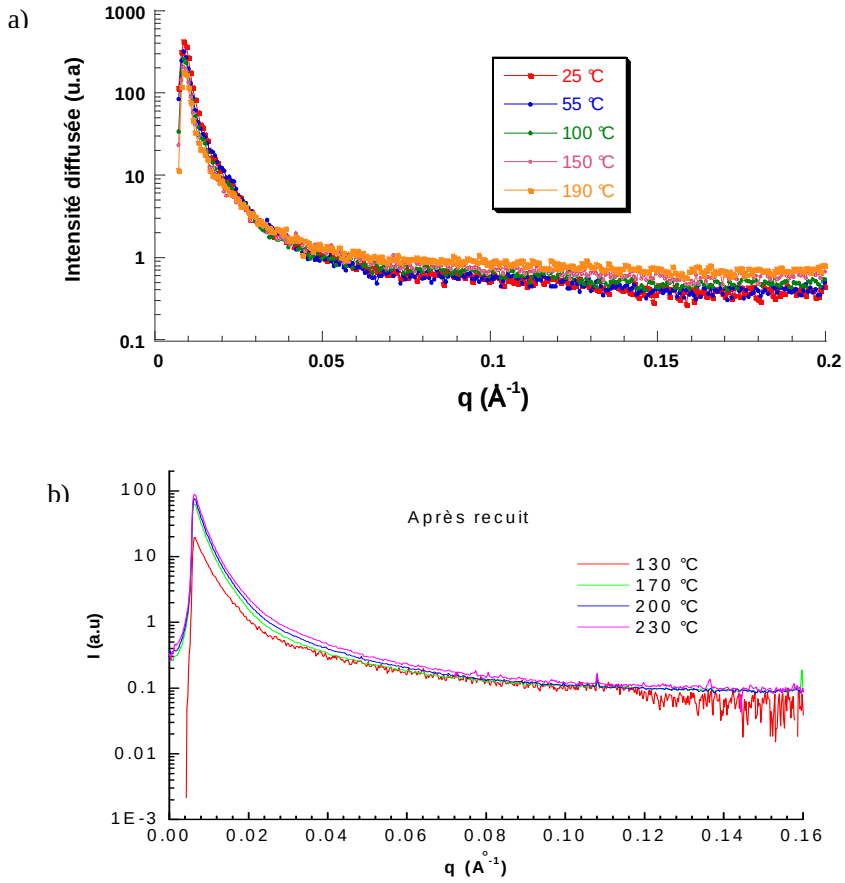


Figure 160 : Profil d'intensité SAXS du film de PS_{56}-*b*-$PVME_{126}$ (C) préparé dans le THF a) sans recuit (Nanostar) et b) après recuit (SAXS ESRF).

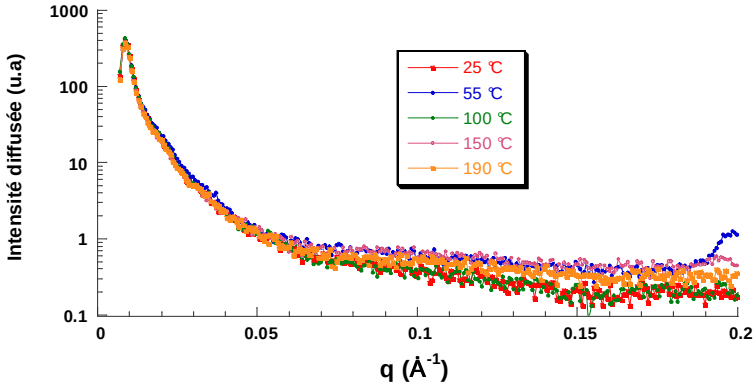


Figure 161 : Profil d'intensité SAXS du film de PS_{110}-*b*-$PVME_{140}$ (C) préparé dans le THF.

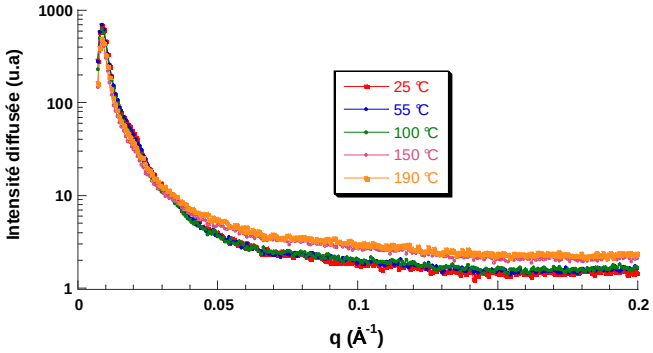


Figure 162 : Profil d'intensité SAXS du film de PS_{56}-*b*-$PVME_{53}$ (C) préparé dans le THF.

Conclusions

L'auto-assemblage en masse des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires et cycliques a été étudié dans ce chapitre.

Dans un premier temps, les propriétés d'auto-assemblage des copolymères PS_{166}-*b*-PI_{278} et PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} linéaires ont été comparées à celles de leurs homologues cycliques. L'effet du solvant utilisé pour la préparation des films a aussi été examiné. En raison des faibles quantités de copolymères cycliques disponibles, nous avons choisi de n'étudier que les films de PS_{166}-*b*-PI_{278} et PS_{130}-*b*-PI_{110}-*b*-PS_{160}-*b*-PI_{107} cycliques préparés à partir de l'heptane. Après recuit, tous les copolymères linéaires s'organisent en phase lamellaire, quel que soit le solvant à partir duquel le film a été préparé. La distance caractéristique de la phase lamellaire obtenue à partir du PS_{166}-*b*-PI_{278} linéaire est pratiquement la même quel que soit le solvant initial. Il en est de même pour le tétrabloc linéaire. Il apparaît que la périodicité de la structure lamellaire des copolymères tétrablocs linéaires est inférieure à celle de copolymères dibloc linéaires à cause de la segmentation des blocs.

Les copolymères tétrablocs n'ont pas montré d'organisation particulière en raison d'une évaporation trop rapide de l'heptane. Le PS_{166}-*b*-PI_{278} cyclique s'organise lui aussi en structure lamellaire après recuit.

Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés d'auto-assemblage en masse des copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques. Aucun n'a montré d'organisation particulière, ils se présentent tous à l'état désordonné. Une augmentation de la température doit

permettre l'organisation de tels systèmes. Cela n'est possible qu'à des températures bien supérieures à la température de dégradation de ces copolymères. Jusqu'à 200 °C, il n'a pas été observé d'auto-assemblage en masse.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail de thèse avait pour objectif principal d'étudier l'influence de l'architecture des copolymères à blocs sur les propriétés d'auto-assemblage en solution et en masse. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la comparaison des architectures linéaire et cyclique. L'absence de bouts de chaînes dans les polymères cycliques et la contrainte apportée par la cyclisation devraient leur confèrer des propriétés différentes de celles des homologues linéaires.

Dans le premier chapitre, nous avons tenté de faire le bilan des méthodes de synthèse des polymères et copolymères cycliques. Nous avons pu constater que deux voies pouvaient mener à l'obtention de macrocycles de dimensions contrôlées : des réactions de cyclisation bimoléculaire et la voie unimoléculaire. Les deux voies nécessitent des conditions de haute dilution de manière à limiter les couplages intermoléculaires. La première méthode consiste à faire réagir un polymère α, ω-difonctionnel avec un composé antagoniste difonctionnel. Bien que réalisé sous conditions de haute dilution, le couplage bimoléculaire conduit presque toujours à la formation d'un mélange de cycles et de polycondensats. La deuxième voie consiste en une réaction de cyclisation entre deux fonctions antagonistes présentes aux extrémités de la chaîne polymère à cycliser. Cette seconde voie, mise au point au LCPO, nécessite la synthèse d'un polymère α, ω-hétérodifonctionnel. Elle a notamment permis l'obtention de copolymères PS-*b*-PI cycliques.

Afin de préparer des copolymères cycliques destinés à être étudiés, nous avons employé la méthode de cyclisation unimoléculaire. Deux types de copolymères ont été préparés : l'un composé de deux blocs hydrophobes polystyrène et poly(isoprène), et l'autre d'un bloc hydrophobe de polystyrène et d'un bloc hydrophile de poly(vinyl méthyl éther). L'intérêt de ce deuxième copolymère est double. En effet, le PVME possède un caractère hydrophile, mais également une LCST dans l'eau. Le second point à signaler est que les blocs PS et PVME sont miscibles. De très nombreux travaux ont porté sur l'étude des mélanges correspondants mais très peu font état de la synthèse et de l'étude physico-chimique des copolymères PS-*b*-PVME. Si l'étude des copolymères PS-*b*-PVME linéaires était originale, celle des équivalents cycliques l'était d'autant plus.

La synthèse des copolymères cycliques a consisté à préparer tout d'abord, par polymérisation anionique et cationique vivante des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires, portant en extrémité de chaîne une fonction dihydroxyméthyl et une fonction diéthyl

acétal. Celles-ci ont été utilisées dans une seconde étape pour réaliser la cyclisation en milieu acide, sous haute dilution. Cette voie permet d'obtenir des copolymères de masses molaires, de dimensions et de distribution des masses molaires contrôlées et bien définies. Des copolymères diblocs et tétrablocs PS-*b*-PI linéaires et cycliques, et des copolymères diblocs PS-*b*-PVME linéaires et cycliques ont ainsi pu être préparés puis étudiés.

Les travaux portant sur l'auto-assemblage en solution des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires et cycliques ont ensuite été réalisés. Les copolymères ont été examinés dans différents solvants sélectifs, soit du bloc PS (DMF, DMA), soit du bloc PI (heptane, décane), soit du bloc PVME (éthanol, méthanol, eau). À cette fin, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. La diffusion de la lumière a été systématiquement employée de manière à déterminer les dimensions et les morphologies des nanoparticules formées en solution dans un solvant sélectif de l'un des blocs. Dans certains cas, la diffusion de rayons X aux petits angles a été utilisée pour compléter l'étude en lumière, notamment lorsque la taille des particules et le domaine de q^2 exploré ne permettait pas de conclure quant à la morphologie des objets examinés. Les techniques d'imagerie, comme la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (MET), ainsi que la cryo-MET, ont permis d'observer directement les nanoparticules formées.

