



HAL
open science

Structures et propriétés rhéologiques d'hydrogels à dynamique contrôlée obtenus par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles

Céline Charbonneau

► **To cite this version:**

Céline Charbonneau. Structures et propriétés rhéologiques d'hydrogels à dynamique contrôlée obtenus par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles. Autre. Le Mans Université, 2012. Français. NNT : 2012LEMA1016 . tel-00770329

HAL Id: tel-00770329

<https://theses.hal.science/tel-00770329>

Submitted on 4 Jan 2013

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

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

Thèse de doctorat
spécialité chimie et physico-chimie des polymères

**STRUCTURES ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'HYDROGELS A
DYNAMIQUE CONTROLEE OBTENUS PAR L'AUTO-ASSEMBLAGE
DE COPOLYMERES A BLOCS AMPHIPHILES**

Céline Charbonneau

Soutenue le 19 octobre 2012 devant le jury composé de :

Mme Fabienne GAUFFRE	Chargée de Recherche à l'Université de Rennes 1 ISCR	Rapporteur
M. Laurent BILLON	Professeur à l'Université de Pau IPREM/EPCP	Rapporteur
Mme Bernadette CHARLEUX	Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon 1 C2P2	Examineur
M. Christian LIGOURE	Professeur à l'Université de Montpellier 2 LCC	Examineur
M. Christophe CHASSENIEUX	Professeur à l'Université du Maine PCI	Directeur
M. Taco NICOLAI	Directeur de Recherche à l'Université du Maine PCI	Co-directeur
M. Olivier COLOMBANI	Maître de Conférences à l'Université du Maine PCI	Co-encadrant

Thèse de doctorat
spécialité chimie et physico-chimie des polymères

**STRUCTURES ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'HYDROGELS A
DYNAMIQUE CONTROLEE OBTENUS PAR L'AUTO-ASSEMBLAGE
DE COPOLYMERES A BLOCS AMPHIPHILES**

Céline Charbonneau

Soutenue le 19 octobre 2012 devant le jury composé de :

Mme Fabienne GAUFFRE	Chargée de Recherche à l'Université de Rennes 1 ISCR	Rapporteur
M. Laurent BILLON	Professeur à l'Université de Pau IPREM/EPCP	Rapporteur
Mme Bernadette CHARLEUX	Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon 1 C2P2	Examineur
M. Christian LIGOURE	Professeur à l'Université de Montpellier 2 LCC	Examineur
M. Christophe CHASSENIEUX	Professeur à l'Université du Maine PCI	Directeur
M. Taco NICOLAI	Directeur de Recherche à l'Université du Maine PCI	Co-directeur
M. Olivier COLOMBANI	Maître de Conférences à l'Université du Maine PCI	Co-encadrant

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes trois encadrants de thèse Christophe Chassenieux, Olivier Colombani et Taco Nicolai. Je leur suis profondément reconnaissante de m'avoir accordé leur confiance dès le début de ma thèse et de m'avoir accompagnée durant ces trois années pour mener à bien ce travail. Grâce à leurs encouragements, j'ai appris à dépasser mes craintes et à prendre confiance en moi. J'ai vraiment apprécié la complémentarité scientifique et humaine de la petite équipe que nous avons formée pendant ces trois ans. Cette équipe m'a permis de travailler dans d'excellentes conditions sur un sujet passionnant.

Je remercie Fabienne Gauffre et Laurent Billon qui ont accepté de rapporter ce manuscrit de thèse, Christian Ligoure qui a présidé le jury et Bernadette Charleux qui a suivi ce travail tout au long des trois années lors des réunions du projet ANR « ABC study », en tant que membre du comité de suivi de thèse et enfin en tant que membre du jury.

Je remercie également Jacques Jestin, second membre de mon comité de suivi de thèse, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail ainsi que pour son aide lors des expériences de SANS au laboratoire Léon Brillouin au CEA de Saclay. Merci à Virginie Ponsinet qui a également suivi ce travail de thèse avec grand intérêt à travers le projet ANR « ABC study ».

Je remercie Fabienne Poncin-Epaillard et Taco Nicolai qui ont dirigé successivement le laboratoire Polymères-Colloïdes et Interfaces de l'université du Maine pendant ma thèse, pour leur accueil et la mise à disposition du matériel et des appareils. Je remercie également Danielle Choplin pour son aide et ses conseils dans les démarches administratives.

Un grand merci à Magali Martin la reine de la chromatographie d'exclusion stérique, pour la réalisation des expériences ainsi qu'à l'indispensable Jean-Luc Monéger qui a très souvent sauvé in extremis les rhéomètres d'une panne soudaine. Je les remercie également pour leurs conseils, leur disponibilité et leur sympathie.

Je tiens à remercier Elise Lejeune (aujourd'hui Deniau) et Miriam De Souza Lima avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces trois années. Merci à toutes les deux pour les

Remerciements

résultats « très int'ressants » que l'on pu a partager, les discussions scientifiques et personnelles, leurs conseils et surtout leur bonne humeur.

Un grand merci à Frédéric Renou qui nous a « supportés », Nicolas, Séverine et moi-même, pendant les quatre mois de projet tutoré en licence professionnelle. Il nous a fait découvrir avec beaucoup d'enthousiasme le monde de la recherche : les moments de bonheurs sans en cacher les difficultés. Merci de m'avoir encouragée à continuer mes études et à entreprendre une thèse. Je remercie Emilie Choppé rencontrée au cours de mon stage de master 1 et avec qui je me suis rapidement liée d'amitié. Même si nous n'avons pas terminé notre thèse ensemble j'ai vraiment apprécié sa joie de vivre et sa sympathie au laboratoire le temps qu'elle y est restée. Je remercie également Anita Loiseau pour sa gentillesse.

J'adresse de vifs remerciements à tous les membres de PCI qui ont contribué d'une manière ou d'une autre au bon déroulement de cette thèse. Un grand merci plus particulier à mes camarades, anciens et actuels doctorants, avec qui j'ai partagé d'innombrables bons moments : Gireesh, Omar, Tuan, Achu, Marie, Julien, Boss, Fanny, Charlène, Bach, Loup, Petit Loup, Sylvain, Patron, Peggy et Flavien. Merci pour les resto' entre potes de temps en temps hautement gastronomiques (Mc Donald's et KFC) et bien sûr merci de m'avoir toujours laissée perdre aux parties de bowling (j'avais un rang à tenir) !

Je tiens à remercier toute ma famille en particulier mes parents, Jeannine et Eric, ainsi que mes sœurs, Julie, Mathilde et Marie pour leur soutien, la confiance qu'il m'ont accordé et leurs encouragements. Ma petite sœur Marie : « ta naissance m'a fait beaucoup grandir. J'ai appris à tes côtés que la détermination était la clé de la réussite. Tu es le rayon de soleil de la famille et c'est tout naturellement à toi que je dédie cette thèse. »

Ces dernières lignes sont pour Frédéric. Son soutien, son écoute et ses encouragements m'ont permis de prendre confiance en moi et donner le meilleur de moi-même. Merci d'avoir pris soin de moi au quotidien et surtout dans les moments difficiles de la rédaction.

Liste des abréviations

MH50 : macroamorceur acidolysé $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$ du DH50

DH50 : dibloc hybride $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$

TH50 : tribloc hybride $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-}P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$

MH50 : macroamorceur acidolysé $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$ du DH50

PS : polystyrène

PAA : poly(acrylic acid)

PANa : poly(sodium acrylate)

$PnBA$: poly(*n*-butyl acrylate)

PMMA : poly(methyl methacrylate)

PEP : poly(ethylene-co-propylene)

PB : polybutadiene

PI : polyisoprene

PMDEGA : poly(monoethoxy diethyleneglycol methacrylate)

PEA : poly(ethylene adipate)

PDMAEMA : poly(2-diméthylamino éthyl methacrylate)

PNIPAM : poly(N-isopropylacrylamide)

POEGMA : poly(oligo (ethylene glycol) methyl ether methacrylate)

P2VP : poly(2-vinylpyridine)

PBO : poly(butylene oxyde)

PPO : poly(propylene oxyde)

POE : poly(oxyde d'éthylène)

PEG : poly(ethylene glycol)

HEUR : c'est un POE auquel on a greffé un groupement diisocyanate à l'extrémité. Il joue le rôle d'espaceur entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe.

$C_{12}E_6$: hexaoxyethylene monododecyl ether

C_6E_4 : tetraethylene glycol monohexyle ether

SDS : sodium dodecylsulfate

NaCl : sodium chloride

NaOH : sodium hydroxyde

KSCN : sodium thiocyanate

THF : tétrahydrofurane

Liste des abréviations

CuBr : copper (I) bromide

CuBr₂ : copper (II) bromide

PMEDTA : pentamethyldiethylenetriamine

DMDBHD : dimethyl 2,6-dibromoheptanedioate

ATRP : atom transfer radical polymerization

SANS : small angle neutron scattering

TR-SANS : time resolved small angle neutron scattering

TR-fluorescence : time resolved fluorescence

TR-RMN : résonance magnétique nucléaire résolue en temps

RMN : résonance magnétique nucléaire

GC : gas chromatography

SEC : steric exclusion chromatography

DP : degré de polymérisation

M_n : masse molaire en nombre

I_p : degré de polymérisation

γ : tension de surface

γ_{B/solvant} : tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant

N_B : nombre d'unités hydrophobes dans le polymère

χ : paramètre de Flory

E_a : énergie d'activation

α : degré d'ionisation

τ : temps de relaxation

η : viscosité

η_r : viscosité relative

G_e : module élastique

CMC : concentration micellaire critique

T_g : température de transition vitreuse

N_{agg} : nombre d'agrégation

R_h : rayon hydrodynamique

R_{ha} : rayon hydrodynamique apparent

M_a : masse molaire apparente

M_u : masse molaire de l'unimère

M_{mic} : masse molaire d'une micelle

ξ : longueur de corrélation

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1	5
AUTO-ASSEMBLAGE DES POLYMERES AMPHIPHILES :	
CARACTERISATION ET CONTROLE DE LA DYNAMIQUE D'ECHANGE	
I. Auto-association des polymères amphiphiles	5
I.1. Les tensioactifs moléculaires	5
I.2. Structure et propriétés rhéologiques de solutions de copolymères diblocs et triblocs amphiphiles présentant une dynamique d'échange	7
I.3. Cas des auto-assemblages gelés de copolymères diblocs et triblocs	15
I.4. Paramètres régissant la dynamique d'échange des chaînes	16
II. Techniques expérimentales permettant de mesurer la dynamique d'échange	18
II.1. Méthode indirecte	18
II.2. Méthode directe	18
III. Moyens pour générer des échanges dynamiques.....	19
III.1. Effet de la formulation.....	19
III.2. Influence de la chimie du bloc hydrophobe.....	24
IV. Choix du système et stratégie de l'étude de la dynamique d'échange des unimères	28
CHAPITRE 2	31
MATERIELS ET METHODES	
I. Matériels.....	31
I.1. Synthèse	31
I.2. Préparation des échantillons.....	40
II. Méthodes.....	43
II.1. Rhéologie	43
II.2. Diffusion de la lumière	45
II.3. Titration potentiométrique.....	52
CHAPITRE 3	57
RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I. Effet du pH sur l'ionisation et l'hydratation des polymères	57
I.1. Titration des unités acide acrylique	58
I.2. Hydratation du bloc hydrophobe.....	61
I.3. Conclusion.....	62
II. Caractérisation de la dynamique d'échange et de sa modulation par rhéologie	63
II.1. Diagramme d'état.....	63
II.2. Propriétés viscoélastiques	65
II.3. Conclusion	78
III. Structure des copolymères amphiphiles à blocs.....	79
III.1. Mesure de la structure des auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs.....	79

Table des matières

III.2. Analyse des solutions en diffusion dynamique de la lumière	88
III.3. Conclusion	97
IV. Formation in-situ des hydrogels	99
IV.1. Vieillissement	99
IV.2. Conclusion	107
CONCLUSION GENERALE.....	109
ANNEXE.....	113
REFERENCES.....	117
PUBLICATIONS	

Introduction générale

Les copolymères à blocs amphiphiles sont des macromolécules composées d'au moins un bloc solvophile lié chimiquement à un ou plusieurs bloc(s) solvophobe(s). En solution, les blocs solvophobes s'associent pour minimiser leur contact avec le solvant. On a alors formation de micelles composées d'un cœur solvophobe entouré d'une couronne solvophile.

En milieu aqueux, la majorité des copolymères à blocs génère des micelles cinétiquement gelées, c'est-à-dire que des chaînes individuelles de polymère (également appelées unimères) sont incapables de s'échanger entre les micelles. La structure des micelles est contrôlée cinétiquement et n'est reproductible que si on suit toujours le même chemin de préparation. Ce comportement est très différent de celui des tensioactifs moléculaires qui, malgré une structure chimique similaire à celle des copolymères à blocs amphiphiles, forment des micelles à l'équilibre thermodynamique qui sont ainsi capables de se réorganiser spontanément en solution aqueuse par des échanges rapides d'unimères. La transposition des propriétés des tensioactifs moléculaires à l'échelle macromoléculaire permettrait d'aborder des champs d'application variés mais se heurte à la nature gelée des auto-assemblages. Par exemple, disposer de molécules de masse molaire plus grande permettrait une meilleure stabilisation stérique d'émulsions qu'avec des tensioactifs moléculaires.

Un challenge est donc de trouver une méthode pour induire une dynamique d'échange d'unimères entre les micelles de polymères. Comme détaillé dans le chapitre bibliographie, l'incorporation d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe est une stratégie qui paraît pertinente pour induire des échanges dynamiques. Ainsi, dans le cas d'un polyélectrolyte à base de poly(acide acrylique) (bloc hydrophile) et de poly(acrylate de *n*-butyle) (bloc hydrophobe), des études récentes ont montré que le nombre d'agrégation des micelles de dibloc variait réversiblement avec le pH lorsque 50% d'unités acide acrylique sont incorporées dans le bloc poly(acrylate de *n*-butyle). Ces résultats laissent penser que l'échange dynamique d'unimères entre les micelles est possible pour ce polymère. Cependant, la dynamique d'échange n'a pas été mesurée et la réversibilité du nombre d'agrégation des micelles lors de la modification de l'environnement n'est pas une preuve suffisante pour affirmer le caractère dynamique de l'auto-assemblage des chaînes.

Ainsi, les objectifs de ce travail de thèse étaient en premier lieu de prouver de façon quantitative et définitive que l'introduction d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe pouvait mener à des échanges dynamiques entre micelles. Ensuite, la seconde question

adressée au cours de cette thèse était de savoir comment il était possible de moduler la dynamique d'échange des chaînes en jouant sur des stimuli extérieurs (température, concentration, degré d'ionisation des unités pH-sensibles et force ionique). Enfin, le troisième objectif était de sonder la structure des objets formés par les copolymères à blocs et de voir si ces copolyélectrolytes présentaient le même comportement associatif que celui déjà décrit dans la littérature pour des copolymères neutres présentant une dynamique d'échange.

Pour ce faire, un tribloc $(P(nBA_{0.5-stat-AA_{0.5}})_{100}-b-PAA_{200}-b-P(nBA_{0.5-stat-AA_{0.5}})_{100})$ homologue en composition au dibloc évoqué précédemment $(P(AA-co-nBA)-b-PAA)$ a été synthétisé. Puis, nous avons évalué la dynamique d'échange en étudiant le comportement rhéologique des hydrogels formés par l'auto-assemblage de ce tribloc, plus particulièrement la relaxation du module élastique qui est reliée au temps d'échange. Grâce au caractère polyélectrolyte des chaînes, la vitesse des échanges a pu ensuite être modulée par le pH et la force ionique. La caractérisation de la structure des assemblages des copolymères à blocs a enfin été réalisée par diffusion de la lumière.

Ce mémoire s'articule en quatre parties.

- Le premier chapitre consiste en une présentation générale de la bibliographie concernant l'auto-assemblage des copolymères amphiphiles. L'objectif de ce chapitre est de situer le travail dans son contexte. En particulier, il justifie le choix, d'une part, de l'incorporation des unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe comme moyen permettant d'induire des échanges dynamiques et, d'autre part, la pertinence de la rhéologie comme méthode d'analyse pour sonder la dynamique d'échange. A cette fin, nous présenterons tout d'abord les caractéristiques structurales et rhéologiques d'assemblages dynamiques de copolymères à blocs amphiphiles, puis les méthodes d'analyses permettant de sonder la dynamique d'échange et enfin les moyens de contrôle de la dynamique d'échange via la formulation et la chimie.

- Le deuxième chapitre présente les matériels et les méthodes mis en œuvre dans ce travail et détaille la synthèse du copolymère tribloc par polymérisation radicalaire contrôlée.

- Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus. Tout d'abord, nous étudierons l'influence du pH sur l'ionisation des copolyélectrolytes et plus particulièrement la manière dont les unités pH-sensibles s'ionisent dans les blocs hydrophobe et hydrophile respectivement. Puis, nous prouverons le caractère dynamique des échanges de chaînes entre les micelles par la mesure des propriétés viscoélastiques d'hydrogels de triblocs formés à forte concentration. La dynamique d'échange et les propriétés rhéologiques des hydrogels seront

ensuite modulées par la température, la concentration, le degré d'ionisation des unités AA et la force ionique. Nous poursuivrons ce chapitre par la caractérisation de la structure des copolyélectrolytes sur une gamme de concentration s'étendant du milieu dilué au semi-dilué par diffusion statique et dynamique de la lumière. Enfin, nous mettrons en évidence un phénomène de vieillissement au cours de la formation des hydrogels en mesurant l'évolution des propriétés viscoélastiques des solutions au cours du temps directement dans le rhéomètre.

- La dernière partie rassemble l'annexe et les publications qui ont fait l'objet de cette thèse. L'annexe montre que le copolymère tribloc ne se structure pas de la même façon et ne présente pas la même dynamique d'échange dans H_2O et dans D_2O . Il nous a paru essentiel de souligner ce point car il rend problématique l'étude structurale du tribloc par diffusion de neutrons dans D_2O .

Chapitre 1

AUTO-ASSEMBLAGE DES POLYMERES AMPHIPHILES : CARACTERISATION ET CONTROLE DE LA DYNAMIQUE D'ECCHANGE

Cette partie bibliographique s'articule en quatre points. Les trois premiers points ont pour objectif de présenter d'une manière générale l'auto-association des copolymères amphiphiles di- et triblocs et la façon dont on peut sonder et contrôler leur dynamique d'association. Le dernier point est consacré à la présentation du système étudié dans cette thèse : les copolymères triblocs, et à notre stratégie de l'étude de la dynamique d'échange des chaînes.

I. Auto-association des polymères amphiphiles

Les polymères amphiphiles sont des macromolécules composées d'au moins un bloc hydrophile lié chimiquement à un ou plusieurs blocs hydrophobes. Il existe plusieurs types de polymères amphiphiles : greffés, à blocs, statistiques, à gradient ou en étoile. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons aux copolymères à blocs. Dans un premier temps, nous présenterons l'auto-association, en milieu aqueux, d'un système présentant des échanges dynamiques. Ensuite, nous verrons que la majorité des copolymères amphiphiles à blocs génèrent des micelles qui ne sont pas dynamiques mais cinétiquement gelées. Nous exposerons alors les moyens disponibles pour sonder cette dynamique d'échange. Puis nous regarderons les paramètres qui régissent la dynamique d'échange des micelles dans le but de trouver des solutions pour palier le caractère gelé présenté par la plupart des micelles de copolymères amphiphiles à blocs.

Dans la littérature, plusieurs qualificatifs sont utilisés pour nommer les assemblages de copolymères (micelles, agrégats, nanoparticules, ...). Dans ce manuscrit, nous emploierons le qualificatif « micelle » pour tous les autoassemblages de copolymères à blocs et réserverons le qualificatif « agrégat » aux objets résultant du pontage des micelles de copolymères triblocs.

I.1. Les tensioactifs moléculaires

Les tensioactifs moléculaires, ou surfactants, peuvent être considérés comme des polymères amphiphiles à blocs de faible masse molaire. Ils présentent une tête polaire hydrophile et une courte queue apolaire hydrophobe (Figure 1.1 a)). La tête polaire peut être neutre ou ionique (cationique ou anionique) tandis que la queue apolaire est constituée la plupart du temps d'une chaîne alkyle ¹.

En milieu aqueux et dilué, les molécules sont libres en solution, on parle d'unimères. Au-dessus d'une concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), les queues apolaires s'auto-associent de manière à minimiser leurs contacts avec l'eau (solvant sélectif). On a alors formation de micelles sphériques (dans le cas le plus simple) en équilibre avec des unimères en concentration égale à la concentration micellaire critique (Figure 1.1 b)). Les micelles sont composées d'un cœur apolaire entouré d'une couronne polaire.