Nous avons pu montrer que la plupart des copolymères PS-*b*-PI linéaires et cycliques, diblocs ou tétrablocs, forment des micelles sphériques dans les solvants sélectifs du bloc PI ou du bloc PS indifféremment : le rayon hydrodynamique des micelles de PS-*b*-PI cycliques est toujours inférieur au rayon hydrodynamique des micelles des précurseurs linéaires. Par contre, le PS_{166}-*b*-PI_{278} linéaire forme des micelles cylindriques dans les solvants sélectifs du PI. Ces micelles cylindriques sont thermo-sensibles et le copolymère présente un comportement de micellisation « anormale», caractérisé par la formation de gros objets éventuellement vésiculaires de R_H supérieur à 100 nm, lorsque la température augmente. Dans les solvants sélectifs du bloc PS, aucun effet de la température n'a été observé, dans la gamme examinée. D'autres copolymères, les tétrablocs linéaires et cycliques dans l'heptane, montrent un comportement classique de démicellisation lorsque la température augmente.

En ce qui concerne les copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques, leur solubilisation nécessite l'emploi du THF comme co-solvant. Dans les alcools (éthanol et méthanol), il se forme des micelles sphériques, le rayon hydrodynamique des cycliques étant à nouveau inférieur à celui des précurseurs linéaires. Le choix du solvant ne modifie pas le

rayon et ces micelles ne sont pas sensibles à un effet de température. Notons que la formation de micelles cylindriques à partir de ces systèmes a été observée dans certaines expériences sans que l'on sache en reproduire les conditions.

Dans l'eau, la solubilisation n'est possible qu'à froid et pour les copolymères de fraction volumique en PS inférieure à 50 %. Des micelles cylindriques dont les dimensions dépendent de la composition des copolymères sont observées de façon majoritaire. Cependant, dans certains cas, des vésicules mono et multilamellaires parfaitement régulières peuvent être générées. La quantité initiale de THF, la composition et l'architecture des copolymères semblent être des paramètres déterminants pour l'obtention de telles structures. En raison du caractère LCST du PVME, l'augmentation de la température casse les micelles cylindriques ou est responsable de leur agrégation, causant à terme la précipitation du copolymère. Ce phénomène est irréversible.

Le quatrième chapitre de ce mémoire présente l'auto-assemblage en masse des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME linéaires et cycliques.

Pour les PS-*b*-PI, l'étape de recuit sous vide à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux blocs est très importante. Elle permet d'obtenir l'organisation prédite par le diagramme de phase, que ce soit pour les films préparés à partir de solvants non sélectifs, ou sélectifs de l'un des blocs. Dans le cas des copolymères linéaires, diblocs ou tétrablocs indifféremment, nous obtenons après recuit des structures lamellaires. Avant recuit, les films préparés dans des solvants sélectifs de l'un des blocs se présentent souvent sous la forme d'un dépôt aléatoire de micelles (cylindriques ou sphériques). Le PS_{166}-*b*-PI_{278} cyclique s'organise également, après recuit, en phase lamellaire.

Les copolymères PS-*b*-PVME linéaires et cycliques n'ont pas montré d'organisation particulière dans le cas des films préparés à partir de solvant non sélectif. Ni le recuit ni l'augmentation de la température n'apportent d'organisation. Dans les films préparés dans un alcool, nous observons un dépôt aléatoire de micelles sphériques à température ambiante. L'augmentation de la température fait disparaître toute organisation. Ces résultats s'expliquent par la miscibilité des blocs PS et PVME.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. D'un point de vue synthèse, il pourrait être intéressant de remplacer le bloc PS par un bloc plus « mou » dans les copolymères à base de PVME. La synthèse de copolymères diblocs linéaires et cycliques comportant un bloc

hydrophile sensible au pH, de manière à varier les paramètres pouvant influer sur les propriétés physico-chimiques en solution et en masse serait également très intéressante.

D'un point de vue physico-chimique, il serait intéressant d'étudier le comportement dit « anormal » en fonction de la température par des techniques d'imagerie, de manière à conclure définitivement quant à la formation de vésicules aux températures précédant la démicellisation. Cet effet de température pourrait aussi être étudié sur le PS_{166}-*b*-PI_{278} cyclique par SAXS de manière à déterminer les raisons de l'augmentation de la polydispersité des objets avec la température.

Il serait aussi intéressant d'obtenir davantage de copolymères PS-*b*-PI cycliques de compositions différentes afin d'établir le diagramme de phase expérimental d'un tel système.

Une étude complémentaire concernant la formation de vésicules multilamellaires dans le cas de copolymères PS-*b*-PVME paraît tout à fait souhaitable, afin de déterminer les paramètres qui gouvernent la formation de ces structures : effet mécanique, rôle du co-solvant, rôle de la concentration en copolymère. Dans ce but, des études complémentaires par MET et cryo-MET actuellement en cours devraient permettre d'identifier le rôle de la quantité initiale de THF dans la formation de ces structures, ainsi que celui de la concentration initiale en copolymère. Il faudrait aussi envisager une caractérisation par SAXS pour permettre de voir l'effet du cisaillement sur l'obtention de vésicules multilamellaires. De plus, la couronne diffuse de PVME n'est pratiquement pas détectable, à la différence de celle des vésicules. Sa mise en évidence pourrait être facilitée par l'utilisation d'un microscope équipé d'un spectromètre pour le filtrage en énergie des électrons. En effet, en mode dit "zero loss", les électrons diffusés inélastiquement pas le film de glace amorphe ne participent plus à la formation de l'image. Le bruit élevé qu'ils introduisaient est "soustrait" et le contraste des objets est sensiblement renforcé.

Nous pourrions enfin envisager de déterminer la stabilité des vésicules multilamellaires si le THF est retiré après leur formation. Il pourrait alors être intéressant d'envisager des applications biomédicales ou cosmétiques de telles structures en oignon.

Matériel et méthodes

Dans ce dernier chapitre, nous décrivons les différentes techniques expérimentales et les modes opératoires utilisés lors de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous considérerons les méthodes de synthèse mises en œuvre pour préparer les copolymères dont nous venons de présenter l'étude. Par la suite, le lecteur trouvera un ensemble d'informations pratiques relatives aux techniques d'analyse et de caractérisation employées.

I. Synthèse

Avant utilisation, tous les montages sont flammés et dégazés sous vide dynamique.

I. 1. Synthèse du bloc polystyrène *α*-dihydroxyméthyl des copolymères PS-*b*-PI et PS-*b*-PVME : polymérisation anionique vivante

Lors de la synthèse de copolymères linéaires PS-*b*-PI, nous avons vu que le premier bloc synthétisé est le bloc PS, amorcé par l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-lithiobutoxy)butane. Un oligo PS a aussi été amorcé de la sorte dans l'une des étapes de la synthèse des copolymères PS-*b*-PVME

I. 1. 1. Préparation de l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane

Cette molécule est préparée à partir du 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane. Celui-ci est dissous dans l'acétone à laquelle sont ajoutées quelques gouttes d'acide chlorhydrique (12N). L'ensemble est placé sous agitation pendant plusieurs heures, à température ambiante. Puis du carbonate de sodium est ajouté de manière à neutraliser le milieu et le tout est ensuite filtré. Après évaporation de l'acétone, l'isopropylidène-1,1-dihydroxyméthyl-1-(hydroxyméthyl)-propane est obtenu, puis dissous avec l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium dans le bis(chloroéthyl)éther. Une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée à la solution précédente, et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Des lavages sont ensuite effectués avec un mélange biphasique, iso volumique, d'eau et de dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et distillée sur hydrure de calcium. Le produit final, l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane peut alors être récupéré.

I. 1. 2. Préparation de l'amorceur lithié et polymérisation

L'amorceur lithié est préparé en introduisant dans un monocol, à la suite du lithium et du diéthyl éther, la quantité adéquate d'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane. Dans un premier temps, une dizaine de morceaux de lithium sont introduits, sous atmosphère inerte (argon) en boîte à gants, dans un ballon monocol muni d'un robinet à vide Téflon et contenant un barreau aimanté. Une burette, comportant un fritté, est alors connectée, sous flux d'azote, au ballon monocol contenant le lithium, et l'ensemble est ensuite de nouveau placé sous vide dynamique avant d'être flammé. Le diéthyl éther (stocké sous vide sur sodium/benzophénone) est ensuite cryo-distillé vers le montage, grâce à un pont en verre reliant le ballon de diéthyl éther à la burette. Le ballon est placé dans un bain thermostaté à –30 °C. L'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane est conservé sur hydrure de calcium et est cryo-distillé sous vide vers un raccord connecté sur le ballon dans lequel il est conservé avant utilisation. On prélève ensuite, avec une seringue purgée sous azote, le volume désiré d'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane, que l'on ajoute ensuite, sous flux d'azote, au lithium dans le diéthyl éther. L'ensemble est alors laissé plusieurs heures sous agitation dans le cryostat à –30 °C.

Il faut 1,1 équivalents de l'amorceur lithié pour amorcer la polymérisation du styrène.

La polymérisation anionique vivante du polystyrène se déroule ensuite selon le mode opératoire que nous avons décrit auparavant.

I. 1. 3. Purification des réactifs et solvants

Le solvant de la polymérisation est le cyclohexane, préalablement distillé, est conservé sous vide dans un ballon muni de robinets à vide Téflon, sur du polystyryllithium. Cela lui confère une coloration rouge/orangé.

Le monomère styrène est séché sur hydrure de calcium (CaH_2) puis distillé et stocké dans un ballon sous vide. Celui-ci est conservé à basse température (réfrigérateur), à l'abri de la lumière.

La N,N,N',N'-tétraméthyléthylène diamine (TMEDA) (Aldrich 99 %) est conservée sur sodium dans un ballon muni de robinets à vide PTFE.

Le solvant, le monomère et la base de Lewis sont cryo-distillés avant toute utilisation.

I. 1. 4. Mode opératoire

Au cyclohexane directement cryo-distillé vers le ballon (bicol) de polymérisation de 250 mL possédant deux robinets à vide, sont ajoutés, par l'intermédiaire de tubes gradués, le

volume de styrène nécessaire à l'obtention du $\overline{DP}$ souhaité et 1,5 mL de TMEDA. Le ballon est alors placé dans un bain d'eau et de glace pour être refroidi.

Le montage dans lequel a été préparé l'amorceur lithié, et qui a été laissé plusieurs heures sous agitation au bain à –30 °C, est connecté au ballon bicol de polymérisation. La jonction se fait donc au niveau de la partie supérieure de la burette. La partie intermédiaire, reliant les deux montages, est dégazée sous vide et flammée, puis refroidie. L'amorceur lithié peut alors être transféré par filtration sur le fritté au mélange cyclohexane/styrène/TMEDA. Le fritté permet de retenir les sels de chlorure de lithium formés et l'excès de lithium solide.

Après addition de l'amorceur acétal lithié, une coloration rouge magenta apparaît, ce qui indique la formation instantanée du carbanion styryle. Le ballon est retiré du bain d'eau et de glace, le montage utilisé pour l'amorceur est déconnecté du ballon de polymérisation, et la polymérisation est laissée sous agitation, à température ambiante, pendant 12h (une nuit). Le ballon est toujours sous vide.

Après vérification du $\overline{DP}$ en CES dans le THF, par prélèvement sous vide, les chaînes sont désactivées par ajout, grâce à un tube gradué, de 1,4-dichlorobutane cryo-distillé. L'ajout doit être très rapide. La coloration rouge disparaît instantanément, il n'y a plus de centres actifs.

Le polystyrène α-dihydroxyméthyl ainsi obtenu est récupéré par cryo-distillation du cyclohexane, lavages à l'eau, et précipitation dans le méthanol.

I. 2. Synthèse du bloc polystyrène *α*-diéthyl acétal des copolymères PS-*b*-PVME : polymérisation anionique vivante

L'amorçage de la polymérisation anionique vivante du polystyrène doit être effectué grâce à un composé lithié, comportant une fonction diéthyl acétal.

L'amorceur, le 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal (Aldrich 99 %), est stocké sur CaH_2 et cryo-distillé avant utilisation. La préparation de l'amorceur lithié est effectuée de la même manière que dans le cas de l'isopropylidène-2,2-di(hydroxyméthyl)-1-(1-chlorobutoxy)butane. Le 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal est cryo-distillé vers une burette graduée, reliée au ballon dans lequel ce composé est stocké grâce à un pont en verre. La burette est ensuite connectée au montage ballon monocol (contenant le lithium et le diéthyl éther) surmonté de la burette comportant le fritté.

Pour préparer 50 g de PS_{50} α-diéthyl acétal, sachant qu'il faut 1,1 équivalents de l'amorceur lithié pour amorcer la polymérisation du styrène, 1,85 mL de 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal ont ainsi été cryo-distillés.

Le mélange lithium/diéthyl éther/3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal est alors laissé plusieurs heures sous agitation, dans le bain à –30 °C. L'acétal lithié (le 3-lithiopropionaldéhyde diéthyl acétal) a une coloration rose pâle.

La polymérisation anionique vivante est ensuite effectuée de la même manière que précédemment.

I. 3. Synthèse du bloc poly(isoprène) *α*-diéthyl acétal des copolymères PS-*b*-PI : Polymérisation anionique vivante

La préparation de l'amorceur lithié, le 3-lithiopropionaldéhyde diéthyl acétal, a déjà été décrite en détails. L'isoprène est polymérisé par polymérisation anionique vivante, dans le cyclohexane. Le mode opératoire est le même que dans le cas de la polymérisation anionique vivante du styrène mais sans l'emploi de la TMEDA. L'isoprène, après séchage sur hydrure de calcium et distillation, est conservé dans un ballon sous vide, au réfrigérateur, sur dibutylmagnésium. Il est donc nécessaire de le cryo-distiller avant utilisation. Lorsque l'amorceur a réagi suffisamment longtemps dans le bain à –30 °C, il est ajouté à la solution dans le ballon de polymérisation, contenant l'isoprène dans le cyclohexane. Une coloration jaune apparaît.

Le diphényléthylène (DPE) est séché sur hydrure de calcium, sous vide, dans un ballon préalablement flammé, puis cryo-distillé sous vide en chauffant à haute température. On lui ajoute alors du *sec*-butyllithium

I. 4. Synthèse du bloc poly(vinyl méthyl éther) *ω*-diméthyl acétal des copolymères PS-*b*-PVME : Polymérisation cationique vivante

Le monomère vinyl méthyl éther (VME) est condensé à – 30 °C dans un montage préalablement dégazé et flammé. Il est séché sur hydrure de calcium pendant environ 1h avant d'être cryo-distillé dans un tube gradué, préalablement flammé et dégazé.

Le polystyrène α-diméthyl acétal, ω-chlorure de butyle dont la synthèse a été précédemment décrite sert de macroamorceur pour la polymérisation cationique vivante du

bloc PVME. Environ 5 g de bloc PS sont dissous dans du toluène. Celui-ci est ensuite cryo-distillé vers un ballon vide et le polystyrène est bien séché. Puis on cryo-distille de nouveau du toluène vers le ballon contenant le polystyrène. Ces opérations sont répétées deux fois. Cela permet de bien enlever toutes traces des solvants utilisés lors de la préparation du bloc polystyrène α-diméthyl acétal, ω-chlorure de butyle.

Environ 1,5 mL de chlorure de zinc $ZnCl_2$ dans l'éther sont ensuite ajoutés au polystyrène dissous dans le toluène.

On ajoute ensuite, sous flux d'azote, la quantité adéquate de TMSI (1,5 équivalents par rapport au PS) grâce à une seringue en verre préalablement purgée sous flux d'azote. Le TMSI (Aldrich 97 %) est un produit commercial utilisé sans purification supplémentaire. On coupe ensuite le flux d'azote et on refait le vide. Le mélange est alors placé sous agitation, dans l'enveloppe du cryostat à – 30 °C.

Au bout d'une demi-heure, le tube contenant le monomère vinyl méthyl éther (VME) condensé est connecté au ballon de polymérisation. Le raccord entre les deux montages est rapidement flammé sous vide dynamique. Il ne faut pas trop insister pour ne pas chauffer le VME : il risquerait de repasser à l'état gazeux et cela créerait une surpression dans le tube en verre.

Quand le raccord est refroidi, on ajoute la quantité de VME nécessaire. La polymérisation est suivie par analyse CES, par prélèvements réguliers au cours de la polymérisation. Lorsque le $\overline{DP}$ souhaité est atteint, on désactive les chaînes par ajout d'un mélange méthanol/base permettant d'obtenir un copolymère PS-*b*-PVME α-chlorure de butyle, ω-diméthyl acétal.

Le copolymère PS-*b*-PVME α-dihydroxyméthyl, ω-diméthyl acétal final est ensuite obtenu par couplage du PS-*b*-PVME α-chlorure de butyle, ω-diméthyl acétal et d'un oligo PS α-dihydroxyméthyl vivant dans le THF. Le copolymère est enfin purifié par précipitation dans le pentane.

I. 5. Cyclisation

Une faible quantité de copolymère est dissoute dans du dichlorométhane de manière à se placer en conditions de haute dilution. Du $CaCl_2$ est ensuite ajouté comme desséchant, ainsi qu'environ 1 mL de HCl à 35 %. L'ensemble est placé sous agitation pendant 1 ou 2h. Au bout de ce temps, on neutralise le milieu avec une solution aqueuse de soude ou du carbonate

de potassium. Dans le premier cas, la phase organique est récupérée par décantation et filtrée, dans le second on la filtre sur papier filtre. Un prélèvement est effectué et analysé en CES THF afin de voir si la cyclisation a eu lieu. L'expérience est réitérée plusieurs fois de manière à obtenir des quantités suffisantes de cycles. Dans le cas des PS-*b*-PI, la purification est effectuée par chromatographie sur colonne de silice suivie par CES, dans le cas des PS-*b*-PVME, par précipitation sélective dans le pentane. Le copolymère linéaire précipite, son équivalent cyclique reste en solution.

II. Caractérisation et étude des propriétés physico-chimiques

II. 1. Spectroscopie RMN

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $_1$H) a été réalisée généralement à 400 MHz sur un appareil BRUKER AC400 et à température ambiante. Toutes les analyses ont été effectuées dans du chloroforme deutérié.

II. 2. Chromatographie d'exclusion stérique CES

Les chromatogrammes CES ont été enregistrés avec un appareil de type VARIAN muni de quatre colonnes TSK (G2000 HXL, G3000 HXL, G4000 HXL et G5000 HXL) et d'une double détection réfractométrie différentielle/spectrométrie UV. Les analyses ont été effectuées dans l'éluant THF à température ambiante et le calibrage a été réalisé à partir de polystyrènes étalons ayant des masses molaires connues et un faible indice de polymolécularité.

II. 3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les échantillons ont été préparés en déposant 20 µL de solution (~ 0,2 $g.L^{-1}$) contenant le copolymère (solvant eau, éthanol, méthanol, heptane) sur une couche de mica ou de graphite préalablement clivée. Après évaporation du solvant (par *spin-coating* parfois complétée par congélation puis sublimation) les images sont enregistrées sur un microscope Nanoscope IIIa opérant en mode « *tapping* ».

II. 4. Diffusion de rayonnements

Les techniques expérimentales basées sur la 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. 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 recombinent pour reconstruire le rayon incident. Dans un milieu inhomogène, la propagation du faisceau incident est modifiée, une partie du rayonnement se distribue dans toutes les directions de l'espace. L'intensité du faisceau diffusé dépend de la géométrie des éléments diffusants et des interactions entre ces éléments. Elle dépend aussi de l'angle d'observation θ.

On distingue trois techniques principales 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 Å < λ_i < 7000 Å
- Diffusion des neutrons : 1 Å < λ_i < 20 Å
- Diffusion des rayons X : 0,2 Å < λ_i < 2 Å

Une expérience de diffusion consiste à envoyer une onde incidente plane monochromatique, d'intensité I_0, de longueur d'onde λ_0 et de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_0}$ au travers de l'échantillon à analyser. L'intensité diffusée, définie par une longueur d'onde λ_d et un vecteur d'onde $\overrightarrow{k_d}$, est alors étudiée en fonction de l'angle d'observation θ, comme le montre le schéma 50.

Les vecteurs d'onde incident $\overrightarrow{k_0}$ et diffusé $\overrightarrow{k_d}$ ont pour norme :

$$\left|\overrightarrow{k_0}\right| = \frac{2\pi\, n}{\lambda_0} \quad \text{et} \quad \left|\overrightarrow{k_d}\right| = \frac{2\pi\, n}{\lambda_d} \qquad (39)$$

avec n indice de réfraction du milieu.