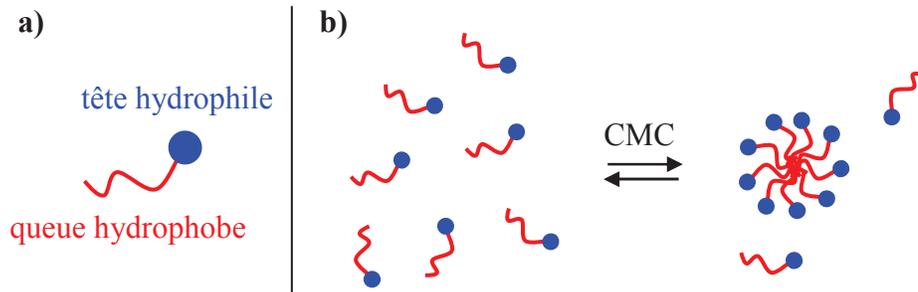


Figure 1.1. a) structure d'un tensioactif moléculaire, b) schéma du processus de micellisation des tensioactifs moléculaires en milieu aqueux.

Cette auto-association des chaînes est principalement régulée par la réduction de l'énergie de surface entre le bloc hydrophobe et le solvant. C'est la longueur relative de chacun des blocs que l'on relie communément à la balance hydrophile/lipophile (HLB) qui régit la taille et le nombre d'agrégation des micelles via le paramètre d'empilement. De ce fait, leur concentration micellaire critique et leur nombre d'agrégation sont fortement dépendants de la formulation (température, co-solvant...) et de la HLB.

Les micelles de tensioactifs moléculaires sont formées à l'équilibre thermodynamique et sont dynamiques car il règne au sein du système un échange rapide d'unimères entre elles sans en modifier le nombre d'agrégation. Ceci signifie qu'elles sont capables de se restructurer lors de la modification des stimuli (concentration, température, force ionique...) de manière à atteindre la structure la plus stable thermodynamiquement. Ainsi, en modulant le paramètre d'empilement des tensioactifs au sein des micelles (taux de couverture), en modifiant l'environnement des micelles (température, ajout d'un co-solvant, force ionique, co-surfactant, concentration) ou la chimie du tensioactif moléculaire (HLB, nature chimique), on est capable de moduler la structure des micelles (forme, nombre d'agrégation, taille...).

I.2. Structure et propriétés rhéologiques de solutions de copolymères diblocs et triblocs amphiphiles présentant une dynamique d'échange

Les copolymères à blocs amphiphiles autrement appelés tensioactifs macromoléculaires, présentent une structure similaire à celle des tensioactifs moléculaires mis à part que les premiers ont des masses molaires plus importantes. Les diblocs (AB) possèdent un bloc hydrophile (A) et un bloc hydrophobe (B) alors que les triblocs peuvent être composés soit d'un bloc central hydrophile lié chimiquement à deux blocs hydrophobes (BAB) soit à l'inverse, d'un bloc central hydrophobe relié à deux blocs hydrophiles (ABA) (Figure 1.2).

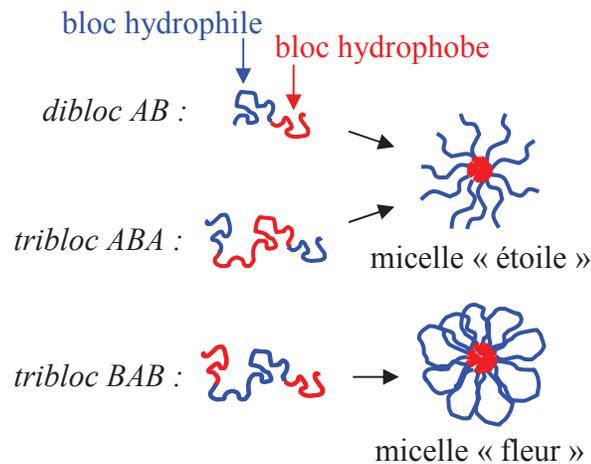


Figure 1.2. Schémas représentatifs de l'association des copolymères amphiphiles à blocs.

En milieu aqueux et dilué, ils s'auto-associent, au-dessus de la concentration micellaire critique, pour former des micelles dites « étoiles » dans le cas des diblocs AB et triblocs ABA et des micelles dites « fleurs » pour les triblocs BAB (Figure 1.2). Toutes sont composées d'un cœur hydrophobe (blocs B) et d'une couronne hydrophile hydratée (blocs A). L'auto-association des chaînes suit un mécanisme basé sur l'insertion/expulsion d'unimères qui vise à faire varier progressivement le nombre d'agrégation des micelles jusqu'à ce qu'elles atteignent leur taille optimale²⁻³. Cette dernière est atteinte lorsque l'état thermodynamique des micelles est le plus stable c'est-à-dire quand l'énergie libre du copolymère dans un solvant sélectif du bloc A est minimale. Il existe plusieurs contributions à cette énergie libre :

$$F_{\text{micelle}} = F_{\text{interface}} + F_{\text{cœur}} + F_{\text{couronne}} \quad (1.1)$$

où $F_{\text{interface}}$ correspond à la tension interfaciale (de nature enthalpique), $F_{\text{cœur}}$ et F_{couronne} représentent respectivement l'étirement des chaînes au sein du cœur et de la couronne (de nature entropique).

Booth⁴ et Altinok⁵ ont démontré que la concentration micellaire critique des triblocs était plus élevée que celles des diblocs pour des blocs hydrophobes PPO et PBO. Ces observations sont en accord avec la théorie qui prédit que la formation de boucles induit une pénalité entropique⁶. De ce fait, la concentration micellaire critique des triblocs est sensible à la longueur du bloc hydrophile contrairement aux diblocs^{1, 7, 8-11}. Cependant, Beaudoin et al. ont montré que la concentration micellaire critique des triblocs était très proche de celles des diblocs dans le cas de POE téléchéliques¹². D'une façon générale, à cause de la dispersité de des masses molaires des chaînes de copolymères à blocs le phénomène d'association est moins coopératif que celui des tensioactifs moléculaires. De plus, leur concentration micellaire critique est beaucoup plus basse que celle des tensioactifs moléculaires car le(s) bloc(s) hydrophobe(s) est/(sont) plus grand(s). En effet, la concentration micellaire critique a été mesurée variant entre 10^{-3} et 10^{-9} mol/L¹³, et pourrait être dans certains cas plus basse ou inexistante, alors que celle des tensioactifs moléculaires est comprise entre 10^{-1} et 10^{-3} mol/L suivant la nature et la HLB du polymère¹.

Pour le nombre d'agrégation, Chassenieux, Laflèche et Séréro ont montré qu'il était identique pour les di- et les triblocs dans le cas de POE modifiés avec des greffons alkyles^{8, 14-15} ou fluoroalkyles¹⁶. Cette tendance a également été confortée par Pispas pour des systèmes PS-*b*-PI-*b*-PS/PS-*b*-PI en solvant organique¹⁷. Par contre, Yu et al. ont observé qu'il est plus grand pour les diblocs POE-*b*-PBO que pour les triblocs¹⁸. En résumé, les micelles de copolymères à blocs présentent une concentration micellaire critique et un nombre d'agrégation qui dépendent à la fois de la chimie du polymère (HLB et nature) et de l'environnement.

Lorsque la concentration en polymère augmente, les micelles étoiles se comportent comme des sphères répulsives^{8-9, 14-16} alors que les micelles fleurs se conduisent comme des sphères collantes^{8, 14-16, 19-25} (Figure 1.3). Dans le premier cas, les micelles se repoussent alors que pour le second elles s'attirent. En effet, lorsque les micelles fleurs sont suffisamment proches, elles se pontent et forment des agrégats de micelles. Les blocs hydrophobes d'une même chaîne se retrouvent alors dans le cœur de deux micelles différentes, ces dernières étant reliées par un pont hydrophile. Les agrégats de micelles fleurs grandissent en taille avec la concentration jusqu'à leur percolation qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure 1.3).

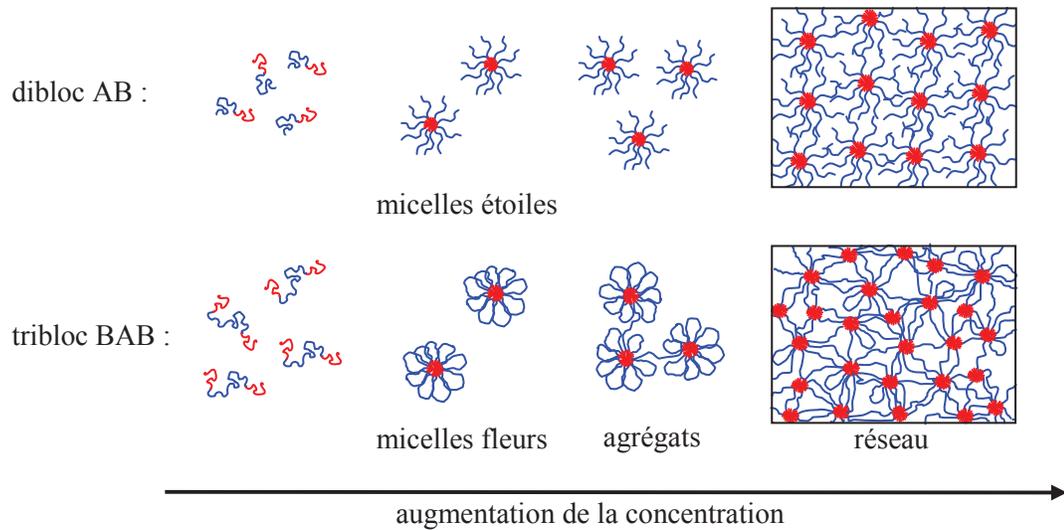


Figure 1.3. Représentations schématiques du comportement associatif des copolymères à blocs lors de la variation de la concentration.

La diffusion statique de la lumière est une technique expérimentale qui permet d'observer les phénomènes d'association des chaînes et d'agrégation des micelles^{8-9, 14-15, 24-26}. En effet, l'intensité diffusée est proportionnelle à la masse molaire des particules en solution. Le suivi de l'évolution de l'intensité en fonction de la concentration en polymère nous renseigne, donc, sur le comportement des copolymères à blocs. L'inverse de l'intensité diffusée (I_r) et du rapport de Rayleigh (voir page 47) sont représentées respectivement, dans la Figure 1.4 a), pour des diblocs et, dans la Figure 1.4 b), pour des triblocs. Notons que le rapport de Rayleigh est proportionnel à l'intensité diffusée. Le comportement typique de chacun est le suivant :

- tout d'abord, l'inverse de l'intensité diffusée est constant à faible concentration **(1)** ; ce qui indique la présence de chaînes libres de dibloc et de tribloc en solution.

- à $C \geq CMC$, les chaînes s'auto-associent pour former des micelles conduisant à une diminution de $1/I$ **(2)**.

- ensuite, l'inverse de l'intensité diffusée devient constant car les micelles ont atteint leur taille finale **(3)** (cas d'une association fermée comme celle d'un tensioactif moléculaire).

- puis, lorsque la concentration augmente de nouveau, $1/I$ diminue fortement à cause de l'apparition d'interactions attractives entre des micelles fleurs (pontage) alors que l'inverse de l'intensité diffusée augmente dans le cas des diblocs à cause des interactions répulsives entre les micelles étoiles, de type volume exclu **(4)**.

- Enfin, les interactions attractives finissent par être dominées par celles répulsives dans le cas des triblocs. $1/I$ passe par un maximum avant d'augmenter à forte concentration (5).

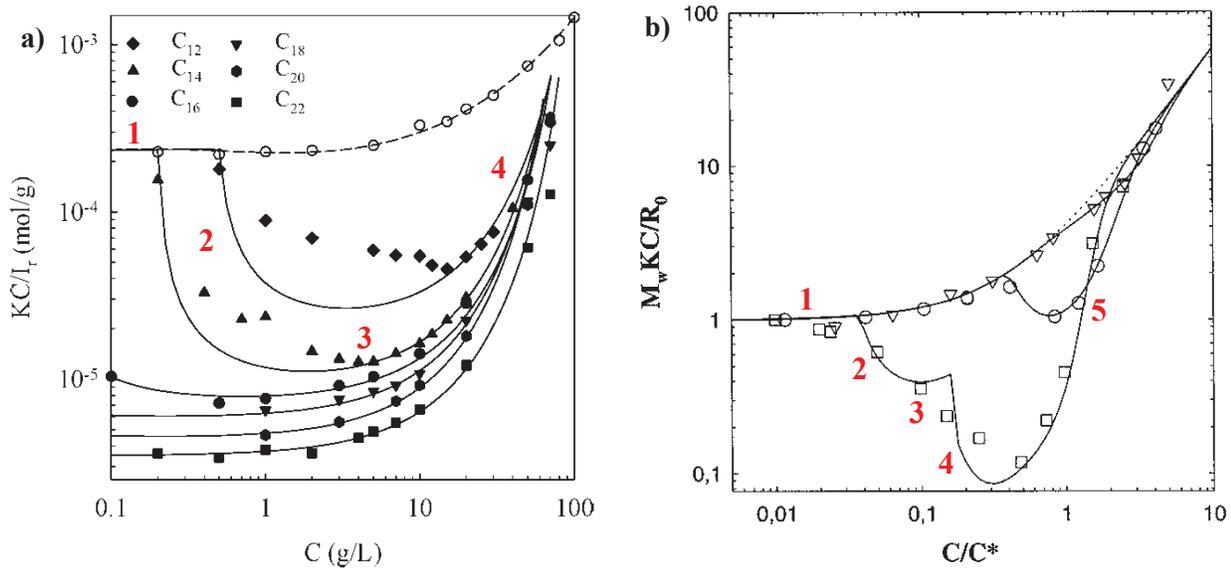


Figure 1.4. a) Evolution de KC/I_r en fonction de la concentration en polymère pour des micelles étoiles de POE modifié hydrophobiquement par des chaînes alkyles de différentes longueurs⁹. Les lignes continues sont les prédictions du modèle de Carnahan-Starling (voir page 84). **b)** Evolution de KC/R_0 normalisé par la masse molaire d'une chaîne de polymère (M_w) en fonction de la concentration en polymère normalisée par la concentration d'empilement compact (C^*) pour des micelles fleurs de POE modifié hydrophobiquement par des chaînes alkyles. Différentes tailles de POE ont été étudiées 10Kg/mol (\square), 20Kg/mol (\circ) et 35Kg/mol (∇)⁸. Les lignes continues sont les prédictions du modèle décrit par Chassenieux et al.. La ligne en pointillé représente les résultats d'un POE non modifié.

Les interactions attractives entre les micelles fleurs sont d'autant plus importantes que le nombre d'agrégation des micelles augmente car la probabilité de faire un pont augmente²⁷. Cependant, si ces interactions deviennent trop importantes, une séparation de phase se produit avant même qu'un réseau remplissant tout l'espace ne puisse se former. Dans ce cas, le milieu présente une phase dense composée de micelles connectées (réseau) et d'un surnageant contenant principalement des chaînes libres. Ce phénomène de séparation de phase a été observé expérimentalement^{14, 26, 28} et prédit théoriquement²⁷.

Le phénomène de séparation de phase a été mis en évidence, en diffusion de la lumière, par Laflèche et al.¹⁴. La Figure 1.5 représente l'inverse de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la concentration en polymère. La séparation de phase correspond au moment

où l'intensité diffusée diverge. A fortes concentrations, le système redevient homogène c'est pourquoi l'intensité diffusée diminue.

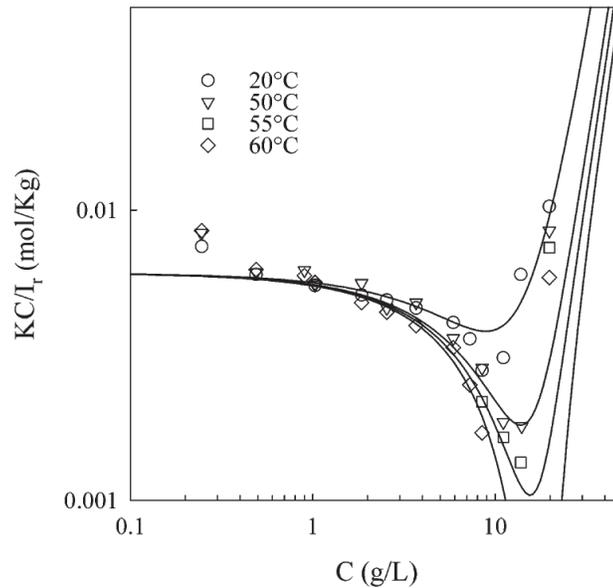


Figure 1.5. Dépendance en concentration de KC/I_r à différentes températures, pour des micelles composées de 50% de chaînes de POE modifiées hydrophobiquement par des chaînes alkyles aux deux extrémités et 50% modifiées à une seule extrémité. Les lignes représentent le modèle de prédiction des sphères dures ¹⁴.

La diffusion statique de la lumière ne permet pas de mettre en évidence la formation des réseaux de triblocs à cause des interactions répulsives qui masquent l'attraction des micelles à forte concentration. A cette fin, la diffusion dynamique de la lumière et la rhéologie sont deux techniques expérimentales qui peuvent être considérées.

En diffusion dynamique de la lumière ^{29-32, 33, 34}, un mode de relaxation rapide est visible à faible concentration dont le temps de relaxation augmente avec l'augmentation de la concentration car il reflète l'agrégation des micelles (Figure 1.6). Puis, au-dessus de la concentration de percolation (C_p) un second mode de relaxation lent apparaît (Figure 1.6). Le premier mode est diffusif (q^2 -dépendant). Il représente les fluctuations de concentration des agrégats à $C < C_p$ et celles des mailles du réseau à $C > C_p$. Le mode de relaxation lent est dans la majorité des cas q -indépendant et correspond à la relaxation des chaînes du réseau. Certains auteurs ont également observé un troisième mode de relaxation relatif à la diffusion d'impuretés ^{30-31, 33}.

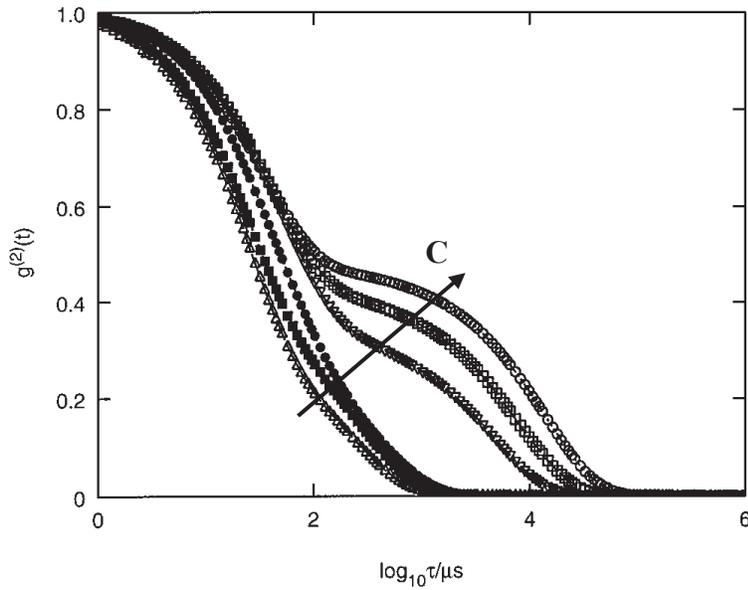


Figure 1.6. Evolution des fonctions de corrélation de l'intensité ($g_2(t)$) à un angle d'observation de 90° et à différentes concentrations pour un POE modifié hydrophobiquement à chaque extrémité par des chaînes alkyles ²⁹.

En rhéologie, deux régimes permettent d'observer la percolation des agrégats : en écoulement ou en dynamique dans le domaine linéaire. Le suivi de l'évolution de la viscosité (η) de solutions en fonction de la concentration montre, à très faible concentration, une petite dépendance de la viscosité, correspondant à la formation des micelles fleurs (Figure 1.7). Lorsque la concentration en polymère augmente, ces dernières s'agrègent progressivement conduisant à une augmentation de la viscosité des solutions qui s'accroît fortement au point de percolation ^{14-16, 22-24, 29, 35-39}. La viscosité est alors directement reliée aux propriétés viscoélastiques du réseau :

$$\eta = G_e \times \tau \quad (1.4)$$

où τ est le temps de relaxation des chaînes et G_e le module élastique. Ajoutons que la viscosité ne diverge pas à la concentration de percolation car les ponts se cassent et se reforment spontanément.