L'intensité diffusée est exprimée en fonction du vecteur d'onde de transfert $\vec{q}$ défini par :

$$\vec{q} = \overrightarrow{k_0} - \overrightarrow{k_d} \qquad (40)$$

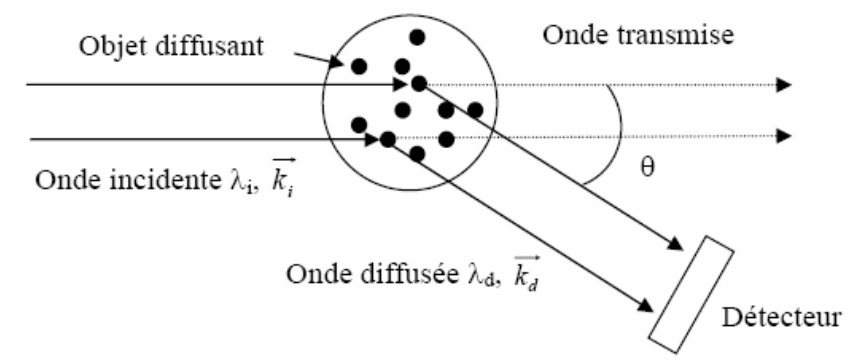


Schéma 50 : Principe d'une expérience de diffusion de rayonnement.

Dans le cas d'une diffusion de rayonnement se produisant sans transfert d'énergie à l'échantillon étudié (diffusion élastique), les vecteurs d'onde incident et diffusé ont la même norme, ce qui implique :

$$\vec{q} = \frac{4\pi\, n}{\lambda_0} \sin\frac{\theta}{2} \qquad (41)$$

On en déduit alors que le domaine de q dépend du rayonnement utilisé (lumière, RX ou neutrons) puisqu'il est inversement proportionnel à la longueur d'onde λ_0 :

- Diffusion de la lumière : 5.10^{-5} Å^{-1} < q < 3.10^{-3} Å^{-1}
- Diffusion de neutrons et RX : 2.10^{-4} Å^{-1} < q < 5.10^{-1} Å^{-1}

Ces 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. Pour cela, le paramètre indispensable à prendre en compte lors des expériences de diffusion de rayonnement est le contraste qui permet de différencier l'intensité diffusée par l'échantillon de celle diffusée par l'environnement : le solvant par exemple dans le cas de l'étude de polymères en solution. Il permet donc de caractériser réellement les morphologies obtenues par l'auto-assemblage des polymères. Comme nous l'avons déjà indiqué, trois types de rayonnement peuvent être utilisés en diffusion. Il en résulte que le contraste a une définition différente selon la source de

rayonnement considérée. Le tableau suivant résume les différentes origines du contraste en fonction du type de rayonnement :

Tableau 27 : Origines du contraste en fonction du type de rayonnement

Techniques de diffusion	Contraste
Lumière	Différence d'indices de réfraction
Rayons X	Différence de densité électronique
Neutrons	Différence de longueur de diffusion cohérente entre les atomes

On définit alors l'intensité diffusée en fonction du contraste :

$$I_{théo}(q) = \text{contraste} \times P(q) \times S(q) \quad (42)$$

où P (q) est le facteur de forme et S (q) le facteur de structure des auto-assemblages. Pour un système dilué (cas dans lequel nous nous situerons dans ce chapitre), S (q) est égal à 1 ; l'intensité dépend alors uniquement du facteur de forme.

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, le pouvoir séparateur est faible et les molécules sont pratiquement des points. Par diffusion de lumière, le nombre d'agrégation et la masse molaire des micelles peuvent alors être mesurés (Schéma 51a).

Aux valeurs de q plus importantes, les molécules ne sont plus ponctuelles (Schéma 51b). Leurs dimensions globales deviennent mesurables et il est alors possible de mesurer leurs rayons hydrodynamiques et de giration, par diffusion de lumière, RX ou neutrons. Cela n'est plus vrai lorsque les distances entre les molécules sont de l'ordre de grandeur de leurs dimensions.

Aux grandes valeurs de q, seules les petites distances sont observables, c'est-à-dire la structure interne des micelles. La chaîne, considérée comme le modèle idéal de la mécanique statistique (chaîne d'arpenteur), peut être étudiée. Les résultats ne dépendront alors ni de la masse molaire ni de la concentration. Les grandeurs accessibles expérimentalement sont le rayon du coeur (Rc) et l'épaisseur de la couronne L (diffusion des neutrons et rayons X).

Finalement, aux très grandes valeurs de q, la conformation interne des chaînes polymères constituant les micelles peut être observée (Schéma 51c). Les distances caractéristiques mesurables sont de l'ordre de quelques unités monomères (diffusion des neutrons et rayons X).

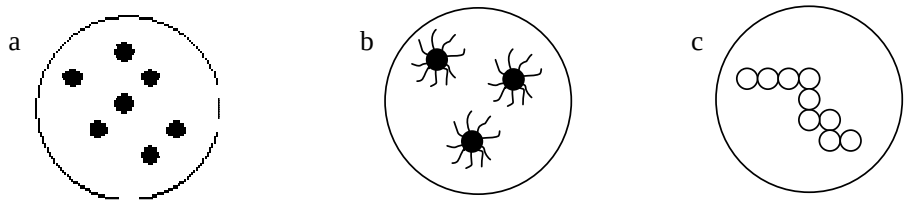


Schéma 51 : Échelles d'observation en diffusion de rayonnement : a) faibles valeurs de q ; b) valeurs de q plus importantes et c) grandes valeurs de q.

II. 4. 1. Diffusion de la lumière

II. 4. 1. a. La diffusion statique de la lumière-Théorie

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. On peut alors la comparer à une photographie instantanée de l'échantillon à un instant t. Elle permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme des objets en solution et donc à leur masse, à leur nombre d'agrégation, leur forme (sphérique, vésicule, bâtonnet…) et leur taille (rayon de giration) 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 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 :

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\overline{M_W}\,P(q)} + 2A_2C \qquad (43)$$

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 :

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_A}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \qquad (44)$$

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. ΔR_θ, ou facteur de Rayleigh, correspond à la

différence entre le rapport de Rayleigh de la solution et celui du solvant. Expérimentalement, on obtient ΔR_θ de façon indirecte par la relation suivante :

$$\Delta R_\theta = \frac{I - I_{solvant}}{I_{standard}} \left(\frac{n_{solvant}}{n_{standard}} \right)^2 R_{standard} \qquad (45)$$

où I, $I_{solvant}$ et $I_{standard}$ représentent, respectivement, l'intensité mesurée pour l'échantillon, le solvant et le standard ; $n_{solvant}$ et $n_{standard}$ correspondent respectivement aux indices de réfraction du solvant et du standard et $R_{standard}$ est le facteur de Rayleigh du standard. Considérant l'appareillage du laboratoire, le composé standard que nous utilisons est le toluène, dont le facteur de Rayleigh est connu ($R_{standard}$ = 1.3522 x 10^{-5} cm^{-1} à λ_0 = 632,8 nm).

Dans le régime de Guinier défini pour qR_g<<1 (domaine des petites valeurs du vecteur d'onde q), le facteur de forme P(q) est relié au rayon de giration des particules R_g par la relation suivante :

$$P(q)_{q \to 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3} \left\langle R_G^2 \right\rangle \qquad (46)$$

Lors d'une expérience classique de diffusion statique de la lumière, l'intensité diffusée est mesurée à différents angles θ et à différentes concentrations C. Pour l'exploitation des résultats, on utilise habituellement le diagramme de Zimm[207] (schéma 52). Il permet de représenter, sur un 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 traduit les propriétés thermodynamiques de la solution : A_2>0 → bon solvant, A_2<0 → mauvais solvant, A_2=0 → en solvant thêta. Les pentes des courbes, obtenues par extrapolation à angle et concentration nuls, sont respectivement égales à 2 A_2 et $<R_g{}^2>/3M_w$. Dans les deux cas l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir M_w^{-1}.

La connaissance de l'incrément d'indice de réfraction *dn/dc* du système polymère/solvant est indispensable pour deux raisons. Tout d'abord, le *dn/dc* conditionne l'obtention d'un bon rapport de Rayleigh c'est-à-dire d'un bon contraste entre le solvant et les diffuseurs (particules de polymère). La deuxième raison est qu'il intervient directement dans l'expression permettant le calcul de la constante de diffusion K (équation 44). Le paramètre *dn/dc* 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 dont le *dn/dc* est égal à 0,186 mL/g, afin de déterminer le facteur correctif de l'appareillage. Ce facteur est égal à 0,63.

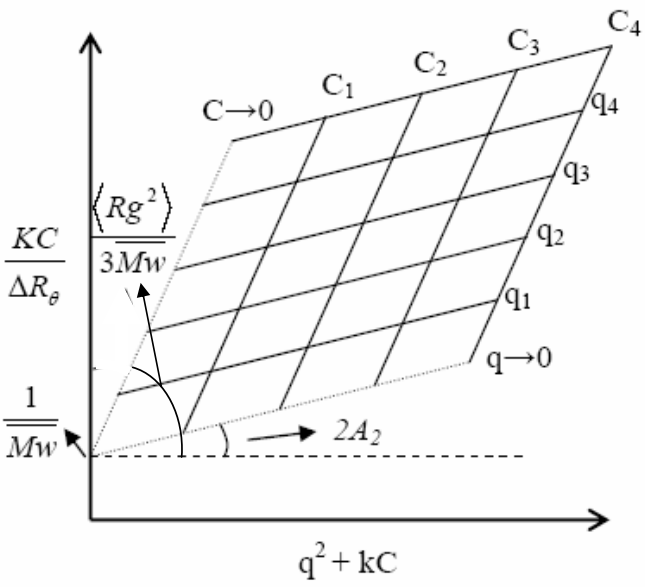


Schéma 52 : Représentation schématique du diagramme de Zimm.