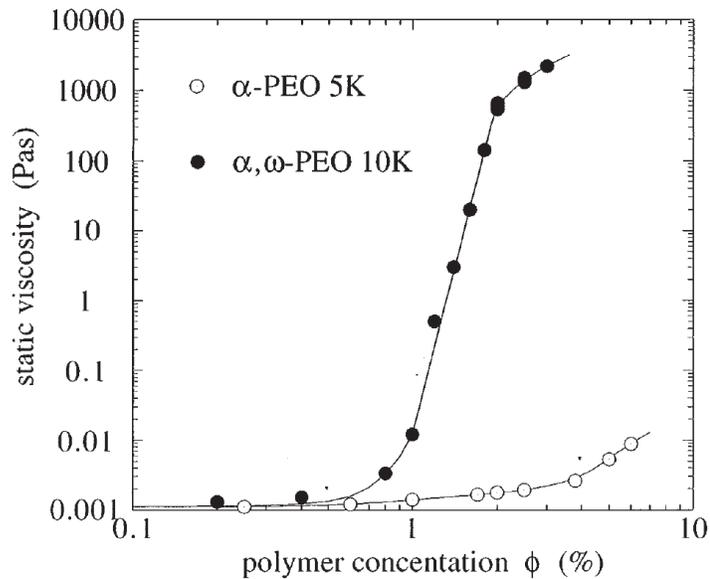


Figure 1.7. Comparaison entre l'évolution de la viscosité d'un POE modifié hydrophobiquement à une extrémité et à deux extrémités par des chaînes fluoro-alkyles en fonction de la concentration en polymère ¹⁶. Les lignes sont des guides pour l'œil.

En régime dynamique dans le domaine linéaire, on s'intéresse aux propriétés mécaniques de l'échantillon sans le perturber. Le suivi de l'évolution de la dépendance en fréquence (f) des modules élastique (G') et visqueux (G'') permet de mettre en évidence trois comportements en fonction de la concentration. A des concentrations inférieures à la concentration de percolation, les solutions se comportent comme des liquides visqueux où le module élastique est inférieur au module visqueux sur toute la gamme de fréquence (Figure 1.8). Le module élastique présente une pente de 2 avec la fréquence alors que celle du module visqueux est de 1 (en représentation logarithmique). A une concentration égale à la concentration de percolation, le module élastique et le module visqueux sont parallèles où G' , $G'' \propto f^\Delta$ avec la pente Δ proche de 0.5 ⁴⁰. A $C > C_p$, les solutions présentent le comportement d'un liquide viscoélastique (Figure 1.8). Ceci signifie qu'à haute fréquence le système se comporte comme un solide où le module élastique est supérieur au module visqueux alors, qu'à faible fréquence on observe l'écoulement terminal des chaînes avec un module élastique inférieur au module visqueux. A faible fréquence, le module élastique évolue selon une pente de deux avec la fréquence et le module visqueux selon une pente de un. Le passage d'un état solide à liquide correspond à la relaxation des contraintes mécaniques par le réseau et est lié au temps de relaxation des chaînes (τ). On définit le temps de relaxation comme étant : $\tau = 1/\omega$ avec $\omega = 2\pi f$ où ω correspond à la pulsation.

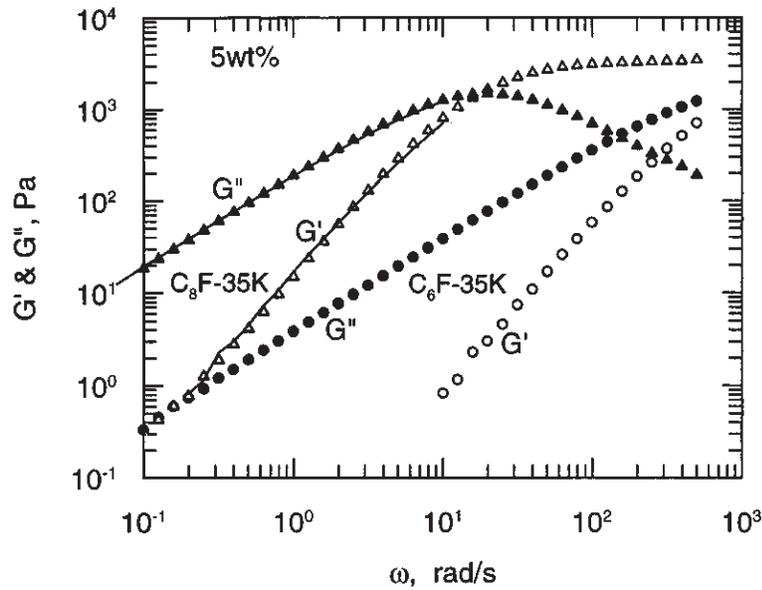


Figure 1.8. Dépendance en fréquence des modules élastiques (G') et visqueux (G'') pour un POE modifié hydrophobiquement par des chaînes fluoro-alkyles de tailles différentes à $C=5\text{wt}\%$. Le système avec les chaînes C_8F présente la signature rhéologique d'un liquide viscoélastique alors que le système présentant les chaînes C_6F se comporte comme un liquide visqueux¹⁹.

Les propriétés mécaniques des réseaux dépendent à la fois du nombre et du temps de vie des ponts. Les ponts sont à l'origine de l'élasticité du réseau quantifiée par le module élastique au plateau (G_e). A des concentrations supérieures à la concentration de percolation, l'augmentation de la concentration augmente la fraction de chaînes intégrées dans le réseau ce qui conduit à une diminution de son nombre de défauts (Figure 1.9)⁴¹ et à une augmentation du module élastique G_e ^{14-15, 25, 41-43}. A forte concentration, les défauts deviennent négligeables et le module élastique G_e tend vers la valeur attendue dans le cas d'un réseau caoutchoutique idéal⁴⁴ ; c'est-à-dire où tous les liens sont élastiquement actifs :

$$G_e \approx \nu kT \tag{1.3}$$

avec ν le nombre total de chaînes et k la constante de Boltzman. Le temps de vie des ponts est régi par le temps de résidence du bloc hydrophobe au cœur des micelles et il est directement déterminé par la relaxation du module élastique.

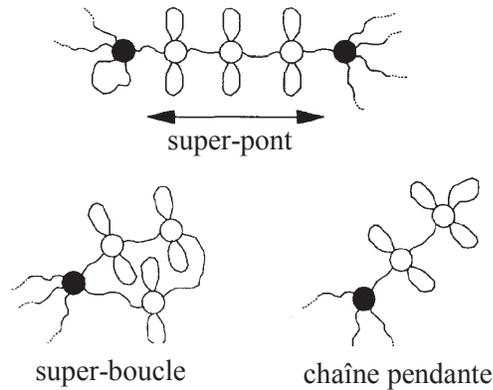


Figure 1.9. Représentation schématique de défauts rencontrés dans les réseaux de triblocs ⁴¹.

Lorsque le temps de relaxation des chaînes (τ) déterminé expérimentalement est compatible avec l'échelle de la mesure on parle de réseau présentant une dynamique d'échange ^{10, 14-15, 19, 21-25, 37-39, 41-43, 45-55}. Cependant, les copolymères diblocs et triblocs forment très souvent des assemblages présentant une dynamique d'échange très lente, voire inexistante et on qualifie de « gelés » de tels assemblages.

I.3. Cas des auto-assemblages gelés de copolymères diblocs et triblocs

Les modèles associatifs présentés dans la partie précédente n'ont été observés que pour des copolymères à blocs formant des micelles à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire présentant une dynamique d'échange. La majorité des copolymères à blocs ne sont pas capables de générer des micelles présentant une dynamique d'échange dans l'eau ⁵⁶. Ceci signifie que les micelles ne sont pas à l'équilibre thermodynamique (Figure 1.10).

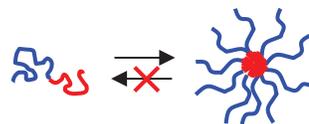


Figure 1.10. Schéma représentatif du comportement des micelles gelées : absence d'une dynamique d'échange de chaînes de polymère entre les micelles.

La micellisation et la structure finale de tels systèmes (taille et nombre d'agrégation) ne sont pas régies par la thermodynamique mais sont cinétiquement contrôlées. Par exemple, l'auto-association des chaînes peut s'effectuer selon un processus basé sur la nucléation/croissance de germes ^{57, 58} et non pas par un mécanisme d'insertion/expulsion d'unimères comme observé pour les micelles présentant une dynamique d'échange ^{57, 59-63}.

Des germes se créent, au-dessus d'une concentration critique puis croissent par fusion des plus petits dans les plus grands jusqu'à former des micelles stables mais incapables de se restructurer lors de changement de leur environnement. Par conséquent, leur structure n'est reproductible que si un même chemin de préparation est strictement respecté⁶⁴⁻⁶⁶. L'absence d'échange dynamique de chaînes au sein des micelles est caractérisée expérimentalement pour des triblocs BAB par :

- à faible concentration, une concentration micellaire critique trop basse pour être mesurée voire inexistante^{13, 67-69},
- au point de percolation, la divergence de la viscosité des solutions^{70, 71},
- au-dessus de la concentration de percolation, le comportement d'un solide mesuré par rhéologie et la présence d'un réseau non-ergodique mesuré par diffusion dynamique de la lumière car les chaînes ne sont pas capables de relaxer (le temps de résidence d'une chaîne dans le cœur des micelles est trop long). Le module élastique reste alors plus élevé que le module visqueux sur toute la gamme de fréquence et le mode lent ne relaxe pas^{48, 55, 69-78}.

D'un point de vue applicatif, l'utilisation des copolymères amphiphiles à blocs permet une stabilisation stérique des émulsions grâce à leur forte masse molaire¹. De plus, lorsqu'elles présentent une dynamique d'échange de chaînes, les micelles de copolymères amphiphiles confèrent aux solutions des propriétés physico-chimiques, viscosifiantes et mécaniques intéressantes que l'on peut moduler, de manière plus versatile, par modification de leur environnement ou de la chimie du polymère. Cependant, malgré l'attractivité de ces systèmes, les applications industrielles restent limitées car leur structuration reste dans la majorité des cas pas toujours reproductible et difficilement modulable.

I.4. Paramètres régissant la dynamique d'échange des chaînes

L'enjeu est de pouvoir contrôler la dynamique d'échange des chaînes de copolymères à blocs. Pour s'échapper des micelles, le bloc hydrophobe (B) doit d'abord diffuser à travers le cœur des micelles (1), puis créer une interface avec le solvant en se rétractant à l'interface cœur/couronne (2) et enfin traverser la couronne hydrophile solvatée (3)^{3, 56, 79} (Figure 1.11). Une fois la chaîne de polymère expulsée des micelles, elle diffuse à travers le solvant (4) avant de se réinsérer dans une nouvelle micelle. A l'interface cœur/couronne, les N_B segments du bloc hydrophobe collapsent sur eux-mêmes de manière à minimiser les contacts avec le solvant et la couronne hydrophile.

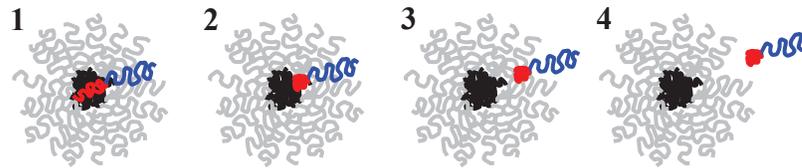


Figure 1.11. Mécanisme d'expulsion d'une chaîne de polymère du cœur des micelles : 1) reptation du bloc hydrophobe dans le cœur des micelles, 2) création d'une interface entre le bloc hydrophobe et le solvant par rétractation du bloc hydrophobe à l'interface cœur/couronne, 3) diffusion de la chaîne de polymère à travers la couronne hydrophile jusqu'à 4) leur libération totale des micelles ⁵⁶.

Ainsi, l'extraction du bloc hydrophobe peut être limitée soit par sa mobilité (étape 1) s'il est trop visqueux ou vitreux, soit par sa sortie (étape 2). Dans le cas où le processus est régi par l'étape 2, Halperin a montré que l'énergie nécessaire pour créer cette interface était proportionnelle à la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant ($\gamma_{B/\text{solvant}}$) et à la surface du bloc hydrophobe collapsé (N_B) :

$$E \propto \gamma_{B/\text{solvant}} \cdot N_B^{2/3} \quad (1.2)$$

Dans cette équation, la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le bloc hydrophile est négligée car la couronne est supposée totalement solvatée. Ceci revient alors à ne considérer que la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant. Le coefficient 2/3 a été récemment remis en cause par Choi et al. ^{62-63, 80}. Il a montré que le bloc hydrophobe collapsé peut ne pas être totalement déshydraté dans le solvant mais gonflé par ce dernier. L'énergie serait alors proportionnelle à $\gamma_{B/\text{solvant}} \cdot N_B$.

Plus la taille et la solvophobie du bloc hydrophobe sont importantes, plus le bloc hydrophobe doit franchir une barrière énergétique élevée pour s'extraire du cœur des micelles. La mobilité et la cinétique d'échange des chaînes sont alors fortement ralenties et c'est la raison pour laquelle la majorité des micelles de copolymères à blocs amphiphiles sont cinétiquement gelées en milieu aqueux. Ainsi, pour générer des échanges dynamiques d'unimères entre les micelles, il faut diminuer soit la taille du bloc hydrophobe soit la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant. Pour ce faire, deux possibilités s'offrent à nous : soit, en modifiant la formulation des micelles, soit en changeant la chimie du bloc hydrophobe. Nous allons présenter les deux façons de procéder et discuter les effets de chaque paramètre sur la dynamique d'échange de chaînes entre les micelles. Toutefois, avant

d'aborder les moyens pour induire une dynamique d'échange nous allons voir comment il est possible de mesurer expérimentalement ces échanges.

II. Techniques expérimentales permettant de mesurer la dynamique d'échange

Dans cette partie, nous allons voir les moyens expérimentaux qui permettent de sonder la cinétique d'échange des chaînes. Les techniques expérimentales présentées ci-après nécessitent l'utilisation de systèmes micellaires formés à l'équilibre thermodynamique dont le temps d'échange des chaînes est comparable aux résolutions temporelles des techniques employées. Si aucun échange n'est mesuré avec ces techniques, c'est que les systèmes présentent une dynamique d'échange au moins plus lente que les limites temporelles des techniques utilisées.

II.1. Méthode indirecte

Cette méthode consiste à mesurer le temps de restructuration des micelles après les avoir perturbées brusquement par modification rapide des conditions environnementales (ajout d'un co-solvant^{57, 81-83}, modification de la température^{82, 84-89} ou de la pression). Différentes techniques expérimentales permettent de sonder cette restructuration : la diffusion de rayonnement résolue en temps (TR) (lumière^{83, 85-88}, neutrons, rayon-X⁵⁷, la TR-RMN⁸¹ ou bien encore la TR-fluorescence^{84, 89}).

Cependant, notons que la technique expérimentale impliquant la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS : small angle neutron scattering) est à employer avec précaution. En effet, même si D₂O et H₂O possèdent des propriétés physico-chimiques très proches en terme de tension interfaciale, indice de réfraction et constante diélectrique, l'énergie des liaisons hydrogène est environ 20% plus élevée pour D₂O⁹⁰. A cause de cela, certains systèmes ne se comportent pas de la même façon dans H₂O et dans D₂O⁹¹.

II.2. Méthode directe

La méthode directe vise à mesurer la cinétique d'échange des chaînes de polymère entre les micelles formées à l'état stationnaire. Pour cela, deux possibilités s'offrent à nous. La première consiste à mesurer le temps de mélange de micelles marquées, par TR-SANS^{59, 61, 68, 87, 92-94} ou par TR-fluorescence^{84, 95-97}.

Pour la technique expérimentale par TR-SANS, on joue sur le contraste entre le proton et son isotope, le deutérium. La première population de micelles est constituée de chaînes de polymères hydrogénées tandis que la seconde population se compose de chaînes deutérées. Lorsque les deux populations sont mélangées ensemble dans un mélange H₂O/D₂O judicieusement choisi, le contraste diminue au fur et à mesure que les chaînes hydrogénées et deutérées se mélangent.

La TR-fluorescence implique également la synthèse de deux types de copolymères à blocs dont l'extrémité du bloc hydrophobe est porteuse d'un groupement chromophore. La première population de micelles contient un groupement accepteur d'électrons et la seconde possède un groupement donneur. Le caractère luminescent des chromophores se révèle lorsqu'un donneur et un accepteur sont suffisamment proches donc lorsque les deux chromophores se retrouvent dans le cœur d'une même micelle après échange.

Cependant, ces deux méthodes expérimentales engagent une chimie lourde et coûteuse. De plus, la modification de la chimie du bloc hydrophobe peut engendrer une modification du caractère hydrophobe des chaînes de polymères. Le processus d'extraction/insertion du bloc hydrophobe du cœur des micelles pourrait alors être perturbé.

Une autre possibilité nécessite la synthèse d'un copolymère tribloc de type BAB. A forte concentration, un réseau tridimensionnel est formé comme vu dans la partie I.2, et il suffit de mesurer directement le temps de relaxation des chaînes par rhéologie. Même si cette technique expérimentale est limitée par la fenêtre d'observation, cette méthode de mesure de la cinétique d'échange des unimères semble facile à mettre en œuvre et ne perturbe pas le caractère hydrophobe des copolymères.

III. Moyens pour générer des échanges dynamiques

III.1. Effet de la formulation

Pour les systèmes présentant une dynamique d'échange, la température, la force ionique, le pH, l'ajout d'un tensioactif moléculaire ou d'un co-solvant et le changement de la nature du solvant ont une forte influence sur la modulation des caractéristiques physico-chimiques des micelles (taille, interactions, morphologie) et sur la cinétique des échanges^{1, 7, 8-11}. Nous allons voir comment ces paramètres peuvent impacter la dynamique d'échange dans le cas de systèmes gelés.

III.1.1. Modification de la température

Nous rappelons que la dynamique d'échange peut être contrôlée par la mobilité du bloc hydrophobe (étape 1 du mécanisme d'extraction des blocs hydrophobes du cœur des micelles, voir Figure 1.11) ou par la barrière d'énergie (étape 2). La température peut donc avoir deux influences sur la dynamique d'échange. Pour les systèmes vitreux, l'influence de la température sur la cinétique d'échange est liée à la température de transition vitreuse (T_g) du bloc hydrophobe, donc à l'étape 1. Pour les systèmes qui ne sont pas vitreux, la dynamique d'échange est contrôlée par l'étape 2. Il n'est donc pas étonnant que les micelles soient gelées en-dessous de la T_g du bloc hydrophobe dans le cas d'un système vitreux. L'augmentation de la température peut permettre de passer d'un état vitreux à souple et dans certains cas rendre les échanges possibles. Cependant, cette observation n'est pas généralisable puisque dans le cas de copolymères à base de PS, Hurtrez et Tstitsilianis n'ont observé aucune dynamique d'échange à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse du PS^{76, 84}. Dans ces cas-ci, c'est l'étape 2 qui devient limitant.

Lorsque la dynamique d'échange est uniquement limitée par l'étape 2, le temps d'échange des chaînes (τ) est relié à la température par une loi d'Arrhenius : $\tau \propto \exp(-E_a/RT)$ avec R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation. Donc, la température peut être un moyen pour accélérer les échanges mais la plupart du temps l'activation Arrhénienne n'est pas suffisante pour accélérer la cinétique d'échange des chaînes mis à part quand la taille du bloc hydrophobe est fortement diminuée, comme observée par Stam⁸², Wang⁸⁹ et Hietala³⁵ pour des systèmes à base de PS.

Pour repousser les limites de la gamme de température sondée en milieu aqueux, les liquides ioniques peuvent être considérés comme une alternative. Comme leur nom l'indique, ce sont des sels qui se présentent à l'état liquide à la température d'utilisation. Ils présentent l'avantage d'être thermiquement stables. En raison de leur stabilité thermique, ils permettent de travailler à des températures très élevées ($T \sim 180^\circ\text{C}$). Cependant, l'activation Arrhénienne n'est pas toujours suffisante dans la plupart des cas, notamment pour les blocs PS, pour accélérer la cinétique d'échange des chaînes^{73-74, 85-87, 98} excepté pour de petits blocs hydrophobes^{48, 85}.

Nous retiendrons que la température de transition vitreuse n'est pas un paramètre suffisamment pertinent pour expliquer l'absence d'échanges dynamiques de chaînes entre les micelles puisque dans le cas des copolymères à blocs à base de PnBA, les micelles formées en milieu aqueux sont gelées malgré une température de transition vitreuse inférieure à

l'ambiante ($T_g = -55^\circ\text{C}$)^{13, 67-68, 99}. Néanmoins, il est nécessaire qu'elle soit inférieure à la température de travail pour ne pas gêner la reptation du bloc hydrophobe au sein du cœur des micelles (étape 1).

III.1.2. Modification du pH et de la force ionique

Pour les micelles de copolyélectrolytes (copolymères présentant au moins un bloc composé d'unités acides ou basiques faibles) formées à l'équilibre thermodynamique, la modification de la force ionique et du pH permet de moduler la concentration micellaire critique, le nombre d'agrégation des micelles et les interactions électrostatiques de la couronne hydrophile¹⁰⁰. Une dynamique d'échange a été mesurée par Rager et Bossard dans le cas d'un système PMMA-*b*-PAA lorsque le PMMA contenait seulement une vingtaine d'unités monomères^{54, 95}. La cinétique d'échange des unimères entre les micelles a été modulée par le pH et la force ionique du bloc hydrophile de PAA.

Cependant, lorsque les micelles sont cinétiquement gelées, leur nombre d'agrégation est généralement insensible à la variation du pH et de la force ionique aussi bien pour des blocs hydrophobes (PS, PnBA, PMMA) longs^{36, 67-68, 81, 99, 101} que courts^{68, 70, 72, 76, 101}. On observe juste une modification de l'étirement de la couronne. La cinétique d'échange des unimères reste imperceptible^{36, 70, 72, 76}.

III.1.3. Ajout d'un tensioactif moléculaire

La littérature explique que l'ajout des tensioactifs moléculaires permet de diminuer la tension interfaciale entre le cœur hydrophobe et l'eau. Dans le cas d'un PnBA-*b*-PAA, Jacquin et al.¹⁰¹ ont montré que la tension de surface du PnBA vis-à-vis de l'eau était diminuée de 20 à 8 mN/m en présence de C₁₂E₆ et de C₆E₄ et jusqu'à 5 mN/m en présence de SDS. Cependant, nous pensons que leur véritable action consiste à aider l'extraction du bloc hydrophobe du cœur des micelles en entourant ce dernier. Grâce à leur petite taille, les tensioactifs s'insèrent facilement à l'interface cœur-couronne des micelles pour former des micelles mixtes^{7, 102-103, 104}. C'est pourquoi ils ont été utilisés dans la littérature pour essayer de transformer les systèmes gelés en systèmes présentant des échanges dynamiques.

Dans la majorité des systèmes gelés, l'incorporation de tensioactif n'a pas d'effet significatif sur la dynamique d'échange des chaînes^{101, 105-109, 110, 111, 112}. Les tensioactifs moléculaires se placent à l'interface cœur-couronne des micelles de copolymères à blocs

augmentant dans un premier temps la taille des micelles. Cette incorporation vient perturber la structure des micelles car elle implique à la fois un encombrement stérique de la couronne et/ou des interactions électrostatiques (cas des surfactants ioniques) supplémentaires et une augmentation de l'étirement des chaînes hydrophobes au sein du cœur. Par conséquent, les micelles finissent par se fragmenter de manière à réduire la perte énergétique engendrée par l'ajout du surfactant. Cette fragmentation se traduit par la formation de micelles polydisperses de plus petites tailles au fur et à mesure que la concentration en tensioactif moléculaire augmente. Cette désintégration des micelles peut être totale^{101, 105, 106, 108, 109, 111, 112} ou partielle^{110, 111} selon la taille et la nature chimique du bloc hydrophobe du copolymère et la nature du tensioactif moléculaire. Ainsi, il semblerait que l'ajout d'un surfactant déplace l'équilibre chaînes libres-micelles vers les chaînes libres sans que les micelles passent par un état intermédiaire d'échanges dynamiques. Seuls Stam et al. ont réussi à former des micelles mixtes avec une dynamique d'échange modulable par le taux d'incorporation du SDS dans les micelles de PS-*b*-PMA⁸².

III.1.4. Ajout d'un co-solvant

Les solvants organiques tels que le THF, le DMF, le méthanol ou bien encore le dioxane présentent une tension de surface très faible comparée à celle de l'eau et sont miscibles aux milieux aqueux. De ce fait, l'addition progressive de tels solvants organiques à l'eau permet de moduler la tension de surface du mélange de solvant. En effet, Séo et al. ont montré que l'incorporation de 30% de THF au milieu aqueux diminuait la tension de surface du milieu de 72.8 à 35mN/m.

La diminution de la tension superficielle du solvant γ_{solvant} implique de ce fait une diminution de la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant, $\gamma_{\text{B/solvant}}$, comme rapporté dans le Tableau 1.1 pour trois blocs hydrophobes en fonction de la quantité en co-solvant ajoutée au milieu aqueux^{59, 113-115} :

Tableau 1.1. Tension interfaciale entre différents blocs hydrophobes et des mélanges eau/co-solvant.

nature du bloc B	co-solvant	% co-solvant	$\gamma_{B/solvant}$ (mN/m)
polystyrène	THF	0	36
		40	10
polybutadiène	THF	0	50
		30	20
		50	6
		100	5
poly(éthylène-co-propylène)	DMF	0	46
		30	20
		50	14
		100	8

Les micelles présentent une dynamique d'échange lorsqu'elles sont préparées dans un mélange eau/co-solvant. Dans ce cas, la cinétique d'échange des chaînes^{59-61, 79, 81-82, 93, 96, 113-114, 116-117}, la concentration micellaire critique et le nombre d'agrégation^{59, 113-114, 116} des micelles sont fonction de la quantité de co-solvant ajoutée. En effet, l'augmentation de la quantité de co-solvant dans le milieu aqueux conduit à une augmentation de la qualité thermodynamique du solvant. Par conséquent, l'hydratation du cœur des micelles augmente (ex : cœur de PB hydraté à 38% en présence de 30/70 % v/v de THF/eau¹¹³) entraînant une accélération de la cinétique d'échange, une augmentation de la concentration micellaire critique et une diminution du nombre d'agrégation jusqu'à la dissolution totale des micelles aux forts taux de co-solvant.

Cependant, lorsque les micelles sont préalablement formées en milieu aqueux, l'ajout d'un co-solvant n'a aucun effet sur la dynamique d'échange. Les micelles restent gelées^{77, 97}. Rager et al.⁹⁷ ont observé la désintégration totale des micelles de PMMA-*b*-PAA lors de l'addition de 30-50% de méthanol ou de 20-40% de dioxane. Cependant, ce phénomène s'est produit sans pour autant mesurer d'échange de chaînes entre les micelles même dans les conditions proches de leur limite de désintégration.

Les micelles sont également toujours gelées lorsque l'eau est incorporée à un mélange polymère/co-solvant (bon solvant des deux blocs). Toutefois, leur morphologie peut être modulée en changeant la quantité d'eau⁶⁴⁻⁶⁶. Choucair⁶⁴ et Bhargava⁶⁵ ont montré que ce procédé de micellisation conduisait à un changement réversible de la morphologie des micelles. Cependant, la réversibilité de ces structures n'est régie que par la minimisation de l'énergie libre des micelles, ce qui signifie que les micelles sont obtenues dans un état proche de l'équilibre thermodynamique mais restent gelées à l'état stationnaire (pas d'échanges

dynamiques d'unimères). De la même façon, ces morphologies sont également modifiables lorsque la température, le pH, la force ionique... varient, toujours en présence d'un co-solvant.

III.1.5. Influence de la tension de surface du solvant

Comme nous l'avons vu précédemment les solvants organiques présentent une tension de surface plus faible que celle de l'eau. Lorsqu'ils sont mélangés au milieu aqueux ils en améliorent la qualité thermodynamique mais leur influence sur la dynamique d'échange des chaînes entre les micelles dépend fortement du chemin de préparation. Par contre, si maintenant on considère la seule présence d'un solvant organique, la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant est fortement diminuée (ex : $\gamma_{\text{PS/hexadécane}}=2.1\text{mN/m}$) et les micelles présentent des échanges dynamiques. Notons que les chaînes de polymère ne sont plus associées quand la tension interfaciale diminue trop.

La littérature rapporte la présence d'une dynamique d'échange rapide d'unimères entre les micelles de copolymères à blocs possédant des blocs hydrophobes : PS, PEP, PI et PMMA ^{31, 62, 63, 92-93, 94, 95, 117-122}. La cinétique d'échange des chaînes et le nombre d'agrégation des micelles sont modulables par variation de la température, de la taille du bloc hydrophobe et de la qualité du solvant organique (solvatation du cœur). Cependant, malgré ces observations positives les solvants organiques ne sont pas des milieux très attractifs en termes d'application en raison de leur toxicité et de leur faible température d'ébullition.

III.2. Influence de la chimie du bloc hydrophobe

Nous venons de voir qu'il est possible d'induire une dynamique d'échange dans le cas des systèmes gelés par modulation de la formulation des micelles. Cependant, leurs caractéristiques restent fortement dépendantes du chemin de préparation dans la majorité des cas. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'impact de la chimie des copolymères à blocs sur l'équilibre micelles/unimères. Pour cela, nous considérons la théorie d'Halperin qui prédit que l'énergie nécessaire pour extraire le bloc hydrophobe du cœur des micelles est proportionnelle à la tension interfaciale du bloc hydrophobe vis-à-vis du solvant et à sa taille. Ainsi, l'influence de chaque paramètre sur la dynamique d'échange des chaînes sera détaillée. De plus, nous verrons comment moduler la valeur de la tension interfaciale par une approche chimique.

III.2.1. Diminution de la taille du bloc hydrophobe

La taille du bloc hydrophobe joue un rôle important sur la dynamique d'échange des chaînes. En effet, il a été montré que les micelles à base de POE, de PEG ou de HEUR modifié hydrophobiquement par des blocs PBO^{7, 11, 51, 104, 123-126}, des chaînes alkyles^{8-9, 14-15, 21-22, 25-26, 28-29, 41-43, 53, 123, 127} ou des chaînes fluoro-alkyles^{16, 19-20, 22-23, 46-47} présentent une cinétique d'échange de chaînes rapide quand les blocs hydrophobes sont courts. Lorsque la taille de ces derniers augmente, les échanges ralentissent fortement. Annable a montré que le temps de relaxation des chaînes alkyles augmentait exponentiellement en fonction du nombre de carbone⁴¹. De même, les micelles à base de PBO-*b*-POE^{11, 123, 125} présentent toujours une dynamique d'échange seulement lorsque le degré de polymérisation du bloc PBO est inférieur à une vingtaine de monomères.

Toutefois, même une très forte diminution de la taille du bloc hydrophobe ne conduit pas toujours à des échanges dynamiques. En effet, Jacquin et al. ont observé que les caractéristiques des micelles de *PnBA-b-PAA* dépendaient toujours du chemin de préparation avec seulement 23 unités *nBA*^{13, 68}. De même, aucune cinétique d'échange n'a été mesurée pour des micelles de *PS-b-POE* avec des blocs PS courts de 23 et 40 unités^{82, 89} et pour des réseaux à base de *PS-b-PANa-b-PS* avec $N_{PS}=23$ unités⁷⁶. En revanche, Miasnikova et al. ont très récemment montré qu'une forte diminution de la taille du bloc hydrophobe PS à seulement 8 unités permettait de générer des micelles avec des échanges dynamiques⁴⁹. Cette observation a également été confirmée par Hietala et al. avec des étoiles collantes de $(PAA_{54}-b-PS_6)_4$ ^{35, 69}. Pour des systèmes à base de *PMMA-b-PAA-b-PMMA* et de *PEA-b-POE*, Bossard et Piogé ont montré que les micelles possèdent des échanges dynamiques lorsque les blocs hydrophobes restent courts^{54, 128}. La diminution de la taille du bloc hydrophobe peut donc être une solution pour induire une dynamique d'échange. Cependant, si la tension interfaciale est beaucoup trop élevée, la seule diminution de la taille du bloc hydrophobe peut ne pas suffire à diminuer efficacement la barrière énergétique que doit franchir les blocs hydrophobes pour s'extraire du cœur des micelles.

III.2.2. Diminution du caractère hydrophobe du bloc hydrophobe

Compte-tenu des résultats précédents, l'autre façon d'abaisser la barrière énergétique est de diminuer la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant en modulant le caractère hydrophobe du bloc hydrophobe. Nous allons présenter par la suite deux façons de procéder : une première façon qui consistera à jouer sur le caractère stimuable du bloc

hydrophobe et une deuxième façon où le caractère hydrophobe du bloc hydrophobe permanent (pas modulable par des stimuli extérieurs) sera contrôlé par sa composition.

a) Caractère hydrophobe stimuable

Les copolymères à blocs bis-hydrophiles peuvent être de bons candidats pour diminuer le caractère hydrophobe. Ce sont des copolymères dont les deux parties antagonistes sont solubles dans l'eau. La micellisation des chaînes est induite par modification de la solubilité (hydratation) d'un des deux blocs lors de la modulation du stimuli extérieurs tels que la température^{88, 129-136}, le pH^{36, 38-39, 88, 129-130, 132-133, 137-142}, la force ionique^{83, 137}, l'irradiation UV^{129-131, 143}, ou l'utilisation d'oxydo-réducteurs¹³⁰.

Lorsque l'un des deux blocs atteint le point critique de solubilité, il précipite. Ce phénomène entraîne alors la formation de micelles composées d'un cœur hydrophobe regroupant les blocs non solubles et d'une couronne hydrophile formée par le deuxième bloc. Cette micellisation est dite réversible car le système est capable de passer rapidement d'un état agrégé à un état non-agrégé et vice-versa par simple modulation de la solubilité du bloc stimulé. La micellisation des copolymères bis-hydrophiles peut également être modulée en copolymérisant deux monomères stimulables au sein d'un même bloc ou en combinant deux blocs stimulables. Le premier cas permet de créer des micelles multi-réversibles^{45, 129-131, 143-144} tandis que le second cas induit la formation de micelles inversables (cœur A ↔ cœur B)^{83, 88, 129, 131-133, 137-142}.

L'effet de la température et du pH sur la micellisation des bis-hydrophiles a été largement étudié dans la littérature ces dernières années. Cependant, il est rapporté principalement l'aspect réversible de la transition unimères/micelles et très peu le caractère dynamique des échanges de chaînes entre les micelles. Les blocs thermosensibles les plus étudiés sont les PPO, les PNIPAM et les POEGMA, présentant une LCST (température inférieure critique de solubilité). Dans le cas du PPO^{7, 104, 124, 145-150}, il a été montré que les micelles formées au-dessus de la LCST du PPO présentent une dynamique d'échange rapide quelles que soient la concentration en polymère, la température et la taille du bloc hydrophobe grâce à la faible hydrophobie du cœur. Les micelles de POEGMA sont connues pour présenter une concentration micellaire critique élevée mais la dynamique d'échange des unimères n'a pas été quantifiée¹⁵¹. Enfin, les micelles à base de PNIPAM^{48, 129-130, 152-153} voient leur dynamique d'échange de chaînes fortement ralentir lorsque la concentration et la température augmentent à cause de la déshydratation progressive du cœur qui le rend vitreux. Dans ce cas,

le caractère peu hydrophobe du PNIPAM ne présente plus un avantage puisque les échanges sont compromis dès l'étape 1 du mécanisme d'extraction du bloc hydrophobe des micelles (Figure 1.11) à cause de la faible mobilité des blocs hydrophobes dans le cœur des micelles. Dans le cas des micelles pH-sensibles, Bossard et Stavrouli ont montré la formation de réseaux présentant une dynamique d'échange de chaînes dans le cas de triblocs polyampholites PAA-*b*-P2VP-*b*-PAA^{36,38}.

En résumé, les bis-hydrophiles permettent de passer facilement d'un état non associé à un état associé en jouant sur la solubilité d'un des blocs. Cependant, à l'état associé, la dynamique d'échange d'unimères entre les micelles n'a que très peu été étudiée et n'est pas toujours conservée.

b) Caractère hydrophobe permanent

Comme nous l'avons vu précédemment, les blocs hydrophobes présentant un caractère hydrophobe fort et permanent (ex : PS, PnBA) génèrent dans la majorité des cas des micelles gelées. Pour remédier à l'absence d'échanges dynamiques au sein des micelles, une diminution de la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant a été mise en œuvre en incorporant des unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe^{50,154-161}. Bendejacq et al. ont montré que l'incorporation d'unités AA, de manière statistique, dans le bloc PS permettait de diminuer à la fois l'incompatibilité entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe (χ) et la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et l'eau ($\gamma_{\text{hydrophobe/eau}}$). Ils ont également montré que la restructuration des micelles restait dépendante de la fraction d'unités hydrophiles incorporées dans le bloc hydrophobe^{154,156}. En effet, les micelles sont gelées quand le nombre d'unités hydrophiles incorporées dans le bloc hydrophobe est en quantité insuffisante. A l'inverse, lorsque la fraction est trop importante le système devient tellement hydrophile qu'il ne s'agrège plus. Tandis qu'une fraction intermédiaire d'unités hydrophiles ($\approx 50\text{mol}\%$) permet de générer des micelles dont les caractéristiques sont sensibles à des stimuli extérieurs. Lejeune¹⁶², Dutertre¹⁵⁹ et Borisova¹⁶⁰ ont mis en évidence la réversibilité de l'association des chaînes pour des diblocs contenant environ 50% d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe composé de PnBA ou de PS. Notons que très récemment, Borisova et al. ont mesuré une cinétique d'échange des chaînes dans des réseaux de P(S-*grad*-AA)-*b*-PAA-*b*-P(S-*grad*-AA) présentant une fraction molaire en AA de 52%⁵⁰.

IV. Choix du système et stratégie de l'étude de la dynamique d'échange des unimères

Rappelons qu'en milieu aqueux, la majorité des copolymères amphiphiles forme des micelles cinétiquement gelées (pas d'échange d'unimères) car l'énergie nécessaire pour extraire le bloc hydrophobe du cœur des micelles est trop élevée. Cette énergie est proportionnelle à la taille du bloc hydrophobe et à la tension interfaciale vis-à-vis du solvant. Pour induire une restructuration des micelles, la littérature a montré que l'incorporation d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe était une solution pour diminuer efficacement la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant. Dans le cas d'un dibloc composé de poly(acide acrylique) (PAA) pour le bloc hydrophile et de poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA) pour le bloc hydrophobe, Lejeune et al. ont mis en évidence que l'incorporation de 50% d'unités acide acrylique (AA) réparties de manière statistique dans un bloc P*n*BA, permettait de former, en milieu aqueux, des micelles de P(*n*BA_{0.5}-*stat*-AA_{0.5})₁₀₀-*b*-PAA₁₀₀ (DH50) réversiblement pH-sensible alors qu'elles sont incapables de se restructurer si l'on considère un bloc P*n*BA pur^{67-68, 99}.

Par diffusion de la lumière, Lejeune et al. ont montré que le rayon hydrodynamique apparent et le nombre d'agrégation apparent des micelles diminuait progressivement lors de l'augmentation du pH jusqu'à leur dissociation totale à un degré d'ionisation des unités AA (α) proche de $\alpha=0.8$ ¹⁶² (Figure 1.12). Puis, lorsque le pH a été diminué, les unimères se sont réassociés en micelles suivant une structure identique à l'aller et au retour qui est simplement contrôlée par le degré d'ionisation des unités AA comme prouvé par diffusion de la lumière et des neutrons aux petits angles (SANS)¹⁵⁸.

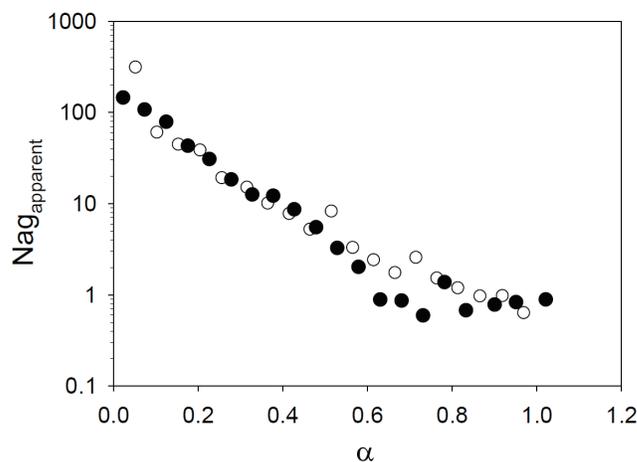


Figure 1.12. Variation du nombre d'agrégation apparent des micelles de DH50 en fonction du degré d'ionisation (α) à $C=5\text{g/L}$ et 0.1M NaCl , mesurée en augmentant (●) et en diminuant (○) α ¹⁶².

Tous ces résultats semblent aller dans le sens d'une dynamique d'échange des chaînes. Cependant, la réversibilité des caractéristiques structurales des micelles n'implique pas dans tous les cas une dynamique d'échange à l'état stationnaire. En effet, Choucair et al. ont montré la formation de micelles dont la morphologie peut être modifiée réversiblement en présence d'un stimulus extérieur⁶⁴ mais qui ne présentent aucun échange d'unimères à l'état stationnaire.