II. 4. 1. b. <u>La diffusion dynamique de la lumière-Théorie</u>

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), contrairement à la diffusion statique, prend en compte les fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée par la matière. Les fluctuations diffusantes, dues au mouvement brownien des particules de la solution étudiée, sont susceptibles de provoquer un élargissement de la raie spectrale incidente. Cet élargissement, certes faible, est tout de même 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 diffusion[208]. Cependant, en diffusion dynamique de la lumière, les informations dynamiques ne sont pas mesurées directement. C'est la fonction d'autocorrélation temporelle normée de l'intensité diffusée $g^2(q,t)$ qui est accessible, pour un angle d'observation θ donné, c'est-à-dire pour une valeur du vecteur d'onde q ($q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}$).

$$g^{(2)}(q,t) = \frac{\langle I(q,0)I(q,t)\rangle}{\langle I(q,0)\rangle^2} \tag{47}$$

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, $g^{(2)}(q,t)$. $g^{(1)}(q,t)$ est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation.

$$g^{(2)}(q,t) = 1 + \left|g^{(1)}(q,t)\right|^2 \tag{48}$$

On déduit de cette expression que, 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 :

$$g^{(1)}(q,t) = Ae^{-\Gamma t} \tag{49}$$

avec Γ la fréquence de relaxation de la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle donné, c'est-à-dire pour un q. $\Gamma = 1/\tau$ où τ est le temps de relaxation de l'espère diffusante.

Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants[209]. On développe la fonction d'auto-corrélation en puissance de t en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln(g^{(1)}(q,t))_{t\to 0} \approx \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \Gamma_2 \frac{t^2}{2!} + \ldots \tag{50}$$

Les coefficients Γ_n sont appelés cumulants. Pour une solution 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, l'approche la plus complète pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode CONTIN, développée par Provencher[210]. 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 :

$$g^{(1)}(q,t) = \int_0^\infty G(\Gamma)\, e^{-\Gamma t} d\Gamma \qquad (51)$$

où $G(\Gamma)$ 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 le rapport des fréquences est supérieur à 5. Dans le cas contraire, elle peut donner lieu à des difficultés (recouvrements de pics, épaulements).

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 :

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2} \qquad (52)$$

Le temps de relaxation dépend aussi de la concentration de la solution étudiée. La valeur du coefficient d'auto-diffusion D_0 est obtenue en prenant en compte la dépendance du coefficient de diffusion D vis-à-vis de la concentration (C) et du vecteur d'onde (q) selon l'expression :

$$\frac{\Gamma}{q^2} = D_0\,(1 + AC + ...)\,(1 + Bq^2 + ...) \qquad (53)$$

où A et B sont des paramètres caractéristiques propres au système. Le coefficient D_0 est donc mesuré par extrapolation à angle nul puis à concentration nulle. Dans le cadre d'un modèle où les macromolécules sont assimilées à des « sphères dures », diffusant dans un milieu de viscosité η_0, ce paramètre D_0 permet de déterminer le rayon hydrodynamique R_H des objets diffusants, en régime dilué, grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi \eta_0 D_0} \qquad (54)$$

avec $k_B T$ le facteur d'énergie de Boltzman. En régime dilué, la viscosité η_0 du milieu est considérée égale à la viscosité du solvant.

II. 4. 1. c. Mesures

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.

Pour la statique, 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.

Les mesures de dynamique ont été effectuées à différents angles ($50° \leq \theta \leq 130°$) 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.

II. 4. 2. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles constitue une sonde très fine d'analyse de la matière solide ou liquide, à l'échelle nanoscopique. Elle permet notamment de remonter à 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.

Une expérience de diffusion de rayons X (RX) consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau monochromatique de RX, de longueur d'onde λ_i, de faible divergence angulaire, puis à mesurer la variation temporelle de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q, précédemment défini. 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 à soustraire (solvant, cellule, bruit de fond …). De plus, en SAXS, la diffusion est élastique car l'énergie des radiations est très grande devant les énergies

d'excitation typiques des particules diffusantes. L'intensité diffusée par un seul électron, I_e, pour un faisceau incident non polarisé d'intensité I_i, s'écrit :

$$I_e = I_i\, r_e^2 \frac{1+\cos^2\theta}{2} \qquad (55)$$

où r_e est la longueur de diffusion de Thomson, égale au rayon classique d'un électron, soit 2,818 x 10^{-15} m. Pour un atome possédant Z électrons, on peut écrire que l'intensité cohérente diffusée I_{coh} est égale à $Z^2 I_e$. L'intensité totale diffusée détectée, I_S, pour une absorption par les espèces diffusantes nulle, s'écrit :

$$I_S = I_0 \varepsilon\, \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \qquad (56)$$

avec I_0 l'intensité d'un photon incident par unité de surface et de temps, les photons diffusés étant détectés par chaque élément du détecteur selon l'angle solide $\Delta\Omega$, avec un rendement ε, et σ section efficace.

Une partie du faisceau incident est absorbée. L'intensité transmise, I_T est exprimée par la relation $I_T = I_0 \exp(-\mu_l\, l_S)$, avec μ_l coefficient d'absorption linéaire, l_S épaisseur de l'échantillon. Le rapport I_T / I_O est appelé T_r ou transmission de l'échantillon. L'intensité diffusée est finalement exprimée par la relation suivante :

$$I_S = I_0\, \varepsilon\, T_r \Delta\Omega\, A_S\, l_S \frac{d\Sigma}{d\Omega} \qquad (57)$$

avec A_S la section efficace du faisceau incident et $d\Sigma / d\Omega$ la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume. $d\Sigma / d\Omega$ contient les informations sur la structure et les interactions du système dans le domaine de q étudié, et est exprimé en m^{-1}. $sterad^{-1}$.

Il est ensuite nécessaire d'extraire l'intensité diffusée par les particules en unité absolue, cette intensité étant notée I(q).

En régime dilué, les interactions entre les N particules du système sont considérées comme négligeables, le facteur de structure S(q) est donc égal à 1. I(q) dépend donc principalement de la forme et de la taille des particules diffusantes. Alors $I(q) = N\, |F(q)|^2$ où F(q) est la somme cohérente des amplitudes diffusées des centres diffusifs individuels de la particule. Sans développer toutes les étapes du raisonnement qui y conduisent, on peut écrire que pour une orientation aléatoire des particules, dans le cas d'une particule sphérique uniforme de rayon R_S et de volume V_S, alors Rayleigh[211] a montré que :

$$|F(q)|^2 = V_S^2 \Delta\rho^2 \left(\frac{3[\sin(qR_S) - qR_S \cos(qR_S)]}{(qR_S)^3} \right)^2 = V_S^2\, \Delta\rho^2\, P(q, R_S) \qquad (58)$$

où $\frac{3[\sin(qR_S) - qR_S\cos(qR_S)]}{(qR_S)^3}$ correspond à la fonction de Bessel, $P(q,R_S)$ est le facteur de forme pour une sphère. $\Delta\rho$ est le facteur de contraste qui correspond, dans le cas de la diffusion des rayons X, 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).

Le facteur de forme n'est rien d'autre que la transformée de Fourier au carré de la forme de la particule. Il est donc possible de le calculer pour d'autres géométries simples, telles que bâtonnets, vésicules, …

Grâce aux relations du type de l'équation 58, par ajustement complet de l'intensité diffusée mesurée sur l'ensemble du domaine de q, le rayon des particules peut être déterminé. Dans le domaine de Guinier, valable pour $qR_g<1$, l'expression 58 peut être simplifiée et l'intensité diffusée devient, pour une sphère :

$$I(q) = NV_S^2\Delta\rho^2 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \tag{59}$$

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. Le facteur de forme tend vers 1 quand q tend vers 0, donc pour $q \to 0$, la mesure de l'intensité diffusée est alors directement proportionnelle à la masse des particules : $I(q) \approx N\ \Delta\rho^2\ V_S^2$. Le produit $N\ V_S$ correspond à la fraction volumique des particules ϕ_S.

Pour des cylindres orientés de manière aléatoire, de rayon R_C et de longueur H, le facteur de forme a pour expression :

$$P(q,R_C,H) = \int_0^{\pi/2}\left\{\left[\frac{2J_1(qR_C\sin\varphi)}{qR_C\sin\varphi}\right]\left[\frac{\sin((qH/2)\cos\varphi)}{(qH/2)\cos\varphi}\right]\right\}^2 \sin\varphi\, d\varphi \tag{60}$$

avec J_1 fonction de Bessel au premier ordre et φ angle d'orientation.

Pour une couronne sphérique de rayons interne et externe respectivement R_1 et R_2 :

$$V^2\ P(q,R_1,R_2) = 16\pi^2\left[R_2^3\ P(qR_2) - R_1^3\ P(qR_1)\right]^2 \tag{61}$$

où P(q,R) est le carré de la fonction de Bessel définie précédemment.

Pour une géométrie cœur-couronne de rayons R_1 et R_2 :

$$F^2(q,R_1,R_2) = \left[V_2\ \Delta\rho_2\ P(qR_2) - V_1\ \Delta\rho_1 P(qR_1)\right]^2 \tag{62}$$

où V_1 et V_2 sont les volumes des sphères internes et externes, $\Delta\rho_1$ et $\Delta\rho_2$ sont respectivement les contrastes entre couronne et cœur d'une part, couronne et milieu d'autre part.

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-Kα=1,54Å) travaillant à 45 kV et 30. Les intensités diffusées sont collectées sur un détecteur bidimensionnel Hightstar de SIEMENS. La distance entre l'échantillon et le détecteur peur être réglée à 23 cm ou 106 cm suivant le domaine de q que l'on veut explorer. La calibration angulaire pour chaque configuration est faite avec un échantillon de béhénate 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.

II. 5. La microscopie électronique en transmission (MET)

II. 5. 1. Principe

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer des objets de taille nanométrique. Un faisceau d'électrons fortement accélérés (dans notre cas, 80 keV) traverse un spécimen très mince (quelques centaines de nm d'épaisseur au maximum). Un système de lentilles électromagnétiques permet de contrôler la trajectoire des électrons et de former sur un écran fluorescent une image très agrandie du volume projeté de l'échantillon. Cette image peut être enregistrée sur film photographique ou au moyen d'une caméra numérique. L'interaction des électrons avec la matière conduit à des phénomènes d'absorption, de diffusion ou de diffraction qui sont à l'origine de différents types de contrastes dans les images :

- *le contraste de diffusion*. Les objets épais ou composés d'atomes lourds diffusent plus fortement les électrons que les spécimens minces ou légers. L'insertion d'un diaphragme d'objectif ne laissant passer que les électrons transmis par l'échantillon et éliminant une certaine fraction d'électrons diffusés génère des contrastes dans l'image entre les objets épais/lourds, qui apparaîtront sombres, et ceux minces/légers, qui apparaîtront clairs.