Le premier objectif de cette thèse est donc de mesurer de façon quantitative la dynamique d'échange dans des copolymères composés d'un bloc hydrophile PAA et de blocs hydrophobes $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$ afin d'établir si l'incorporation d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe peut induire une dynamique d'échange. L'étude du comportement rhéologique de copolymères triblocs BAB dont nous avons présenté le principe en II.2 nous a paru être une technique pertinente pour mener à bien cette étude. Ainsi, nous avons choisi de synthétiser un copolymère tribloc homologue en composition au DH50 mais de taille deux fois plus importante, le $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-P}(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$, nommé TH50.

Toujours en utilisant la rhéologie, nous souhaitons dans un second temps savoir s'il était possible de moduler la dynamique d'échange de tels polymères par le biais de stimuli extérieurs tels que le pH ou la force ionique de manière à concevoir des hydrogels fonctionnels.

Enfin, la structure des copolymères dibloc (DH50) et tribloc (TH50) a été étudiée par diffusion de lumière pour savoir si l'association de tels copolymères, qui sont des copolyélectrolytes, était en accord avec les résultats décrits dans la partie I.2 pour des polymères neutres.

Chapitre 2

MATERIELS ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est de décrire la synthèse du TH50 ainsi que les protocoles et les techniques expérimentales mis en œuvre dans cette thèse. Dans une première partie, nous présenterons la synthèse du TH50 par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Après purification du copolymère tribloc, les systèmes ont été étudiés par rhéologie, diffusion de la lumière et par titrage potentiométrique. Le principe de fonctionnement de chacune de ces techniques sera brièvement introduit, puis les méthodes d'analyse seront détaillées.

I. Matériels

I.1. Synthèse

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographie, l'incorporation de 50% d'unités hydrophiles acide acrylique (AA), de manière statistique, dans le bloc hydrophobe de poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA) permet de générer des micelles étoiles de poly(acrylate de *n*-butyle)_{0,5}-*stat*-acide acrylique_{0,5})₁₀₀-*b*-poly(acide acrylique)₁₀₀ (P(*n*BA_{0,5}-*stat*-AA_{0,5})₁₀₀-*b*-PAA₁₀₀, DH50) et pH-sensibles, en milieu aqueux. Compte tenu de ce résultat nous avons synthétisé un tribloc homologue en composition au dibloc mais de taille deux fois plus importante, dans le but d'étudier les propriétés physico-chimiques des hydrogels formés à forte concentration.

La synthèse du P(*n*BA_{0,5}-*stat*-AA_{0,5})₁₀₀-*b*-PAA₂₀₀-*b*-P(*n*BA_{0,5}-*stat*-AA_{0,5})₁₀₀ (TH50) a été réalisée par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) en adaptant le protocole expérimental mise en place par Lejeune et al. pour le dibloc¹⁵⁸. Cependant, avant de présenter la synthèse de ce copolyélectrolyte, nous allons faire un rapide rappel du principe de la polymérisation radicalaire contrôlée dans lequel nous nous intéresserons plus particulièrement à la polymérisation radicalaire par transfert d'atome.

I.1.1. Principe de la polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire conventionnelle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre contrairement à la polymérisation anionique qui demande de travailler en conditions drastiques (pas de traces d'eau, ni de dioxygène...). Néanmoins, l'atout de cette dernière est

son caractère vivant, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réactions de terminaison ni de transfert. Cela rend possible par conséquent un réamorçage des chaînes. L'objectif de la polymérisation radicalaire contrôlée ¹⁶³ est, donc, de combiner les avantages de ces deux méthodes de synthèse pour élaborer des polymères de composition et d'architectures contrôlées. Le principe est basé sur l'établissement d'un équilibre dynamique et rapide entre une espèce active (chaîne en croissance) et une espèce dormante, par ajout d'un agent de contrôle.

Il existe deux types de contrôle de la polymérisation radicalaire. Le premier, par une réaction de terminaison réversible, où l'agent de contrôle joue le rôle d'agent de terminaison réversible (Figure 2.1). Suivant l'agent de contrôle utilisé, les deux processus les plus développés sont la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).

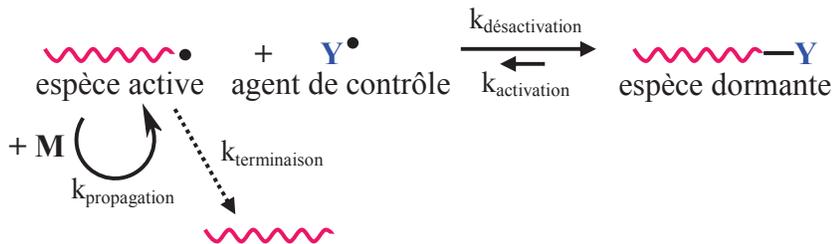


Figure 2.1. Equilibre mis en jeu lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible.

Le second type de contrôle est une réaction de transfert réversible, où l'agent de contrôle joue le rôle d'agent de transfert réversible (Figure 2.2). Les polymérisations radicalaires concernées sont les polymérisations par fragmentation-addition (RAFT, MADIX) et par transfert dégénératif (ITP).

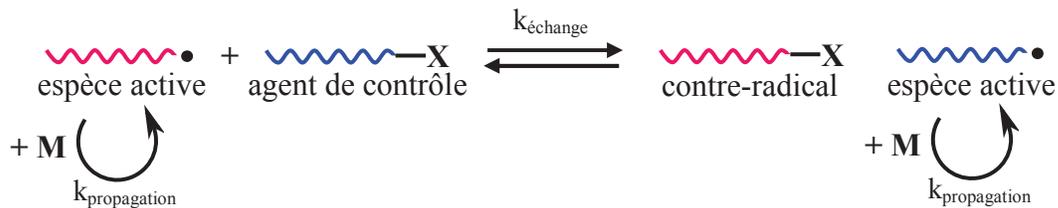


Figure 2.2. Equilibre mis en jeu lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible.

Pour minimiser les réactions de terminaison et de transfert, l'équilibre est fortement déplacé vers les espèces dormantes. De cette manière, la concentration en centres actifs (radicaux libres) dans le milieu réactionnel, $[P_n^\bullet]$, est maintenue faible et constante tout au long de la polymérisation. De plus, l'amorçage doit être rapide et quantitatif pour que toutes les chaînes naissent et croissent en même temps. Les chaînes de polymère sont alors de masses molaires moyenne en nombre prédéfinies (\bar{M}_n) et de distribution des masses molaires étroite ($I_p \sim 1.1$).

Expérimentalement, on vérifie l'aspect contrôlé de la polymérisation en suivant sa cinétique et l'évolution des masses molaires moyennes en nombre. Trois critères doivent être remplis :

- l'évolution du rapport entre la concentration initiale en monomère ($[M]_0$) et celle au cours du temps ($[M]_t$), représentée en échelle semi-logarithmique ($\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = f(t)$) en fonction du temps doit être linéaire (Figure 2.3 a)). Ceci signifie alors que la concentration en centres actifs est constante dans le temps et que les réactions de terminaison sont négligeables si toutes les chaînes ont été actives depuis le début de la polymérisation (Figure 2.3 a)),

- l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) en fonction du taux de conversion ($\rho = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0}$) doit être linéaire s'il n'y a pas de transfert (Figure 2.3 b)),

- la dispersité (M_w/M_n) doit diminuer et tendre vers l'unité avec le taux de conversion (Figure 2.3 b)).

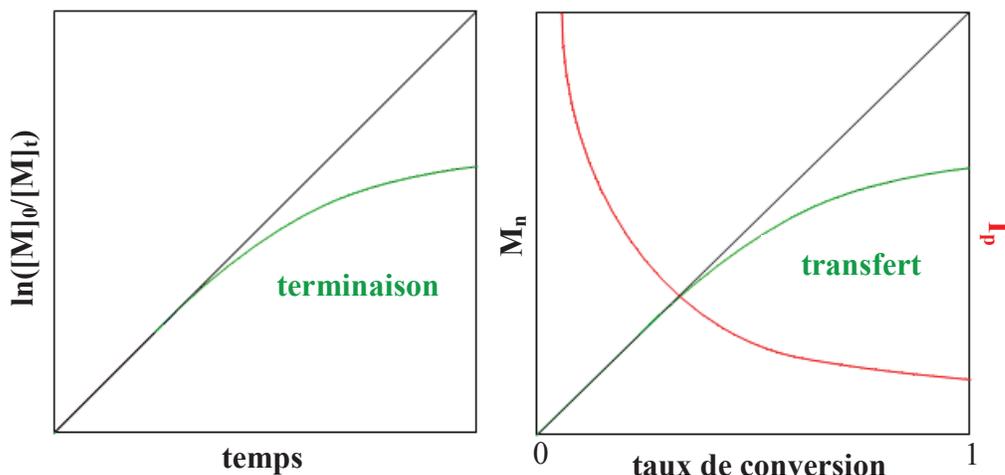


Figure 2.3. *a)* évolution du rapport entre la concentration initiale en monomère ($[M]_0$) et celle au cours du temps ($[M]_t$), représentée en échelle semi-logarithmique, en fonction du temps, *b)* évolution de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) et de la dispersité (M_w/M_n) en fonction du taux de conversion.

I.1.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome¹⁶⁴ implique un mécanisme de terminaison réversible entre l'espèce active et un métal de transition complexé ($\text{Cu}^I/\text{ligand}$). Ce dernier est capable de passer, rapidement et de manière réversible, du degré d'oxydation $\text{Cu}^I/\text{ligand}$ à celui de $\text{Cu}^{II}/\text{ligand}$ par échange (oxydation/réduction) d'un halogène X, avec l'espèce active. On a donc, croissance des chaînes et contrôle de la concentration en radicaux libres suivant le mécanisme (Figure 2.4) :

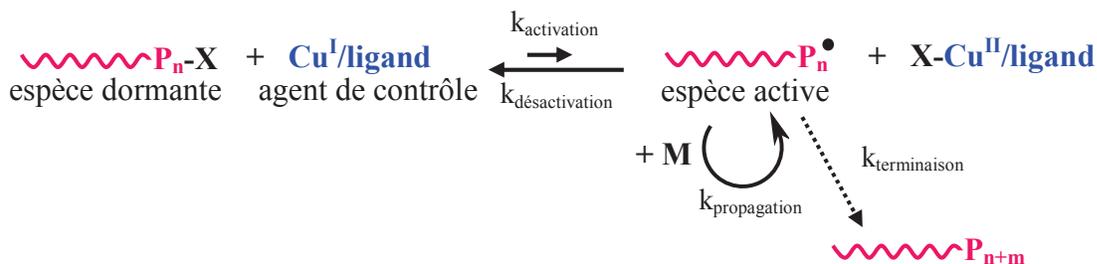


Figure 2.4. Mécanisme du processus de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).

I.1.3. Synthèse du $P(n\text{BA}_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-b-PAA}_{200}\text{-b-P}(n\text{BA}_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$

La synthèse du $P(n\text{BA}_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-b-PAA}_{200}\text{-b-P}(n\text{BA}_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$, ou autrement nommé TH50, a été réalisée en trois étapes en s'inspirant du protocole déjà établi pour le dibloc $P(n\text{BA}_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-b-PAA}_{100}$ ¹⁵⁸.

Dans un premier temps, la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle (*tBA*) a été effectuée à partir du 2,6-dibromoheptanedioate de diméthyle (DMDBHD)¹⁶⁵, un amorceur difonctionnel, pour donner le premier bloc (Figure 2.5 a). Ensuite, ce premier bloc a servi de macroamorceur pour la copolymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle (*tBA*) et de l'acrylate de *n*-butyle (*nBA*) (Figure 2.5 b). Notons, que chacun de ces blocs a été préparé, par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), en utilisant le système catalytique bromure de cuivre (I)/pentaméthyl-diéthylène-triamine (CuBr/PMDETA). Cette voie permet de contrôler parfaitement la structure chimique de chacun des blocs et de limiter les réactions de transfert en arrêtant la réaction à un faible taux de conversion.

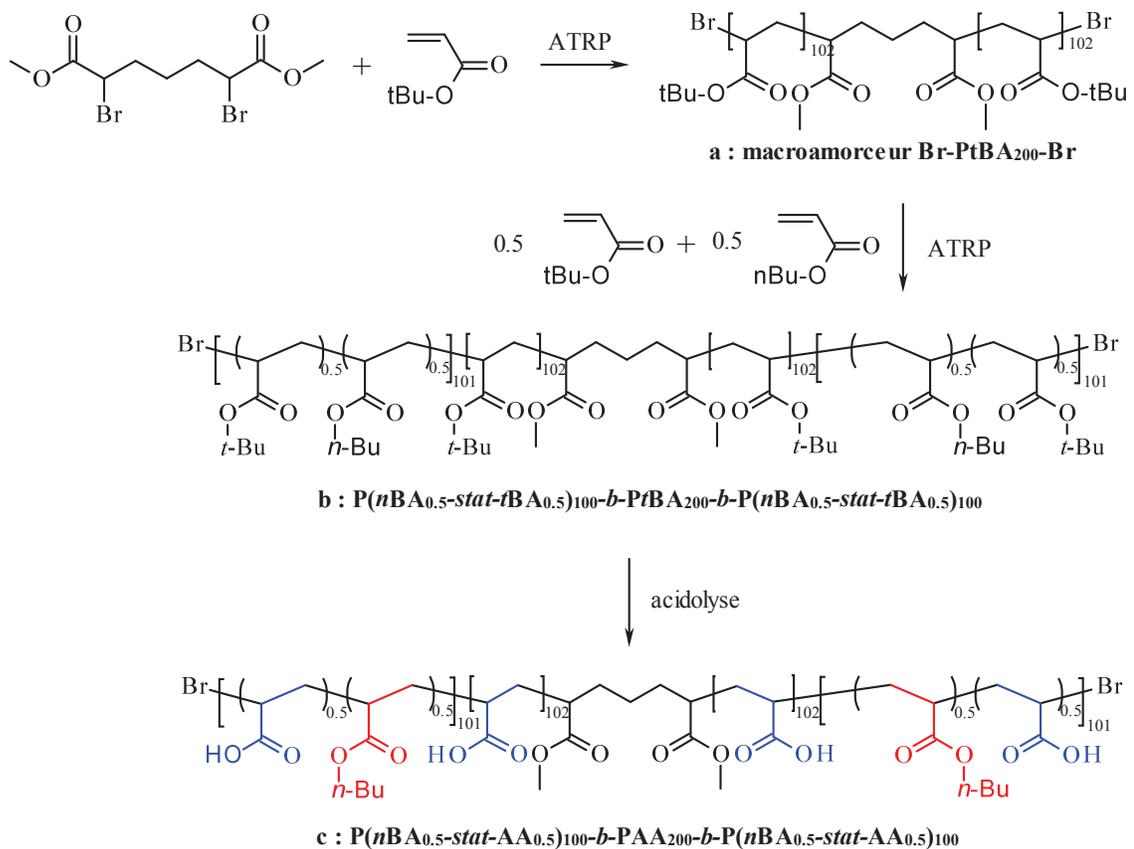


Figure 2.5. Schéma de la synthèse du P(*nBA*_{0.5}-stat-AA_{0.5})₁₀₀-b-PAA₂₀₀-b-P(*nBA*_{0.5}-stat-AA_{0.5})₁₀₀.

Enfin, les unités *tBA* ont été transformées en acide acrylique (AA) par acidolyse¹⁵⁸ de manière à rendre le copolymère à blocs amphiphile (Figure 2.5 c). L'acidolyse des unités *tBA* en AA a été montrée comme étant sélective et quantitative⁶⁷. Ajoutons que la polymérisation directe de l'acide acrylique n'est pas viable en ATRP car les fonctions acides carboxyliques complexent le Cu(I). C'est pourquoi nous procédons, d'abord, à la synthèse du tribloc avec le

*t*BA puis, à l'acidolyse de ce dernier. Le protocole expérimental de chaque étape de la synthèse du TH50 est détaillé dans la publication 1.

a) Synthèse du macroamorceur : le Br-PtBA₂₀₀-Br

La polymérisation radicalaire contrôlée (ATRP) du *t*BA a été amorcée par le 2,6-dibromoheptandioate de diméthyle et catalysée par le complexe de CuBr/PMDETA. Elle a été réalisée à 60°C dans l'acétone (*t*BA/acétone=200/50g/g). Les conditions expérimentales de la synthèse ont été les suivantes : [*t*BA]:[DMDBHD]:[CuBr]:[PMDETA]=400:1:1:1,05. 5% de CuBr₂ par rapport au CuBr ont également été ajoutés afin de déplacer l'équilibre dans le sens de l'espèce dormante et donc de diminuer la concentration en radicaux libres dès le début de la polymérisation. Pour conserver le caractère contrôlé de la polymérisation c'est-à-dire limiter les réactions de transferts et de terminaisons, la polymérisation a été arrêtée à un taux de conversion égal à 50%. Ceci explique le rapport initial [*t*BA]/[DMDBHD]=400 :1.

Le suivi cinétique de la polymérisation du *t*BA a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse (GC) et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (Figure 2.6). Nous pouvons voir que la polymérisation du *t*BA est contrôlée puisque $\ln([M]_0/[M]_t)$ évolue linéairement en fonction du temps ainsi que la masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) en fonction du taux de conversion. Les réactions de terminaison et de transfert sont donc négligeables. Toutefois, à $t=120\text{min}$, $\ln([M]_0/[M]_t)$ est plus bas que la valeur attendue alors que la masse molaire en nombre est proche de la valeur théorique (lignes continues). La faible valeur de $\ln([M]_0/[M]_t)$ laisse penser à un démarrage lent de la polymérisation causée probablement par la mise en température du mélange réactionnel.

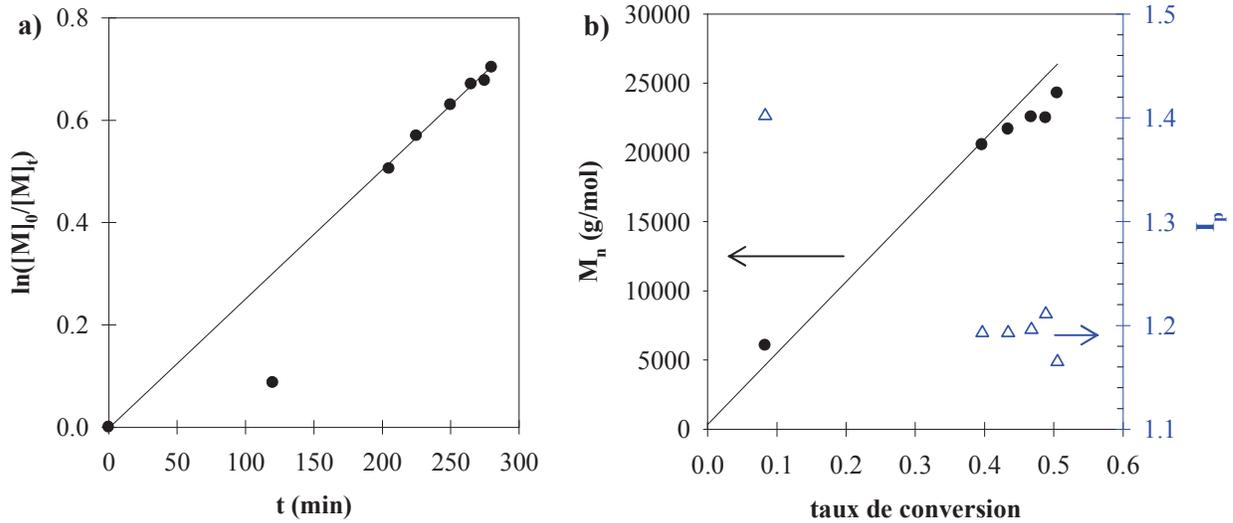


Figure 2.6. Suivi cinétique du Br-PtBA₂₀₀-Br : **a)** évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps (t) obtenue par GC. La ligne en continue est un guide pour l'œil. **b)** évolutions de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) et de la dispersité (M_w/M_n) en fonction du taux de conversion mesurées par SEC. La ligne en continue correspond aux valeurs théoriques.

Notons également que les masses molaires moyennes en nombre théoriques sont légèrement supérieures à celles obtenues par SEC. Ceci vient du fait que la SEC utilise un étalonnage avec des équivalents polystyrène (PS) donc que, pour un même volume d'éluion, le PS et le PtBA₂₀₀ ne possèdent pas exactement la même masse molaire. Nous choisirons de prendre les valeurs théoriques pour la détermination de la composition chimique du polymère.