- *le contraste de diffraction*. Certains électrons incidents sont déviés par les plans atomiques des échantillons cristallins selon des angles précis définis par la loi de Bragg. Si le diaphragme d'objectif ne sélectionne que les électrons transmis par le spécimen, les objets cristallins en position de Bragg apparaissent en sombre.

- *le contraste de phase.* Des interférences sont générées aux interfaces entre des zones du spécimen de différents indices de réfraction des ondes électroniques. L'intensité, le contraste (sombre ou clair) et la distribution de franges (dites de Fresnel) ainsi formées dépendent de la focalisation de la lentille objectif, contrôlée par l'opérateur.

II. 5. 2. Observation des polymères

Les polymères que nous avons étudiés étant composés d'atomes légers, ils n'engendrent qu'un faible contraste de diffusion. Ils ne sont pas cristallins et ne génèrent donc pas de contraste de diffraction. Le contraste de phase va donc jouer un rôle très important.

D'autre part, les polymères sont extrêmement sensibles à l'irradiation électronique. Les dégâts d'irradiation entraînent une dégradation et une perte de contraste rapide. Il est donc nécessaire d'observer les échantillons sous très faible dose électronique et de ralentir leur dégradation en les observant à basse température.

Enfin, nos échantillons se présentant sous la forme de suspensions diluées d'objets pouvant se dégrader ou se déformer lors d'un séchage sur un film de carbone, nous avons eu recours à la cryomicroscopie électronique.

II. 5. 3. Appareillage

L'observation par MET a été effectuée au CERMAV (Grenoble) par J.L. Putaux, à l'aide d'un microscope Philips CM200 'Cryo', fonctionnant à une tension de 80 kV. Les images ont été enregistrées sur films photographiques Kodak SO163.

II. 5. 4. La cryo-microscopie électronique

La cryo-MET a été développée afin d'observer des objets dont la morphologie ou la structure dépendent de l'hydratation ou de l'environnement liquide[280]. Cette technique s'est révélée utile pour étudier la morphologie d'un grand nombre de nanoparticules en suspension dans l'eau[281-284]. Le principe de la congélation rapide pour la cryo-MET est schématisé sur la Figure 163.

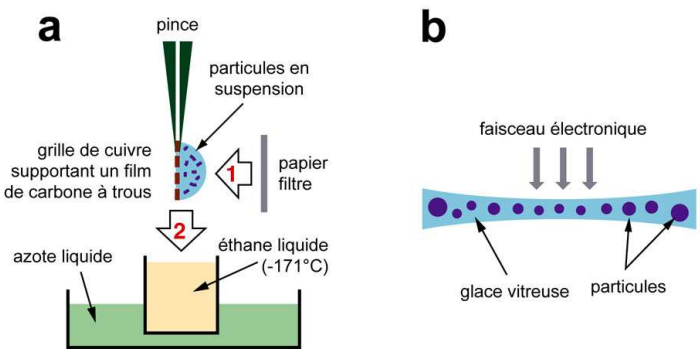


Figure 163 : **Principe de la congélation rapide pour la cryomicroscopie[281,282].**

Une goutte de suspension est déposée sur une membrane de carbone à trous (films "lacey" NetMesh, Pelco). La grille est montée sur la guillotine d'un appareil de congélation ultra-rapide Leica EMCPC. L'excès de liquide est absorbé à l'aide d'un papier filtre (Figure 163a, étape 1) et la grille est immédiatement plongée dans l'éthane liquide refroidi à -171°C par de l'azote liquide (Figure 163a, étape 2). L'échantillon est alors monté sur un porte-objet Gatan 626 refroidi par de l'azote liquide. Le tout est transféré à froid dans le microscope et observé en conditions de faible illumination, à -180°C. Les objets en suspension sont figés à l'intérieur d'un mince film de glace vitreuse (Figure 163b). Ils apparaissent généralement en sombre sur un fond plus clair.

Dans certains cas, il est possible d'observer les systèmes polymères dans de minces films de solvants organiques[285]. Lorsque le solvant organique considéré est dissous par l'éthane liquide, il est nécessaire d'utiliser l'azote liquide pour la congélation rapide. Cependant, le méthanol, dans lequel ont été préparées certaines de nos suspensions de copolymères PS-PVME, a pu être convenablement vitrifié dans l'éthane liquide.

II. 5. 5. La cryo-coloration négative

Elle combine la cryo-MET et la coloration négative. Cette dernière technique est généralement employée pour renforcer le contraste des objets légers après ajout d'un colorant, l'acétate d'uranyle à 2%, et séchage sur un film de carbone[286]. Pour la cryo-coloration négative, on utilise le molybdate d'ammonium à 16% dans lequel l'échantillon est baigné juste avant la vitrification d'un mince film liquide[287,288]. Les objets légers sont donc figés dans un film de "glace" enrichie en atomes lourds, créant dans l'image un effet de contraste négatif. Ils apparaissent donc clairs sur un fond très sombre. Cette technique est encore peu employée car assez difficile à maîtriser.

Références bibliographiques

1. R. Dubelcco, M. Vogt, *Proc. natl. Acad. Sci. USA* **1963**, *50*, 236.
2. J.W. Hill, H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 925
3. J. A. Semlyen, G. R. Walker, *Polymer* **1969**, *10*, 597
4. Y. Kawakami, J. Sazuki, Y. Yamashita, *Polym. J.* **1977**, *9*, 519
5. D. R. Cooper, J. A. Semlyen, *Polymer* **1973**, *14*, 185
6. K. J. Ivin, J. Leonard, *Polymer* **1965**, *6*, 621
7. D. Vofsi, J. Tobolsky, *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, 2361
8. J. Chojnowski, M. Scibiorek, J. Kowalski, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 1351
9. J. F. Brown, G. M. J. Slusarczuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 931
10. L. Reif, H. Höcker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 183
11. K. Dogson, J. A. Semlyen, *Polymer* **1977**, *18*, 1265
12. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew Chem Int Ed Engl* **2000**, *39*, 2903.
13. C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *Science* **2002**, *297*, 2041.
14. C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8424.
15. Wasserman, Ben Effraim, Wolosky, U. S. Fel'dblyum, *Neftekimyia* **1977**, *17*, 375
16. A. Horbach, H. Vernaleken, K. Weirausch, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 111
17. D. J. Brunelle, T. L. Evans, T.G. Shannon, E. P. Boden, K. R. Stewart, L. P. Fontana, D. K. Bonauto, *Polym. Prep.* **1989**, *30*, 569
18. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1600
19. E. F. Cassassa, *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, 605
20. M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168
21. G. Hild, A. Kohler, P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 525
22. D. Geiser, H. Höcker, *Polym. Bull.* **1980**, *2*, 591
    D. Geiser, H. Höcker, *Macromolecules* **1980**, *13*, 653
23. B. Vollmert, J. X. Huang, *Makrom. Chem. Rapid Commun.* **1980**, *1*, 333
24. G. Hild, C. Strazielle, P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 721
25. J. Roovers, P. Toporowski, *Macromolecules.* **1983**, *16*, 843
26. P. Lutz, G. B. McKenna, P. Rempp, C. Strazielle, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, *7*, 599
27. P. Rempp, C. Strazielle, P. Lutz, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1987**, *9*, 183
28. R. P. Quirk, J. Ma, *Polym. Prep.* **1988**, *29*, 10
29. J. Sundararajan, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1991**, *32*, 604
30. W. Toreki, T. E. Hogen-Esch, G. B. Butler, *Polym. Prep.* **1987**, *28*, 343
31. W. Toreki, T. E. Hogen-Esch, G. B. Butler, *Polym. Prep.* **1988**, *29*, 17
32. T. E. Hogen-Esch, J. Sundararajan, W. Toreki, *Makrom. Chem., Macromol. Symposia* **1991**, *47*, 23
33. J. Roovers, P. M. Toporowski, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, *26*, 1251
34. R. P. Quirk, J. Ma, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 976
35. B. Lepoittevin, M-A. Dourges, M. Masure, P. Hemery, K. Baran, H. Cramail, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8218
36. A. Madani, J.-C. Favier, P. Hemery, P. Sigwalt, *Polym. International* **1992**, *27*,353
37. P. Hemery, J. M. Boutillier, A. El Madani, J. C. Favier, P. Sigwalt, *Polym. Prep.* **1994**, *35*, 478
38. R. Yin, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 239
39. R. Yin, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **1993**, *26.*, 6952
40. R. Yin, E. J. Amis, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecular Symposia* **1994**, *85*, 217

41. Y. Gan, J. Zoller, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1993**, *34*, 69
42. Y. D. Gan, J. Zoller, R. Yin, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecular Symposia* **1994**, *77*, 93
43. J. Ma, *Polym. Prep.* **1993**, *34*, 626
44. D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1996**, *37*, 595
45. T. E. Hogen-Esch, *J Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2139
46. D. Dong, T. E. Hogen-Esch, S. J. Shaffer, *Polym. Prep.* **1996**, *37*, 593
47. D. Dong, T. E. Hogen-Esch, J. S. Shaffer, *Macromol. Chem. and Phys.* **1996**, *197*, 3397
48. D. Dong, T. E. Hogen-Esch, S. J. Shaffer, *Polym. Prep.* **1996**, *37*, 595
49. D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *e-Polymers [online computer file]* **2001**, No pp given
50. J.-M. Boutillier, B. Lepoittevin, J.-C. Favier, M. Masure, P. Hemery, P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 243
51. G. G. Nossarev, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1604
52. R. Chen, T. E. Hogen-Esch, *Abstracts of Papers, 224th ACS National Meeting,Boston, MA, United States, August 18-22, 2002* **2002**, POLY.
53. R. Chen, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **2003**, *44*, 972
54. G. G. Nossarev, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **2001**, *42*, 590
55. Z. G. Yan, Z. Yang, C. Price, C. Booth, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 725
56. T. Sun, G-E. Yu, C. Price, C. Booth, J. Cooke, A.J. Ryan, *Polymer* **1995**, *36*, 3775
57. G-E. Yu, P. Sinnathamby, C. Price, C. Booth, *Chem. Commun.* **1996**, *31*
58. K. Ishizu, Y. Akiyama, *Polymer* **1997**, *38*, 491
59. J. Ma, *Macromolecular Symposia* **1995**, *91*, 41
60. H. Iatrou, N. Hadjichristidis, G. Meier, H. Frielinghaus, M. Monkenbusch, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5426
61. K. Ishizu, A. Ichimura, *Polymer* **1998**, *39*, 6555
62. M. Schappacher, A. Deffieux, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 447
63. L. Rique-Lurbet, M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6318
64. A. Deffieux, M. Schappacher, L. Rique-Lurbet, *Polym. Prep.* **1994**, *35*, 494
65. A. Deffieux, M. Schappacher, L. Rique-Lurbet, *Macromolecular Symposia* **1995**, *95*, 103
66. A. Deffieux, S. Beinat, M. Schappacher, *Macromolecular Symposia* **1997**, *118*,247
67. M. Schappacher, C. Billaud, C. Paulo, A. Deffieux, *Macromol. Chem. and Phys.* **1999**, *200*, 2377
68. L. Rique-Lurbet, Thèse Université Bordeaux 1 **1995**
69. A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecular Reports* **1994**, *A31*, 699
70. M. Kubo, T. Hayashi, H. Kobayashi, K. Tsuboi, T. Itoh, *Macromolecules* **1997**, 30, 2805
71. M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5827
72. M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**,*203*, 2463
73. A. B. Laurent, S. M. Grayson, *J. Am. Polym. Soc.* **2006**
74. D. Pantazis, Schultz, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1476
75. S. Cramail, M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromol. Chem. and Phys.* **2000**, *201*, 2328
76. Y. Tezuka, H. Oike, *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 1017
77. Y. Tezuka, H. Oike, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*,11570
78. H. Oike, T. Mouri, Y. Tezuka, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6592
79. Y. Tezuka, K. Mori, H. Oike, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5707
80. Y. Tezuka, H. Oike, *Macromolecular Symposia* **2000**, *161*, 159
81. Y. Tezuka, H. Oike, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1069

82. Y. Tezuka, *Macromolecular Symposia* **2003**, *192*, 217.
83. H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9592
84. H. Oike, M. Hamada, S. Eguchi, Y. Danda, Y. Tezuka, *Macromolecules* **2001**,*34*, 2776
85. H. Oike, A. Uchibori, A. Tsuchitani, H.-K. Kim, Y. Tezuka, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7595
86. S. Beinat, M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6737
87. M. Kubo, T. Hayashi, H. Kobayashi, T. Itoh, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1053
88. H. Oike, M. Washizuka, Y. Tezuka, *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 1128
89. M. Antonietti, K. J. Fölsch, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 423
90. M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2629
91. Y. Gan, D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1995**, *36*, 408
92. Y. Gan, D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6799
93. B. Lepoittevin, P. Hemery, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2723
94. B. Lepoittevin, P. Hemery, *Polym. Adv. Tech.s* **2002**, *13*, 771.
95. P. Debye *J. Phys. Chem.* **1947**, *51*(1), 18
96. G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. Ten Brinke, C. C. Han, P. Lutz, C. Strazielle, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules* **1987,** *20*, 493
97. J. S. Higgins, K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer* **1979**, *20*, 553
98. S. J. Clarson, K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer* **1987**, *28*, 189
99. J. G. Kirkwood, J. Riseman, ***J.*** *Chem. Phys.* **1948,** *16*, 565
100. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoît, *J. Polym. Sci. Part B* **1967**, *5*, 753
101. V.A. Bloomfield and B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 315
102. J. Roovers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 1117
103. G. B. McKenna, G. Hadziioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 498
104. S. J. Clarson, K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer* **1985**, *26*, 930
105. J. Roovers, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1359
106. E. A. Di Marzio, C. M. Guttman, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1403
107. A. J. M. Yang, E. A. Di Marzio, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6012
108. J. Sundararajan, T.E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1992**, *33*, 162
109. S. J. Clarson, J. A. Semlyen, K. Dodgson, *Polymer* **1991**, *32*, 2823
110. Y. Gan, D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prep.* **1994**, *35*, 574
111. Y. Gan, D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **1995**, *28*, 383
112. J. Roovers, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1517
113. G. B. McKenna, B. J. Hostetter, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, D. J. Plazeck, *Macromolecules* **1987**, *22*, 1834
114. G. B. McKenna, D. J. Plazeck, *Polym. Commun.* **1986**, *27*, 304
115. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers.* Oxford University Press : Oxford, **1998**
116. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *28*, 1107
117. M. Bohdana, M. Discher, Y. Y. Won, D. S. Ege, James C-M. Lee, F. S. Bates, D. E. Discher, D. A. Hammer, *Science*, **1999**, *284*, 1143
118. J. Bang, S. Jain, Z. Li, T. P. Lodge, J.S. Pedersen, E. Kesselman, Y. Talmon, *Macromolecules*, **2006**, *39*,1199
119. T. P. Lodge, J. Bang, K. J. Hanley, S. Dahlquist, B. Sujan, J. Ott, *Langmuir*, **2003**, *19*, 2103
120. L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science*, **1996**, *272*, 1777

121. R. Borsali, R.Pecora, H. Benoît, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4229
122. L.Zhang, A. Eisenberg, *Science (Washington, D. C.)*, **1995**, *268*, 1728
123. L.Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3168
124. L.Zhang, A. Eisenberg, *Polymers for Advanced Technologies*, **1998**, *9*, 677
125. L.Zhang, A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1999**, *37*, 1469
126. K.Yu, , L. Zhang, A. Eisenberg, *Langmuir*, **1996**, *12*, 5980
127. L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science*, **1996**, *272*, 1777
128. L.Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2239
129. L. Luo, A. Eisenberg, *Langmuir*, **2001**, *17*, 6804
130. L. Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8805
131. K. Yu, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3509
132. H. Shen, A. Eisenberg, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, *39*, 3310
133. P. G. de Gennes, *Solid States Physics.* Academic ed. ; New York, **1978**
134. M. Daoud, J. P. Cotton, *Journal de Physique*, **1982**, *43*, 531
135. E. B. Zhulina, T. M. Birshtein, *Polym. Sci.*, **1986**, *27*, 570
136. A. Halperin, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2943
137. C. Wu, J. Gao, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 645
138. N. P. Shusharina, I. A. Nyrkova, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3167
139. N. P. Shusharina, P. Alexandridis, P. Linse, S. Balijepalli, H. J. M. Gruenbauer, *Eur. Phys. J. E.*, **2003**, *10*, 45
140. J. Noolandi, K. M. Hong, *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1443
141. M. D. Whitmore, J. Noolandi, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 657
142. L. Leibler, H. Orland, J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, **1983,** *79*, 3550
143. R. Nagarajan, K. Ganesh, *Macromolecules*, **1989,** *22*, 4312
144. P. Linse, M. Malmsten, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5434
145. P. Linse, *Macromolecules*, **1994,** *27*, 6404
146. Z. Gao, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1993,** *26*, 7353
147. K. Binder, M., M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000,** *5*, 315
148. R. Borsali, M. Benmouna, *EuroPhys. Letter* , **1993,** *23*, 263
149. M. Benmouna, R. Borsali, H. Benoît , *J. Phys. II (Paris)* **1993**, *3*, 1401
150. R. Borsali, M. Benmouna, H. Benoît, *Physica A*, **1993**, *201*, 129
151. M. Benmouna, R. Borsali, *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Edn. Part B*, **1994**, *32*, 981
152. R. Borsali, M. Benmouna, *Makromol. Chem. Symp.*, **1994,** *79*, 153
153. V. Costas, N. Hadjichristidis, K. Kosmas, Marios Ana M. Rubio, Ana M.; J. J. Freire, *Macromolecules*, **1995,** 28(20), 6854
154. G-E. Yu, C. A. Garrett, S-M. Mai, H. Altinok, D. Attwood, C. Price, C. Booth, *Langmuir*, **1998,***14*, 2278
155. H. Iatrou, H. Hermis, N. Hadjichristidis, G. Meier, H. Frielinghaus, M. Monkenbusch, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5426
156. E. Minatti, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, T. Narayanan, J.-L. Putaux, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, *23*, 978
157. E. Minatti, P. Viville, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, R. Lazzaroni, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4125
158. R. Borsali, E. Minatti, J.-L. Putaux, M. Schappacher, A. Deffieux, P. Viville, R. Lazzaroni, T. Narayanan, *Langmuir*, **2003**,*19*, 6
159. J-L Putaux, E. Minatti, C. Lefebvre, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, *A. Faraday Discussions*, **2005**, *128*, 163

160. N. Ouarti, P. Viville, R. Lazzaroni, E. Minatti, M. Schappacher, A. Deffieux, R. Borsali, *Langmuir*, **2005**, *21*, 1180
161. N. Ouarti, P. Viville, R. Lazzaroni, E. Minatti, M. Schappacher, A. Deffieux, J.-L. Putaux, R. Borsali, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9085
162. Y. Y. Won, A. K. Brannan, H. T. Davis, F. S. Bates, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 3354
163. S. Jain, F. S. Bates, *Science*, **2003**, *300*, 460
164. H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.*, **2001,** *13*, 1217
165. M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.*, **2001,** *101*, 3869
166. F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, *41*, 525
167. R. J. Spontak, P. Alexandridis, *Current opinion in Colloid and Interface Science*, **1999**, *4*, 130
168. D. J. Meier, *J. Polym. Sci. A*, **1969**, *26*, 81
169. S. Krause, *Macromolecules*, **1970**, *3*, 84
170. D. Leary, M. *J.* Williams, *Polym. Sci.B*, **1970**, *8*, 335
171. E. Helfand, *Macromolecules*, **1975**, *8*, 552
172. E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 999
173. E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **1976**, *9*, 879
174. L. Leibler, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1602
175. G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 697
176. M. Olvera de la Cruz, A. M. Mayes, B. W. Swift, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 944
177. I. W. Hamley, F. S. Bates, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 6813
178. H. Tang, K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 7554
179. A. N. Semenov, *Soviet Phys. JETP*, **1985**, *61*, 733
180. M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1091
181. M. W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Letters*, **1994**, *72*, 2660
182. A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, J. A. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8796
183. M. W. Matsen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*, R21
184. K. O. Rasmussen, G. Kalosakas, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys*, **2002**, *40*, 1777
185. R.L. Lescanec, D.A. Hajduk, G. Y. Kim, Y. Gan, R. Yin, S. M. Gruner, T. E. Hogen-Esch, E. L. Thomas, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3485
186. Y. Zhu, S. P. Gido, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, J. W. Mays, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 148
187. A. Takano, O. Kadoi, K. Hirahara, S. Kawahara, Y. Isono, J. Suzuki, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3045
188. Y. Matsushita, H. Iwata, T. Asari, T. Uchida, G. ten Brinke, A. Takano, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 1129
189. S. Lecommandoux, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, T. Narayanan, C. Rochas, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1843
190. J.F. Marko, *Macromolecules*, **1993,** *26*, 1442
191. A. N. Morozov, J. G. E. M. Fraaije, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1526
192. W. H., S. S Jang, *J. Chem. Phys*, **1999**, *111*, 1712
193. H-J. Qian, Z-Y. Lu, L-J. Chen, Z-S. Li, C-C. Sun, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1395
194. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 2656
195. K. Ziegler, K. Bähr, *Chem. Ber.*, **1928**, *61*, 253
196. G. Hélary, M. Fontanille, *Polym. Bull.*, **1980**, *3*, 159
197. G. Hélary, M. Fontanille, *Eur. Polym. J.*, **1978**, *14*, 345
198. M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 265