On peut conclure que la polymérisation du *t*BA par ATRP est contrôlée jusqu'à 51%. Les chaînes de Br-PtBA-Br présentent un degré de polymérisation théorique de 204 ($\bar{M}_n = 2.6 \times 10^4$ g/mol) et possèdent une dispersité de 1.16.

b) Synthèse du P(*n*BA_{0.5}-*stat*-*t*BA_{0.5})₁₀₀-*b*-PtBA₂₀₀-*b*-P(*n*BA_{0.5}-*stat*-*t*BA_{0.5})₁₀₀

Le Br-PtBA₂₀₀-Br a été purifié suivant le protocole expérimental décrit dans la publication 1. Il a ensuite servi de macroamorceur à la copolymérisation du *n*BA et du *t*BA. Le P(*n*BA_{0.5}-*stat*-*t*BA_{0.5})₁₀₀-*b*-PtBA₂₀₀-*b*-P(*n*BA_{0.5}-*stat*-*t*BA_{0.5})₁₀₀ a donc été obtenu par réamorçage des chaînes de Br-PtBA₂₀₀-Br par le *t*BA et le *n*BA en présence du complexe métallique CuBr/PMDETA, dans l'acétone et à 60°C. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : $[nBA+tBA]:[Br-PtBA_{200}-Br]:[CuBr]:[PMDETA]=400:1:2:2,1$. Les proportions initiales de *t*BA et de *n*BA présentes dans le milieu réactionnel sont de 50% pour chaque

monomère. 5% molaire de CuBr_2 ont également été additionnés par rapport au CuBr et la synthèse est arrêtée à un taux de conversion de 50%.

La Figure 2.7 a) représente l'évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps et la Figure 2.7 b) montre l'évolution de \bar{M}_n et de M_w/M_n en fonction du taux de conversion. Tout d'abord nous remarquons que $\ln([M]_0/[M]_t)$ est linéaire au début de la synthèse, pour les deux monomères. Puis, la copolymérisation est accéléré entre 400 et 1000min puisqu'à $t > 1000\text{min}$ $\ln([M]_0/[M]_t)$ est nettement plus élevé que la valeur attendue (ligne pointillée). Cependant, nous n'avons pas de points intermédiaires pour noter le début de cette accélération. Cette tendance ne peut pas être expliquée par des réactions de terminaison car $\ln([M]_0/[M]_t)$ devrait diminuer. Par contre, elle indique une augmentation de la concentration en radicaux qui est probablement due à une diminution de la solubilité du complexe $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{PMDETA}$ dans le milieu réactionnel qui conduirait à une accélération de la polymérisation.

Malgré une cinétique imparfaite nous pouvons observer que les polymérisations du *t*BA et de *n*BA se font simultanément. En effet, la disparition du *t*BA et de celle *n*BA au cours du temps se font avec une vitesse quasi similaire ; ce qui signifie que la polymérisation est statistique. En effet, pour chacun des co-monomères, les points expérimentaux se superposent pratiquement. Ces résultats concordent bien avec ce qui était attendu car ces deux monomères présentent une structure très proche donc des rapports de réactivité a priori voisins.

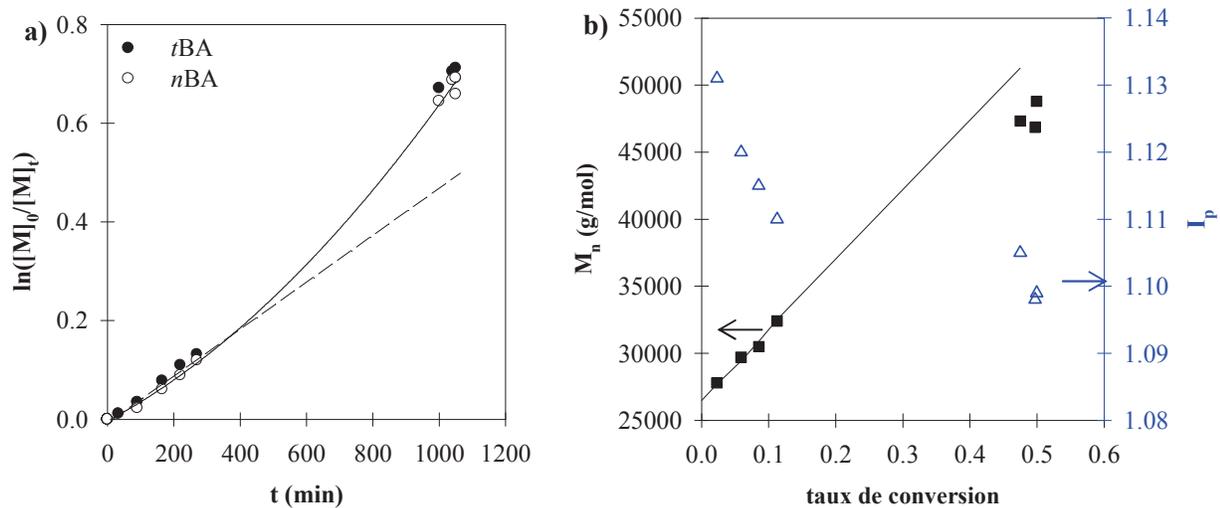


Figure 2.7. Suivi cinétique du tribloc $P(nBA_{0.5}\text{-stat-}tBA_{0.5})_{100}\text{-}b\text{-}PtBA_{200}\text{-}b\text{-}P(nBA_{0.5}\text{-stat-}tBA_{0.5})_{100}$: **a)** évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps (t) obtenue par GC. La ligne en continue est un guide pour l'œil. **b)** évolutions de la masse molaire moyenne en nombre (\bar{M}_n) et de la dispersité (M_w/M_n) en fonction du taux de conversion, mesurées par SEC. La ligne en continue correspond aux valeurs théoriques.

Nous pouvons également voir que la masse molaire moyenne en nombre évolue linéairement. Toutefois, notons qu'aux forts taux de conversion la valeur expérimentale (SEC) est légèrement inférieure à celle théorique. Nous attribuons de nouveau cet écart à l'étalonnage conventionnel de la SEC avec des étalons PS. Les réactions de transfert sont négligeables ici aussi. Enfin, la dispersité diminue au cours de la polymérisation pour atteindre une faible valeur de 1.1 à la fin de la réaction.

La superposition du chromatogramme du macroamorceur avec celui du polymère final (Figure 2.8) prouve l'efficacité du réamorçage des chaînes. En effet, le chromatogramme du tribloc est déplacé vers les plus grandes masses molaires sans présence de pic résiduel au niveau du macroamorceur. De plus, l'étroitesse du chromatogramme est en accord avec la faible valeur de la dispersité des chaînes.

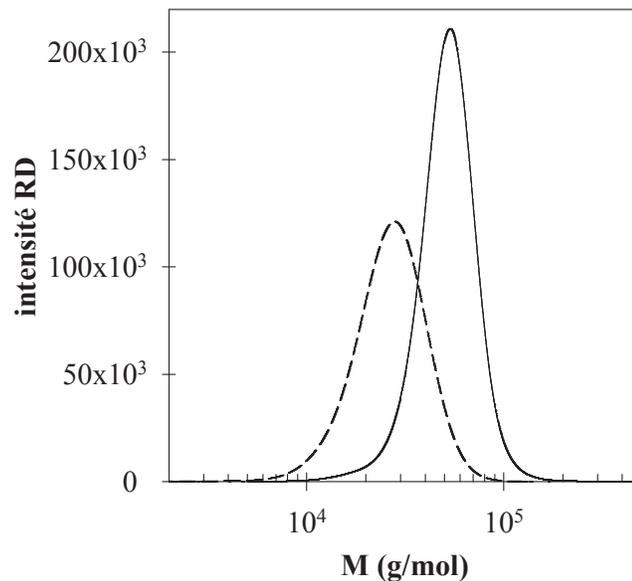


Figure 2.8. Superposition des chromatogrammes obtenus par SEC du macroamorceur $Br-PAA_{200}-Br$ (---) et du tribloc $P(nBA_{0.5}-stat-tBA_{0.5})_{100}-b-PtBA_{200}-b-P(nBA_{0.5}-stat-tBA_{0.5})_{100}$ (—).

Pour conclure, nous pouvons affirmer que la copolymérisation du *t*BA et du *n*BA par ATRP est statistique et semble contrôlée jusqu'à 50% de conversion malgré une évolution imparfaite du $\ln[M]_0/[M]_t$ avec le temps. La composition des chaînes a été déterminée par RMN 1H . Elles sont composées d'une part de 204 unités *t*BA pour le bloc hydrophile et d'autre part de 102 unités *t*BA et de 100 unités *n*BA pour les blocs hydrophobes. Cependant, les mesures ne sont pas suffisamment précises pour affirmer des degrés de polymérisation à quelques unités près. TH50 sera donc noté $P(nBA_{0.5}-stat-tBA_{0.5})_{100}-b-PtBA_{200}-b-P(nBA_{0.5}-stat-tBA_{0.5})_{100}$, ce qui répond à notre objectif à la barre d'erreur près.

c) Acidolyse du $P(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-P}(nBA_{0.5}\text{-stat-AA}_{0.5})_{100}$

La dernière étape consiste à transformer les unités *t*BA en acide acrylique (AA) de manière à rendre le copolymère tribloc amphiphile. Les deux méthodes les plus utilisées dans la littérature sont l'hydrolyse dans un mélange dioxane/HCl_{aqueux} à reflux¹⁶⁵ ou l'acidolyse par l'acide trifluoroacétique (TFA : CF₃-COOH) dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂), à température ambiante. Ces deux méthodes mènent à une transformation quantitative des unités *t*BA en AA, mais, seule la seconde est assez douce pour éviter d'affecter les unités *n*BA⁶⁷. C'est donc cette dernière méthode que nous avons utilisée.

La déprotection des unités *t*BA en AA est réalisée en 48h, à température ambiante et dans le dichlorométhane en présence de 5 équivalents d'acide trifluoroacétique par rapport aux unités *t*BA. L'absence des signaux caractéristiques du *t*BA à $\delta=28\text{ppm}$ (q, 3C du -C(CH₃)) et à $\delta=80,5\text{ppm}$ (s, 1C du -C(CH₃)) a été vérifié par RMN-¹³C, confirmant le caractère quantitatif de l'acidolyse. Autrement dit, toutes les unités *t*BA ont été transformées en AA.

I.2. Préparation des échantillons

Deux protocoles expérimentaux ont été utilisés pour la préparation des échantillons. La méthode directe a servi à l'étude des propriétés rhéologiques du TH50 tandis que la méthode indirecte a été employée pour l'étude structurale du DH50 et du TH50 et la formation in-situ des hydrogels. Chaque échantillon a été préparé indépendamment en considérant le degré d'ionisation (α) des unités acide acrylique :

$$\alpha = \frac{[AA^-]}{[AA]_{\text{tot}}} = \frac{[AA^-]}{[AA^-] + [AAH]} \quad (2.1)$$

où [AA⁻] correspond à la concentration en ions acrylates, [AAH] à celle des unités acide acrylique protonnées et [AA]_{tot} à la concentration totale en unités acide acrylique présentes dans le milieu. La concentration totale en acide acrylique s'écrit :

$$[AA]_{\text{tot}} = \frac{x_{AA} \cdot C}{x_{AA} \cdot M_{AA} + x_{nBA} \cdot M_{nBA}} \quad (2.2)$$

avec C la concentration massique en polymère, $x_{AA}=0.75$ et $x_{nBA}=0.25$ les fractions molaires de chaque monomère dans TH50 et $M_{AA}=72\text{g/mol}$ et $M_{nBA}=128\text{g/mol}$ leur masse molaire respective.

I.2.1. Méthode directe

La poudre de polymère est directement dissoute dans l'eau déminéralisée contenant la quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) nécessaire pour atteindre le degré d'ionisation requis des unités AA ($[AA^-]=[OH^-]$). Nous avons vérifié que toutes les unités acide acrylique pouvaient être ionisées par titrage potentiométrique. Pour plus de détails voir page 58. Les solutions sont homogénéisées par agitation pendant un jour puis dégazées pendant 3 à 5 minutes avant leur analyse. Cette procédure mène à la formation de systèmes homogènes et transparents sauf aux plus fortes concentrations et faibles degrés d'ionisation où les solutions deviennent des gels présentant une dynamique d'échange d'unimères très lente même en chauffant à 80°C . La gamme explorée est donc restreinte à fort degré d'ionisation des unités acide acrylique.

I.2.2. Méthode indirecte

Ce mode de préparation des échantillons a été utilisé à l'occasion de l'étude de la formation des hydrogels directement dans le rhéomètre. Elle permet de balayer une large gamme de concentrations, même aux faibles degrés d'ionisation, car les solutions sont initialement préparées dans un état où les chaînes ne sont pas associées, c'est-à-dire à $\alpha=1$. Ensuite, l'association des unimères est progressivement induite par ajout du D-glucono- δ -lactone (GDL) qui en s'hydrolysant libère des protons. Cette méthode permet donc de diminuer le pH de manière contrôlée. Le GDL semble être le meilleur candidat pour diminuer doucement le pH car HCl est un acide fort qui provoque la formation de solutions turbides. Ces dernières contiennent de gros flocons visibles à l'œil nu qui ne se re-dissolvent pas dans le temps. Nous pensons que c'est la brusque diminution locale du pH lors de l'ajout du HCl goutte à goutte qui serait à l'origine de ce problème. Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient de générer une quantité d'ions Na^+ un peu plus importante que celle libérée par la méthode directe car les unités AA sont initialement totalement ionisées par NaOH.

La dégradation du GDL a été étudiée à trois concentrations qui correspondent à la gamme que nous allons utiliser pour cette étude : 0.01, 0.1 et 1M à 20°C (Figure 2.9). Nous observons que la cinétique d'hydrolyse du GDL est indépendante de sa concentration et qu'elle est

complète au bout d'environ 10^4 s. Toutefois, elle peut être accélérée par le chauffage de 10^4 à 300s entre 20 et 70°C avec une énergie d'activation $E_a=58\text{kJ/mol}$ ¹⁶⁶. Le GDL présente un $\text{pK}_a=3.6$ à 20°C ¹⁶⁶ suffisamment bas pour considérer que toutes les unités AA seront neutralisées sur la gamme de degrés d'ionisation étudiée ici ($\text{pK}_a=5$ à $\alpha=0.1$).

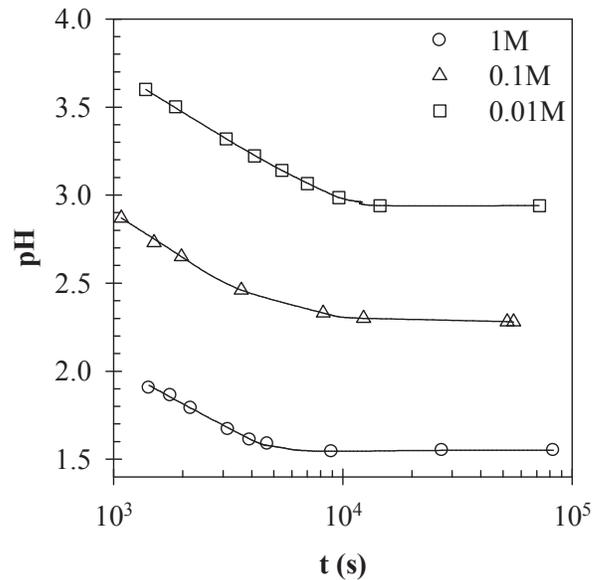


Figure 2.9. Evolution du pH en fonction du temps (t) pour des solutions de GDL à différentes concentrations et à 20°C . Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

Tout d'abord, la poudre de polymère est dissoute dans l'eau déminéralisée contenant la quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) nécessaire pour ioniser totalement les unités AA ($\alpha=1$). Pour une meilleure solubilisation de la poudre, seulement 70% de la quantité totale de NaOH est incorporée au début. Les solutions sont laissées pendant un jour sous agitation puis le reste de la quantité de NaOH est additionné. Les échantillons sont de nouveau homogénéisés, rapidement, par agitation. A $\alpha=1$, les solutions sont fluides quelle que soit la concentration en polymère car les chaînes ne sont pas associées. Puis, la quantité de GDL, requise pour diminuer progressivement le degré d'ionisation des unités AA est incorporée. Le degré d'ionisation final dépend de la concentration molaire de GDL et de la quantité totale en unités AA :

$$\alpha = 1 - \frac{[\text{GDL}]}{[\text{AA}]_{\text{tot}}} \quad (2.3)$$

Pour les études de la force ionique, la quantité de chlorure de sodium (NaCl) nécessaire est ajoutée aux solutions à $\alpha=1$ et avant incorporation du GDL. La concentration totale en Na^+ incorporée dans le milieu est égale à la somme de la quantité de NaOH ajoutée pour atteindre $\alpha=1$ et à la quantité de NaCl additionnée :

$$[\text{Na}^+] = \frac{x_{AA} \cdot C}{x_{AA} \cdot M_{AA} + x_{nBA} \cdot M_{nBA}} + [\text{NaCl}] \quad (2.4)$$

Aucune précaution particulière n'est requise pour la rhéologie. Pour les études en diffusion de la lumière, toutes les solutions doivent être préalablement filtrées de manière à éliminer les poussières et les impuretés éventuelles. Pour cela, des filtres présentant une taille de pore de $0.2\mu\text{m}$ sont utilisés. De plus, il est important de noter que la solution mère de GDL doit être incorporée rapidement aux systèmes après sa préparation pour éviter la formation d'agrégats de polymère visibles à l'œil nu. Le GDL s'hydrolyse dans le temps libérant des protons. Cependant, lorsque la concentration en protons libérés devient trop importante elle provoque une diminution brutale et locale du pH conduisant à la précipitation du polymère.

II. Méthodes

II.1. Rhéologie

La rhéologie est une technique expérimentale qui permet de sonder les caractéristiques physiques d'un matériau telles que la viscosité en régime permanent ou l'élasticité en régime dynamique. Nous allons voir comment ces grandeurs peuvent être mesurées puis nous présenterons les rhéomètres utilisées dans cette thèse.

II.1.1. Régime permanent

En régime permanent, on s'intéresse à la façon dont l'échantillon s'écoule. Pour cela, le matériau est soumis à un ensemble de forces qui le contraint à se déformer. L'intensité et la répartition des forces appliquées vont alors influencer son mouvement. Dans le cas d'un écoulement laminaire, le matériau peut être représenté comme une superposition de couches minces glissant les unes par rapport aux autres sans transfert de matière. Il en résulte alors une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force (F) s'exerçant sur une certaine surface (S) est appelée contrainte de cisaillement (σ) où $\sigma=F/S$. La variation de

contrainte de déplacement des couches du matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation (γ) dont la dérivée par rapport au temps est égale au gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$). On peut ainsi accéder à la viscosité (η) du fluide grâce à la relation de Newton :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.5)$$

où la viscosité est en Pa.s, la contrainte de cisaillement en Pa et le taux de cisaillement en s^{-1} . Les mesures en écoulement sont réalisées dans le régime stationnaire d'écoulement c'est-à-dire au moment où la viscosité devient indépendante du temps d'application de la contrainte.

II.1.2. Régime dynamique

En régime dynamique, on s'intéresse aux propriétés viscoélastiques du matériau sans le perturber. Pour ce faire, on applique une sollicitation sinusoïdale au matériau. Le matériau est donc soumis à une déformation sinusoïdale qui est fonction du temps ($\gamma(t)$) et qui s'écrit de la façon suivante :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

où ω est la pulsation en rad.s^{-1} et $\omega/2\pi$ la fréquence des oscillations. Dans le domaine de réponse linéaire, la contrainte résultante ($\sigma(t)$) est alors mesurée. C'est également une fonction sinusoïdale du temps de même fréquence mais avec un déphasage (δ) :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.7)$$

$$\text{ou autrement écrit : } \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta)$$

Le déphasage est caractéristique des propriétés viscoélastiques du matériau. Il est nul pour un solide élastique idéal, il vaut $\pi/2$ radians dans le cas d'un liquide visqueux newtonien et il est compris entre 0 et $\pi/2$ pour les matériaux viscoélastiques ; c'est-à-dire ceux qui présentent un comportement intermédiaire. Ainsi, le module élastique (G'), qui est en phase avec la sollicitation, et le module visqueux (G''), qui est en déphasage de δ avec la sollicitation, sont accessibles à partir de l'équation 2.7 :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \text{ et } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (2.8)$$

Les mesures en dynamique sont faites dans le domaine linéaire c'est-à-dire dans la gamme de sollicitation où les modules élastiques (G') et visqueux (G'') ne dépendent pas de la déformation. Pour le mesurer, un balayage en déformation a été réalisé à une fréquence de sollicitation donnée. La viscosité des liquides ($C < C_p$) a été mesurée en écoulement (régime permanent) alors que celle des hydrogels ($C > C_p$) a été mesurée en régime dynamique à partir du module élastique, G_e (voir page 67) et du temps de relaxation de chaînes, τ (voir page 65) via l'équation $\eta = G_e \times \tau$.

II.1.3. Rhéomètres utilisés

Quatre rhéomètres ont été utilisés : deux à contrainte imposée l'AR200 et le MCR301, un à déformation imposée l'ARES et un à vitesse imposée le Low Shear 40. Des géométries de différentes tailles ont été employées suivant la viscosité de l'échantillon. Leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2.1 :

Tableau 2.1. Rhéomètres et caractéristiques des géométries utilisés.

rhéomètre	type de géométrie	diamètre mm	angle °	gap mm
AR2000	cône-plan	20-40-60	4-1-0.58	×
MCR301	cône-plan	24	1	×
ARES	cône-plan	25	1	×
	plan-plan	25	×	0.2
Low shear	couette	13	×	×

Pour prévenir l'évaporation de l'eau, la géométrie a été recouverte d'huile silicone. La température a été contrôlée par un système de régulation à effet Peltier pour l'AR2000 et le MCR301 et par un bain thermostaté pour l'ARES. Notons que le Low Shear 40 a été utilisé pour la détermination de la viscosité des solutions en milieu très dilué.

II.2. Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est une technique expérimentale qui permet de caractériser :

- en statique, la structure des particules en terme de masse molaire, de nombre d'agrégation dans le cas de systèmes auto-associés (N_{agg}), de taille (rayon de giration : R_g) et d'interactions

attractives et répulsives

- et en dynamique, leur mobilité (coefficient d'auto-diffusion : D_0) et les interactions.

II.2.1. Principe

On fait passer à travers une solution une onde plane monochromatique (laser). Une partie des photons émis par le laser, au contact des particules, est diffusée dans toutes les directions de l'espace (Figure 2.10). L'intensité diffusée par toutes les particules situées dans une fenêtre d'observation de volume V est alors collectée par un détecteur situé à une distance R .

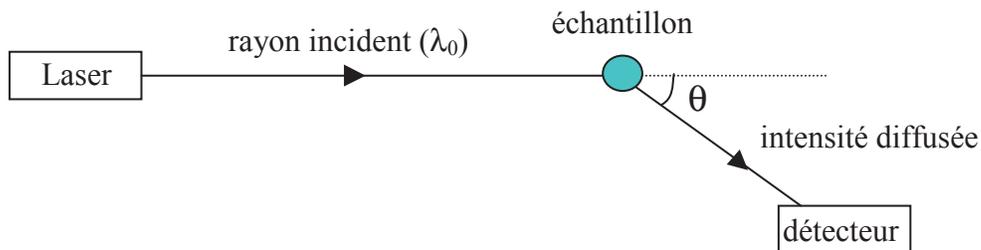


Figure 2.10. Schéma de principe d'une expérience de diffusion de la lumière.

On peut définir le vecteur d'onde (q) comme étant :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.9)$$

avec n l'indice de réfraction du milieu diffusant, λ_0 la longueur d'onde du rayon incident dans le vide et θ l'angle d'observation. L'inverse du vecteur d'onde, q^{-1} (en m), représente l'échelle d'observation, autrement dit le « zoom » sur les particules. Ainsi, plus l'angle d'observation est grand, plus le vecteur d'onde est grand et plus l'échelle d'observation est petite.

Ajoutons que ce sont les inhomogénéités locales induites par les fluctuations de densité du solvant et les fluctuations de concentration des centres diffusants qui sont à l'origine du mécanisme de diffusion de la lumière. En effet, un milieu parfaitement homogène ne diffuse pas. Comme les inhomogénéités ne sont pas statiques à cause de l'agitation thermique, l'intensité diffusée fluctue au cours du temps (Figure 2.11).

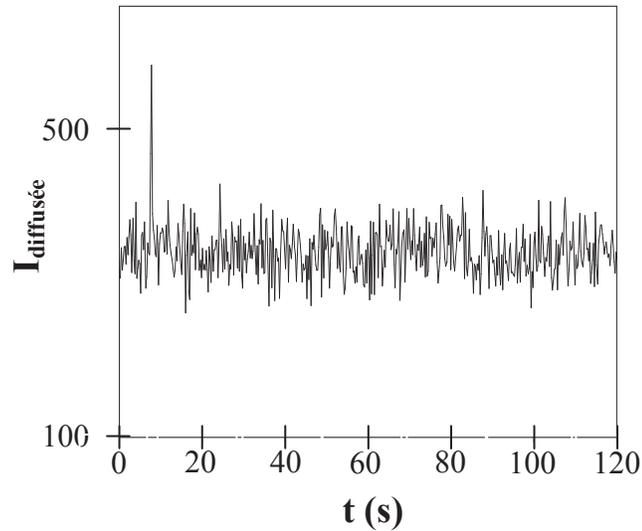


Figure 2.11. Fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par une solution de particules.

II.2.2. Diffusion statique de la lumière

En diffusion statique de la lumière, on s'intéresse à la moyenne de l'intensité diffusée (I_θ) au cours du temps, en fonction de l'angle d'observation. Cette intensité est corrigée par l'intensité diffusée par le solvant (I_s) et normalisée par l'intensité diffusée par une référence de manière à ne garder que l'intensité diffusée par les particules. Dans notre cas, la référence considérée est le toluène ($I_{\theta\text{-tol}}$). On obtient de cette manière l'expression suivante du rapport de Rayleigh de la solution (R_θ) en tenant compte de la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux :

$$R_\theta = \frac{I_\theta - I_s}{I_{\theta\text{-tol}}} R_{\theta\text{-tol}} \left(\frac{n_{\text{tol}}}{n_s} \right)^2. \quad (2.10)$$

où $R_{\theta\text{-tol}}$ vaut $1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, $n_{\text{tol}} = 1.496$ et $n_s = 1.333$ pour l'eau.

En milieu dilué, le rapport de Rayleigh est proportionnel à la concentration massique (C) en particules, à leur masse molaire moyenne en masse (M_w) et au facteur de structure ($S(q)$) :

$$R_\theta = K.C.M_w.S(q) \quad (2.11)$$

avec $S(q)$ qui dépend du vecteur d'onde et K une constante :

$$K = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda_0^4 \cdot N_a} \times \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad (2.12)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et $\partial n / \partial C$ l'incrément de l'indice de réfraction du polymère. Pour le DH50, $\partial n / \partial C$ varie légèrement entre 0.14 mL/g pour $\alpha=0.1$ et 0.16 mL/g pour $\alpha=0.5$ ¹⁶². Nous l'avons choisi égal à 0.15 mL/g pour l'étude structurale du DH50 et du TH50 à tous les degrés d'ionisation. La masse molaire moyenne en masse vraie des particules (M_w) peut être alors déterminée ainsi que leur rayon de giration (R_g) à partir de l'expression du facteur de structure, lorsque $q \cdot R_g < 1$ et $q \rightarrow 0$:

$$S(q) = 1 - \frac{R_g^2}{3} \times q^2 \quad (2.13)$$

Toutefois, notons que le rayon de giration des particules ne peut être déterminé que dans la limite de détection de l'appareil c'est-à-dire pour des valeurs comprises entre 15 et 100 nm.

II.2.3. Diffusion dynamique de la lumière

En diffusion dynamique de la lumière on s'intéresse aux fluctuations temporelles de l'intensité qui reflètent les fluctuations de concentration. Les fluctuations de densité du solvant sont trop rapides pour être détectées et négligeables par rapport à la contribution des fluctuations de concentration pour la plupart des concentrations étudiées. Expérimentalement, on détermine une fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle donné :

$$G_2(t) = \langle I(0) \cdot I(t) \rangle \quad (2.15)$$

Après normalisation, on définit :

$$g_2(t) = \frac{G_2(t)}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.16)$$

Lorsque la distribution des fluctuations de l'intensité est gaussienne autour de sa valeur moyenne, la fonction d'auto-corrélation de l'intensité ($g_2(t)$) est liée à la fonction d'auto-corrélation du champ électrique ($g_1(t)$), par la relation de Siegert :

$$g_2(t) = 1 + a \times [g_1(t)]^2 \quad (2.17)$$

où a est une constante comprise entre 0 et 1 selon les caractéristiques de l'appareil utilisé. La fonction d'auto-corrélation du champ électrique est directement reliée à la relaxation des particules. Plusieurs processus de relaxation peuvent être envisagés (diffusion, rotation, translation...) mais nous nous limiterons à la description de la relaxation des fluctuations de concentration par diffusion de particules.

Dans le cas d'une diffusion mutuelle (particules monodisperses), $g_1(t)$ est une simple exponentielle :

$$g_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \text{ avec } \frac{1}{\tau} = D_c \times q^2 \quad (2.18)$$

où τ est le temps de relaxation des particules et D_c le coefficient de diffusion coopératif, à une valeur de vecteur d'onde donnée. Lorsque $q \rightarrow 0$ et $C \rightarrow 0$, D_c représente le coefficient d'auto-diffusion des particules (D_0). On peut, ainsi, en déduire le rayon hydrodynamique (R_h) des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_s \times D_0} \quad (2.19)$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température absolue et η_s la viscosité du solvant. La diffusion dynamique de la lumière permet donc d'accéder au rayon hydrodynamique des particules. Le rayon hydrodynamique d'une particule correspond au rayon d'une sphère dure dont le coefficient de diffusion est égal à celui de la particule. Quand la concentration en particules augmente, le coefficient de diffusion coopératif est également fonction des interactions s'exprimant comme un développement du Viriel, où k_D (second coefficient du Viriel dynamique) est fonction de A_2 :

$$D_c = D_0 \times (1 + k_D \times C + \dots) \quad (2.20)$$

Enfin, lorsque les particules sont polydisperses ou s'il existe plusieurs populations de particules, les fonctions d'auto-corrélation du champ électrique sont décrites par une distribution de temps de relaxation :

$$g_1(t) = \int A(\tau) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (21)$$

$A(\tau)$ correspond à la distribution des temps de relaxation et τ représente les différents temps de relaxation permettant de décrire la fonction de corrélation. En milieu dilué, on accède à un rayon hydrodynamique moyen en z dans le cas de particules polydisperses.

II.2.4. Traitement des données de dynamique

Nous venons de voir que $g_1(t)$ pouvait s'écrire sous la forme d'une somme pondérée d'exponentielles décroissantes qui tient compte de la contribution de chacune des espèces en présence. Le traitement des données consiste alors à extraire de $g_1(t)$ ou de $g_2(t)$ une distribution des temps de relaxation. Deux méthodes d'ajustement sont utilisées : REPES et GEX. Ces deux ajustements permettent d'accéder à la fois à l'amplitude de diffusion ($A(\tau)$) et au temps de relaxation (τ) de chaque population lorsqu'il existe plusieurs populations distinctes. Ces programmes effectuent la transformée de Laplace inverse de la fonction $g_2(t)$:

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int A(\tau) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \right]^2 \quad (2.22)$$

Le principe de REPES consiste à corrélérer $g_1(t)$ et $g_2(t)$ avec une somme d'exponentielles présentant des temps de relaxation répartis régulièrement sur une échelle logarithmique. C'est un programme de routine très puissant mais complexe car la distribution obtenue possède souvent de nombreux pics discrets qui ne reflètent pas nécessairement la distribution des différentes populations de particules en solution. Toutefois, à l'aide d'un lissage il est possible de diminuer le nombre de pics pour retrouver une distribution plus cohérente.

Le programme GEX (General EXponential) permet d'ajuster les distributions larges de temps de relaxation que le programme REPES a tendance à couper arbitrairement en plusieurs pics. L'expression de la distribution est la suivante :

$$A(\tau_{\text{GEX}}) = K \times \tau^{p-1} \times \tau_a^{-p} \times \exp\left(-(\tau/\tau_a)^s\right) \quad (2.23)$$

K est une constante de normalisation tandis que p, s et τ_a sont des paramètres ajustables. τ_a détermine la position de la distribution sur l'axe des temps de relaxation, p et s déterminent la largeur et l'asymétrie de la courbe.

Dans notre cas, les solutions de DH50 et les hydrogels de TH50 présentent deux populations distinctes. Nous avons analysé $g_1(t)$ comme étant la somme d'une distribution symétrique log-normal (GAUSS) pour le mode rapide et d'une distribution exponentiel généralisée (GEX) pour le mode lent. La distribution symétrique log-normal est gaussienne en échelle logarithmique et s'écrit de la façon suivante :

$$A(\tau_{\text{GAUSS}}) = \left(1/\beta\tau\sqrt{\pi}\right) \times \exp\left(-\ln^2(\tau/\tau_0)/\beta^2\right) \quad (2.24)$$

où β détermine la largeur de la courbe.

Cette distribution symétrique log-normal a été ajoutée à la routine GEX ce qui permet d'obtenir une distribution bimodale de temps de relaxation dont une est symétrique (GAUSS) et l'autre asymétrique (GEX).

II.2.5. Correction de l'intensité diffusée

L'intensité mesurée correspond à l'intensité diffusée par toutes les populations de particules présentes en solution. Toutefois, la contribution de chacune est facilement extractible, cette dernière étant directement proportionnelle à la masse des particules diffusantes.

En diffusion dynamique de la lumière, les fonctions d'auto-corrélation montrent deux modes de relaxation dans le cas du DH50, quelle que soit la concentration en polymère. Le mode rapide, d'amplitude prédominante, représente la diffusion des micelles tandis que le mode lent, de très faible amplitude est dû à des impuretés résiduelles après filtration. Pour TH50, une seule population est visible à faible concentration (diffusion des micelles). Cependant, au-dessus de la concentration de percolation, une deuxième population apparaît

qui montre la formation d'un réseau. Dans tous les cas, les deux populations sont bien distinctes en termes de temps de relaxation.

Ainsi, en déterminant l'amplitude relative de chaque population à partir des fonctions de corrélation, on est capable de remonter à l'intensité diffusée par chacune des populations ($I_{\text{population}}$) en normalisant l'intensité totale diffusée par les particules ($I_{\theta}-I_s$) par l'amplitude relative de chaque population ($A_{\text{population}}$) :

$$I_{\text{population}} = A_{\text{population}} \times (I_{\theta} - I_s) \quad (2.25)$$

On remonte à la masse molaire apparente de la population rapide en considérant le rapport de Rayleigh de correspondant à la population rapide et la concentration totale en polymère. La concentration du second mode est négligeable.

II.2.6. Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur un système ALV couplé à un laser polarisé verticalement présentant une longueur d'onde $\lambda_0=632\text{nm}$. Les échantillons ont été thermostatés, entre 20 et 60°C, grâce à un bain à circulation d'huile siliconée isoréfractive du verre pour limiter les problèmes de reflet du faisceau incident. Les mesures ont été effectuées sur une gamme d'angles (θ) allant de 14 à 140° correspondants à des vecteurs d'onde compris entre $3.2 \times 10^6 \text{m}^{-1}$ et $2.5 \times 10^7 \text{m}^{-1}$.

En diffusion statique de la lumière, le faisceau de photons diffusés est transformé en impulsion électrique grâce à un photomultiplicateur. En diffusion dynamique de la lumière, la corrélation des photons diffusés est assurée par un corrélateur digital. On obtient alors la fonction d'auto-corrélation normalisée de l'intensité ($g_2(t)$) et on déduit, grâce à la relation de Siegert, la fonction d'auto-corrélation normalisée du champ électrique ($g_1(t)$).

II.3. Titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique a pour objectif de déterminer la quantité d'unités acides ou basiques présentes dans un milieu en suivant l'évolution du pH de la solution lors de l'addition d'un titrant. Il nous a permis de quantifier le nombre de moles d'unités acide acrylique (n_{AA}) présente dans les chaînes de différents polymères et d'étudier leur comportement pendant l'ionisation (α). Pour ce faire, nous avons procédé au dosage en retour des ions acrylates de sodium localisés le long des chaînes de polymère, par ajout progressif

d'un acide fort (acide chlorhydrique : HCl). Les ions acrylates ont été préalablement formés par ionisation totale des unités acide acrylique. Notons que les solutions de polymère contenaient initialement un excès d'environ 10% de NaOH de manière à s'assurer d'avoir totalement ionisé les unités AA avant le début du dosage.

II.3.1. Principe du titrage en retour

Trois réactions possibles sont à considérer au cours du titrage en retour :

1- HCl peut réagir avec les ions hydroxydes (OH^-) présents dans le milieu aqueux conduisant à l'équation : $\text{HCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$. Cette réaction se produit majoritairement au début du titrage où un excès d'ions hydroxydes est présent. La quantité de HCl utilisé à cet effet est notée n_1 .

2- HCl peut aussi réagir avec les ions acrylates (AA^-) présents le long des chaînes de polymère suivant l'équilibre : $\text{HCl} + \text{AA}^- \rightleftharpoons \text{AAH} + \text{Cl}^-$. La quantité n_2 de HCl consommée à travers cette réaction correspond à la quantité d'ions acrylates titrée. Cette dernière est égale à la quantité d'unités acide acrylique formées (n_{AA}).

3- HCl peut tout simplement se dissocier comme suit : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. C'est ce qui se produit quand aucune des deux autres réactions précédentes n'a lieu. Dans ce cas, la quantité de HCl consommée est notée n_3 .

Comme HCl est un acide fort, nous pouvons faire l'hypothèse que toutes les molécules sont consommées après chaque addition. Nous avons donc l'expression suivante :

$$V_{\text{HCl}} \cdot [\text{HCl}] = n_1 + n_2 + n_3 \quad (2.26)$$

$$\text{avec : } n_1 = V_{\text{début}} \cdot 10^{-14+\text{pH}_{\text{début}}} - (V_{\text{début}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-14+\text{pH}},$$

$$n_2 = n_{\text{AA}},$$

$$\text{et } n_3 = (V_{\text{début}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} - V_{\text{début}} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{début}}}$$

où $V_{\text{début}}$ et $\text{pH}_{\text{début}}$ correspondent respectivement au volume initial et au pH initial de la solution de polymère, V_{HCl} représente le volume total de titrant ajouté progressivement et pH correspond au pH de la solution après ajout de HCl.

II.3.2. Détermination de n_{AA} et de α au cours du dosage

L'évolution du pH de la solution de polymère a été suivie en fonction de la quantité de titrant ajouté comme montré dans la Figure 2.12. Deux sauts de pH sont visibles : un premier saut, à pH élevé, qui correspond au titrage des ions hydroxyde en excès et un second saut, à faible pH, qui coïncide avec la fin du titrage des ions acrylates de sodium du polymère. A ce point, le degré d'ionisation des unités acide acrylique vaut zéro. Le dosage des ions acrylate se fait donc entre les deux sauts de pH.

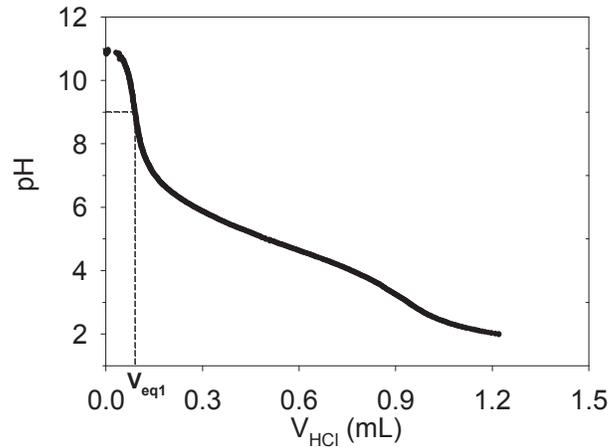


Figure 2.12. Titrage potentiométrique du PAA₂₀₀ par HCl (1M) à C=2.1g/L, à 0.5M de NaCl et en présence de 10% d'excès de NaOH¹⁶⁷.

La quantité d'acide acrylique formée au cours du dosage, peut donc être calculée à partir de l'équation 2.26 en considérant qu'aucun ion acrylate n'est dosé avant le premier saut de pH ; c'est-à-dire avant V_{eq1} et $pH_{V_{eq1}}$:

$$n_{AA} = (V_{HCl} - V_{eq1}) \cdot [HCl] - \left[(V_{début} + V_{eq1}) \cdot 10^{-14+pH_{ves1}} - (V_{début} + V_{HCl}) \cdot 10^{-14+pH} \right] - \left[(V_{début} + V_{HCl}) \cdot 10^{-pH} - (V_{début} + V_{eq1}) \cdot 10^{-pH_{V_{eq1}}} \right] \quad (2.27)$$

Le degré d'ionisation des unités acide acrylique est alors égal à :

$$\alpha = \frac{[AA^-]}{[AA]_{tot}} = 1 - \frac{n_{AA}}{n_{AA-tot}} \quad (2.28)$$

De plus, à partir du degré d'ionisation des unités AA, leur pK_a peut être déduit :

$$pK_a = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (2.29)$$

Notons que le pK_a d'un polyacide dépend du degré d'ionisation. En effet, son pK_a augmente lorsque le degré d'ionisation augmente car il devient de plus en plus difficile d'arracher un proton aux unités acides à cause des répulsions électrostatiques induites par les unités voisines déjà déprotonnées.