199. R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1986**, *15*, 317
200. J. P. Kennedy, R. Faust, *U. S. Patent*, **1990**, *4*, 910, 321
201. M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2140
202. M. Schappacher, A. Deffieux, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 4221
203. M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4896
204. M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, 727
205. D. Van Meirvenne, N. Haucourt, E. J. Goethals, *Polym. Bull.*, **1990**, *23*, 185
206. M. E. Jung, W. A. Andrus, P. L. Ornstein, *Tetrahedron Letters*, **1977**, *18*, 4175
207. M. E. Jung, A. B. Mossman, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3698
208. N. Haucourt, E. J. Goethals, M. Schappacher, A. Deffieux, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1992**, *13*, 329
209. H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **1989**, *21*, 357
210. M. Sawamoto,T. Enoki, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1
211. M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 123
212. K. B. Wagener, L. G. Linert, *Polym. Bull.*, **1991**, *32*, 178
213. S. Beinat-Cramail, Thèse Université Bordeaux I, **1999**
214. T. Ohmura, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3714
215. Y. Ishihama, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **1990**, *24*, 201
216. T. Higashimura,Y. Ishihama, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 744
217. T. Hashimoto, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6819
218. S. Creutz, C. Vandooren, R. Jerome, P. Teyssie, *Polym. Bull.*, **1994**, *33*, 21
219. K. V. Bernaerts, F. E. Du Prez, *Polymer*, **2005**, *46*, 8469
220. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **1948,** *16*, 1099
221. B. J Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*. Wiley : New York, **1976**
222. D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.*, **1972,** *57*, 4814
223. S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **1982,** *27*, 213
224. L. Rayleigh, *Porc. R. Soc. London*, **1911,** *A84*, 25
225. T. P. Lodge, J. Bang, K. J. Hanley, S. Dahlquist, B. Sujan, J. Ott, *Langmuir*, **2003**, *19*, 2103
226. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Surface and Colloid Science*; Matijevic, E., Ed.; Plenum Press : New York, **1993**, *15*, 1
227. I.W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press : Oxford, **1998**
228. T. P. Lally, C. Price, *Polymer*, **1974**, *15*, 325
229. Z. Tuzar, A. Sikora, V. Petrus, P. Kratochvil, *Makromol. Chem.*, **1977**, *178*, 2743
230. W. Mandema, H. Zeldenrust, C. A. Emeis, *Makromol. Chem.*, **1979**, *180*, 1521
231. W. Mandema, C. A. Emeis, H. Zeldenrust, *Makromol. Chem.*, **1979**, *180*, 2163
232. P. A. Canham, T. P. Lally, C. Price, R. B. Stubbersfield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1980**, *76*, 1857
233. J. Selb, Y. Gallot, *Makromol. Chem.*, **1980**, *181*, 809
234. N. Ahmad, M. Kaleem, S. Noor, *Colloid Polym. Sci.*, **1983**, *261*, 898
235. A. Sikora, Z. Tuzar, *Makromol. Chem.*, **1983**, *184*, 2049
236. B. Bednar, J. Devaty, B. Koupalova, J. Kralicek, Z. Tuzar, *Polymer*, **1984**, *25*, 1178
237. X. Peng, Z. Zhou, *Huaxue Xuebao*, **1986**, *44*, 613
238. C. Price, N. Briggs, J. R. Quintana, R. B. Stubbersfield, I. Robb, *Polymer Commun.*, **1986**, *27*, 292
239. C. Price, E. K. M. Chan, A. L. Hudd, R. B. Stubbersfield, *Polymer Commun.*, **1986**, *27*, 96

240. M. Duval, C. Picot, *Polymer*, **1987**, *28*, 793
241. T. N. Khan, R. H. Mobbs, C. Price, J. R. Quintana, R. B. Stubbersfield, *Eur. Polym. J.*, **1987**, *23*, 191
242. Z. Zhou, B. Chu, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 3089
243. Z. Zhou, B. Chu, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2548
244. Z. Tuzar, J. Stehlichek, C. Konak, F. Lednicky, *Makromol. Chem.*, **1988**, *189*, 221
245. Z. Tuzar, *Macromol. Rep.*, **1992**, *A29*, 173
246. Z. Tuzar, P. Kratochvil, K. Prochazka, P. Munk, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1993**, *8*, 2362
247. B. Chu, Z. Zhou, G. Wu, *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, *172-174*, 1094
248. L. V. Dubrovina, T. P. Bragina, L. I. Makarova, L. V. Filimonova, S. A. Pavlova, A. A. Zhdanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A Ser. B*, **1996**, *38*, 1419
249. Z. Grubisic-Gallot, J. Sedlacek, Y. Gallot, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **1998**, *21*, 2459
250. K. Iyama, T. Nose, *Polymer*, **1998**, *39*, 651
251. Y. Fukumine, K. Inomata, A. Takano, T. Nose, *Polymer*, **2000**, *41*, 5367
252. T. Nose, N. Numasawa, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **2001**, *11*, 167
253. T. Shiomi, F. Hamada,T. Nasako, K. Yoneda, K. Imai, A. Nakajima, *Macromol.*, **1990**, *23*, 229
254. A. K. Brannan, F. S. Bates, *Macromolecules*, **2004,** *37*, 8816
255. Y.-Y. Won, A. K. Brannan, H. Ted Davis, F. S. Bates, *J. Phys. Chem. B*, **2002,** *106*, 3354
256. S. Jain, F. S. Bates, *Macromolecules*, **2004,** *37*, 1511
257. M. Schmutz, B. Michels, P. Marie, M. P. Krafft, *Langmuir*, **2003**, *19*, 4889
258. J. Yang, R. P. F. Gubellini, D. Lévy, P.-A. Albouy, P. Keller, M.-H. Li, *Langmuir*, **2006**, *22*, 7907
259. H. Shen, A. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3310
260. L. Choisnard, A. Gèze, J.L. Putaux, Y.S. Wong, D. Wouessidjewe, *Biomacromol.*, **2006**, *7*, 515
261. K. Procházka, T. J. Martin, S. E. Webber, P. Munk, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6526
262. M. R. Talingting, P. Munk, S. E. Webber, Z. Tuzar, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1593
263. F. Gauffre, D. Roux, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3738
264. O. Regev and F. Guillemet, *Langmuir*, **1999**, *15*, 4357
265. J. Ding, G. Liu, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8413
266. A. L. Larsen, E. M. Terentjev, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 9508
267. M. Bergmeier, M. Gradzielski, H. Hoffmann, K. Mortensen *J. Phys. Chem. B.*, **1999,** *103*, 1605
268. B. Bergé, R. Koningsveld, H. Berghmans, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 8082
269. J. Bang, S. Jain, Z. Li, T. P. Lodge, J. S. Pedersen, E. Kesselman, Y. Talmon, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1199
270. Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, R. Lescanec, C. Honeker, M. Wohlgemuth,; E. Thomas, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3390
271. K. El Mabrouk, M. Bousmina, *Polymer*, **2005**, *46*, 9005
272. S. Madbouly, M. Ohmomo, T. Ougizawa, T. Inoue, *Polymer*, **1999**, *40*, 1465
273. T. K. Kwei, T. Nishi, R. F. Roberts, *Macromolecules*, **1974**, *7*, 667
274. T. Nishi, T. T. Wang, T. K. Kwei, *Macromolecules*, **1975**, *8*, 227
275. K. Yang, Q. Yang, G. Li, Y. Sun, Y. Mao, *Materials Letters*, **2006**, *60*, 589

276. S. Pavawongsak, J. S. Higgins, N. Clarke, T. C. B. McLeish, D. G. Peiffer, *Polymer*, **2000**, *41*, 757
277. J. K. Kim, H. W. Son, *Polymer*, **1999**, *40*, 6789
278. J. Dudowicz, K. F. Freed, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 213
279. J. Cho, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1001
280. J. Dubochet, M. Adrian, J.J. Chang, J.C. Homo, J. Lepault, A.W. McDowall, P. Schultz, *Quart. Rev. Phys.*, **1988**, *21*, 129
281. V. Durrieu, A. Gandini, M.N. Belcacem, A. Blayo, G. Eiselé, J.L. Putaux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *94***,** 700
282. V. Durrieu, J.-L. Putaux, , R. Passas, A. Gandini, *Microsc. Anal. (Europ. Ed.)*, **2004**, *18*, 19
283. N. Negrete, J.M. Letoffe, J.L. Putaux, L. David, E. Bourgeat-Lami, *Langmuir*, **2004**, *20*, 1564
284. M. Schappacher, A. Deffieux, J.L. Putaux, P. Viville, R. Lazzaroni, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5776
285. M. Schappacher, J-L. Putaux, C. Lefebvre, A. Deffieux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2990
286. J.R. Harris, *Negative staining and cryoelectron microscopy: the thin film techniques, Bios Scientific Publishers*, Oxford, **1997**
287. M. Adrian, , J. Dubochet, S.D. Fuller, J.R. Harris, *Micron*, **1998**, *29*, 145
288. S. De Carlo, C. El-Bez, C. Alvarez-Rua, J. Borge, J. Dubochet, *J. Struct. Biol.*, **2002**, *138*, 216