II.3.3. Appareillage

Les mesures de titrage ont été réalisées à température ambiante à l'aide du titrateur automatique TIM 856 piloté par le logiciel TitrMaster 85. La vitesse optimale d'addition de HCl 1M a été prise égale à 0.1mL/min (article 3). L'évolution du pH a été mesurée sur une gamme de pH allant de 11 à 2. La concentration en HCl a été choisie suffisamment grande pour ne pas trop changer le volume de la solution de polymère au cours du dosage.

Chapitre 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre a pour but de présenter l'ensemble des travaux réalisés pendant cette thèse qui a fait l'objet de plusieurs publications rassemblées à la fin du manuscrit. Il se veut indépendant des articles dans le sens où sa compréhension ne nécessite pas la connaissance des articles. Cependant, certains aspects non détaillées dans ce chapitre renverront le lecteur aux articles tandis que d'autres non présentés dans ces derniers seront exposés dans ce chapitre.

Ce dernier se compose de quatre parties :

- tout d'abord, nous étudierons l'influence du pH sur l'ionisation des copolyélectrolytes et plus particulièrement la manière dont les blocs hydrophobe et hydrophile s'ionisent.
- puis, nous prouverons le caractère dynamique des échanges de chaînes entre les micelles par la mesure des propriétés viscoélastiques d'hydrogels de triblocs formés à forte concentration, par rhéologie. La modulation par la température, la concentration, le degré d'ionisation des unités AA et la force ionique de la dynamique d'échange sera ensuite quantifiée par rhéologie.
- nous poursuivrons ce chapitre par la caractérisation et la quantification de la structure des copolyélectrolytes sur une gamme de concentration s'étendant du milieu dilué au semi-dilué par diffusion de la lumière. Cette technique expérimentale nous permettra également d'étudier plus particulièrement la structure des hydrogels que nous tenterons de relier à leurs propriétés viscoélastiques.
- enfin, nous expliquerons la formation rapide des hydrogels quel que soit le temps d'échange des chaînes, en particulier pour ceux qui présentent une dynamique d'échange extrêmement lente. Pour cela, nous procéderons à des mesures de l'évolution des propriétés viscoélastiques des solutions au cours du temps directement dans le rhéomètre.

I. Effet du pH sur l'ionisation et l'hydratation des polymères

Cette partie présente l'étude du mécanisme d'ionisation du DH50 et du TH50, en présence et en absence de NaCl. Pour cela, nous avons procédé au titrage du dibloc et du tribloc d'une part, mais aussi au titrage des blocs hydrophobe et hydrophile individuels. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Elise Lejeune. Nous avons également regardé l'influence du degré d'ionisation (α) sur le taux d'hydratation du bloc hydrophobe.

I.1. Titrage des unités acide acrylique

I.1.1. Systèmes étudiés

Cinq systèmes ont été considérés : DH50, TH50, PAA₂₀₀, MH50 et un mélange MH50/PAA₂₀₀. MH50 correspond au bloc hydrophobe de DH50 et de TH50 c'est-à-dire à une chaîne de 100 monomères composée de 50% d'unités AA et de 50% d'unités *n*BA (P(*n*BA_{0,5-stat-AA_{0,5}})₁₀₀). Dans le cas de DH50 et de TH50, les études ont été réalisées à C=5g/L soit $[AA]_{tot}=4.4 \times 10^{-2}$ mol/L.

Pour regarder l'évolution de l'ionisation des unités AA de chaque bloc, nous avons titré le PAA₂₀₀ et le MH50 séparément. L'influence de la liaison covalente entre les blocs hydrophiles et hydrophobes sur l'ionisation des unités AA a été observée en considérant un mélange MH50/PAA₂₀₀ dont le comportement a été comparé à celui du DH50 et du TH50. Dans le mélange MH50/PAA₂₀₀, chaque solution a été préparée en respectant la concentration en AA de chaque bloc des copolyélectrolytes.

Le degré d'ionisation des unités AA (α) est défini comme étant la concentration en unités acrylate de sodium ($[AA^-]$) par rapport à la concentration totale en unités acide acrylique présentes en solution ($[AA]_{tot}$) :

$$\alpha = \frac{[AA^-]}{[AA]_{tot}} = \frac{[AA^-]}{[AA^-] + [AA]} \quad (3.4)$$

I.1.2. En absence de NaCl

La Figure 3.1 présente l'évolution du degré d'ionisation des unités AA en fonction du pH pour les cinq systèmes présentés ci-dessus, sans ajout de NaCl. Pour plus de détails sur la méthodologie voir la publication 3. Trois informations importantes peuvent en être déduites :

- tout d'abord, les unités AA des copolyélectrolytes sont totalement ionisées à pH=9.
- ensuite, nous remarquons que les unités AA s'ionisent de la même manière aussi bien pour DH50 et TH50 que pour le mélange MH50/PAA₂₀₀ puisque les trois courbes se superposent. Ceci montre que la liaison chimique qui lie le bloc hydrophobe au bloc hydrophile dans le cas de DH50 et de TH50 n'a pas d'impact sur l'ionisation des unités AA.
- Enfin, pour un pH donné, le degré d'ionisation suit l'ordre suivant : $\alpha_{MH50} < \alpha_{DH50} \sim \alpha_{TH50} \sim \alpha_{MH50/PAA200} < \alpha_{PAA200}$. Cependant, même si le bloc hydrophile (PAA) est plus facilement ionisé que le bloc hydrophobe (MH50), ce dernier s'ionise dès les faibles valeurs de pH.

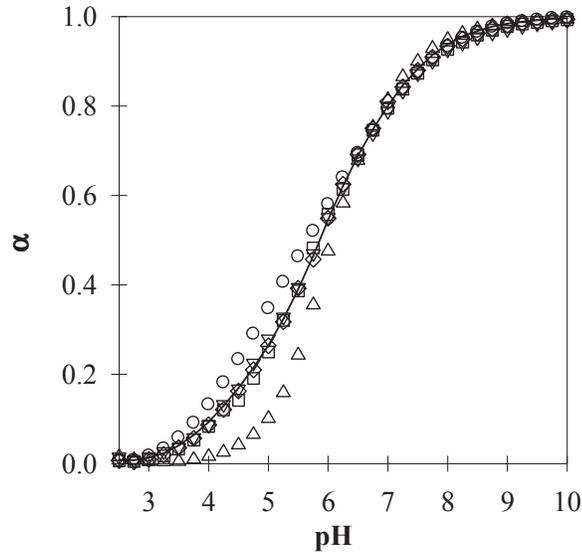


Figure 3.1. Evolution du degré d'ionisation des unités AA (α) en fonction du pH pour MH50 (Δ), DH50 (∇), TH50 (\square), PAA₂₀₀ (\circ) et pour le mélange MH50/PAA₂₀₀ (\diamond) sans NaCl. La ligne continue correspond au degré d'ionisation moyen théorique (α_{moyen}) calculé à partir de α_{PAA200} et de α_{MH50} selon l'équation 3.5.

I.1.3. En présence de NaCl

L'évolution du degré d'ionisation en fonction du pH a été représentée dans la Figure 3.2 en présence de 0.5M de NaCl pour les mêmes systèmes que précédemment. Nous observons les trois mêmes tendances qu'en absence de NaCl ; l'ionisation des unités AA étant cependant plus facile à réaliser en présence de sel pour chaque polymère. En effet, le pH doit être augmenté moins fortement pour atteindre le même degré d'ionisation que sans NaCl. Ce phénomène est expliqué par l'écrantage des interactions électrostatiques des charges présentes le long des chaînes.

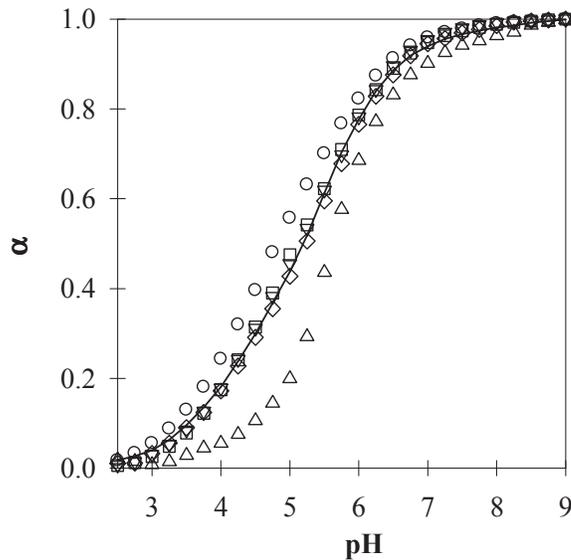


Figure 3.2. Evolution du degré d'ionisation des unités AA (α) en fonction du pH pour MH50 (Δ), DH50 (∇), TH50 (\square), PAA₂₀₀ (\circ) et pour le mélange MH50/PAA₂₀₀ (\diamond) en présence de 0.5M NaCl. La ligne continue correspond au degré d'ionisation moyen théorique (α_{moyen}) calculé à partir de α_{PAA200} et de α_{MH50} selon l'équation 3.5.

I.1.4. Ionisation de chaque bloc

Rappelons que DH50 et TH50 présentent la même composition chimique. Nous pouvons donc calculer la fraction molaire d'unités AA dans chaque bloc. Le bloc hydrophile possède les 2/3 de la totalité des unités AA présentes dans une chaîne de polymère alors que le bloc hydrophobe contient seulement 1/3 de la totalité des unités AA. Le degré d'ionisation moyen des copolymères à blocs est alors :

$$\alpha_{\text{moyen}} = \frac{2}{3} \alpha_{\text{PAA}} + \frac{1}{3} \alpha_{\text{MH50}} \quad (3.5)$$

La Figure 3.3 montre l'évolution du degré d'ionisation de chaque bloc (α), en présence et en absence de $[\text{NaCl}] = 0.5\text{M}$, en fonction du degré d'ionisation moyen (α_{moyen}) qui correspond au degré d'ionisation global des copolymères DH50 et TH50. Nous constatons que les blocs PAA et MH50 s'ionisent simultanément dès les plus faibles valeurs de degré d'ionisation moyen avec une préférence pour le bloc PAA. A $\alpha_{\text{moyen}} \leq 0.30$, l'ajout de $[\text{NaCl}] = 0.5\text{M}$ n'a pas d'effet sur la différence d'ionisation entre PAA₂₀₀ et MH50. Par contre, à $\alpha_{\text{moyen}} > 0.30$ et pour un α_{moyen} donné, le degré d'ionisation de MH50 en présence d'une concentration en NaCl égale à 0.5M est plus faible que sans sel alors que l'inverse se produit pour le bloc PAA.

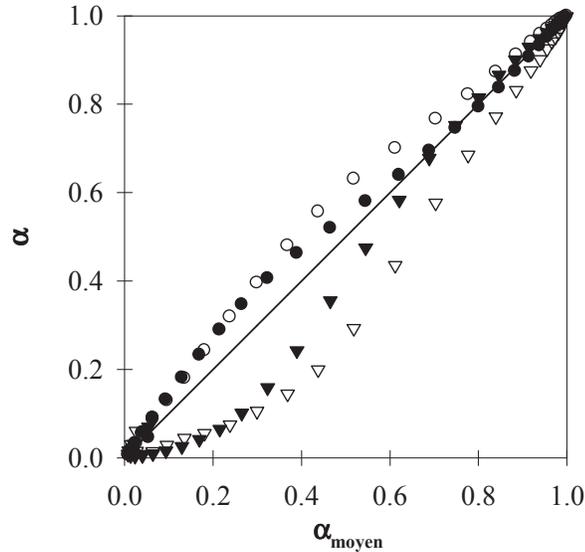


Figure 3.3. Evolution du degré d'ionisation (α) en fonction du degré d'ionisation moyen (α_{moyen}) pour MH50 (∇ , \blacktriangledown) et PAA₂₀₀ (\circ , \bullet). Les symboles vides correspondent aux données en présence de 0.5M de NaCl et ceux pleins montrent les données sans NaCl. La ligne continue représente DH50, TH50 et le mélange MH50/PAA₂₀₀ où $\alpha = \alpha_{\text{moyen}}$.

Le titrage nous permet de mettre en évidence un comportement identique pour DH50 et TH50. Le bloc hydrophobe et le bloc hydrophile des chaînes de polymère s'ionisent pour $\text{pH} > 3$ avec une tendance à l'ionisation plus accentuée pour la couronne à cause de l'environnement plus hydrophile des unités AA.

I.2. Hydratation du bloc hydrophobe

Nous avons ensuite regardé l'effet du degré d'ionisation sur l'hydratation des chaînes de MH50 en fondu sans sel (Figure 3.4). Pour plus de détails sur le protocole expérimental voir les supporting informations de l'article 3. Nous pouvons voir que ce bloc est déjà hydraté à 25% (en masse) pour $\alpha = 0$ sans NaCl. Le taux d'hydratation augmente linéairement avec l'augmentation du degré d'ionisation. A $\alpha = 0.30$, les chaînes de MH50 contiennent 60% d'eau. Nous n'avons pas pu déterminer la quantité d'eau présente dans les chaînes à $\alpha > 0.3$ car l'interface eau/polymère devenait plus difficile à mesurer. Il est également important de noter que les degrés d'ionisation de MH50 montrés ici correspondent à des α_{moyen} pour DH50 et TH50 compris entre 0 et 0.45. Cette étude nous permet de conclure que les blocs hydrophobes sont hydratés dès les plus bas pH et que le taux d'hydratation du bloc hydrophobe augmente fortement avec l'ionisation des unités AA.

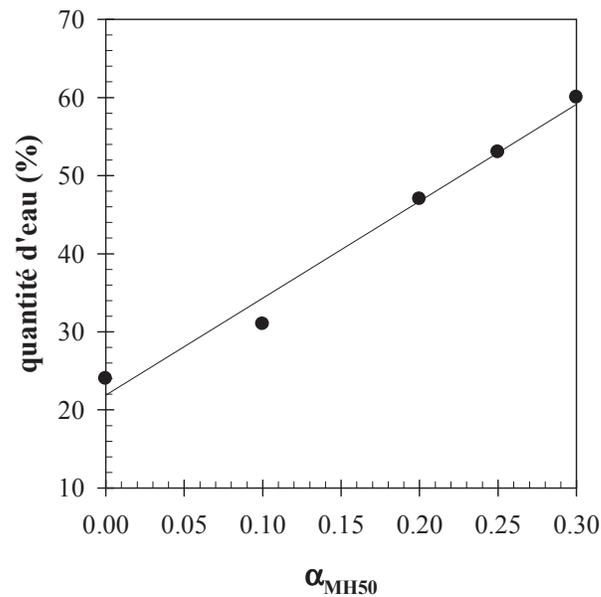


Figure 3.4. Evolution de l'hydratation de MH50 en fonction du degré d'ionisation (α).

I.3. Conclusion

Cette étude nous a permis, tout d'abord, de mettre en évidence que toutes les unités acide acrylique des chaînes de polymère sont accessibles pendant l'ionisation du système. Ensuite, nous avons montré que les unités AA présentes dans le bloc hydrophobe ne s'ionisent pas de la même manière que celles dans le bloc hydrophile. Par conséquent, c'est un degré d'ionisation moyen que nous considérerons dans la suite de ce mémoire. Enfin, nous avons montré que l'hydratation du bloc hydrophobe augmente lorsque le degré d'ionisation augmente.

II. Caractérisation de la dynamique d'échange et de sa modulation par rhéologie

Cette partie est consacrée à l'établissement du diagramme d'état du TH50, à la caractérisation et à la quantification de la dynamique d'échange des chaînes au sein des hydrogels ainsi qu'à la modulation des propriétés viscoélastiques des réseaux via des stimuli extérieurs (pH, force ionique et température). L'établissement du diagramme d'état est réalisé par des mesures rhéologiques en écoulement. La dynamique d'échange des chaînes est obtenue par la mesure des propriétés viscoélastiques des réseaux formés à forte concentration, en régime dynamique dans le domaine linéaire. Les systèmes étudiés ont tous été préparés à l'état stationnaire en suivant la méthode de préparation directe décrite dans le Chapitre 2 excepté pour l'étude de l'influence du sel sur la dynamique d'échange où la méthode indirecte a été employée.

II.1. Diagramme d'état

Intéressons-nous, dans un premier temps, à l'effet du degré d'ionisation des unités AA (α) sur les propriétés en écoulement de TH50. Pour cela, nous avons étudié l'évolution de la viscosité relative (η_r) des solutions en fonction de la concentration (C) de TH50 :

$$\eta_r = \eta / \eta_s \quad (3.1)$$

où η est la viscosité de la solution et η_s la viscosité du solvant.

La Figure 3.5 illustre cette évolution pour des valeurs de α comprises entre 0.10 et 0.90. Nous pouvons voir que la viscosité relative augmente peu à faibles concentrations, puis, augmente fortement à plus fortes concentrations. Ce changement de régime se produit à des concentrations de plus en plus élevées lorsque le degré d'ionisation augmente. La forte augmentation de la viscosité relative peut être reliée à la concentration de percolation (C_p) : c'est-à-dire à la concentration à laquelle un réseau tridimensionnel se forme par pontage des micelles. Notons que la viscosité ne diverge pas à la concentration de percolation pour $\alpha > 0.30$ ce qui prouve que lorsque le réseau est formé il existe encore une dynamique d'échange. Pour $\alpha < 0.30$, la viscosité diverge à la concentration de percolation. Pour ces valeurs de α , la viscosité des solutions n'a pas pu être déterminée à des concentrations plus élevées que 3-4g/L car la méthode de préparation des échantillons a limité la gamme de concentration étudiée. Nous montrerons plus loin, par la méthode de préparation indirecte, que la

dynamique d'échange est fortement ralentie dans cette gamme de α , expliquant la divergence de la viscosité.

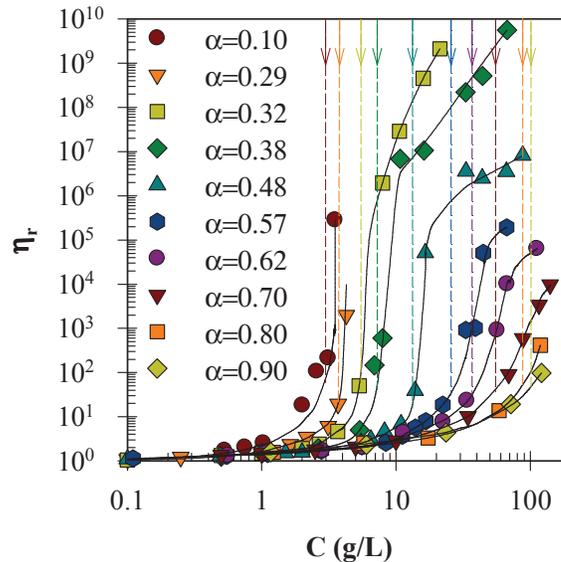


Figure 3.5. Evolution de la viscosité relative (η_r) de TH50 en fonction de la concentration en polymère à différents degrés d'ionisation (α). Les lignes continues sont des guides pour l'œil. Les flèches correspondent aux concentrations de percolation pour les différentes valeurs de α .

TH50 est donc capable de former des hydrogels jusqu'à $\alpha=0.90$. L'évolution de la concentration de percolation est représentée en fonction du degré d'ionisation des unités AA sans sel et en présence d'une concentration totale en Na^+ de 0.5M sur la Figure 3.6. En absence de sel et à $\alpha \leq 0.30$, la concentration de percolation est faible et peu dépendante du degré d'ionisation des unités AA alors qu'à $\alpha > 0.30$, elle augmente fortement avec l'augmentation du degré d'ionisation. Il devient alors de plus en plus difficile de former des hydrogels à fort degré d'ionisation. L'augmentation de la concentration de percolation avec le degré d'ionisation est expliquée par l'augmentation de la concentration à partir de laquelle les chaînes s'auto-associent. Cette dernière sera détaillée dans la partie III.1. Seulement deux degrés d'ionisation ont été étudiés en présence de 0.5M de Na^+ . Nous pouvons remarquer que la concentration de percolation est augmentée par un facteur quatre à $\alpha=0.20$ par rapport au cas sans sel ajouté puis reste constante à $\alpha=0.50$. Il est peut-être nécessaire de considérer des forces ioniques plus élevées pour impacter la concentration de percolation du TH50 à fort degré d'ionisation. Ainsi, même si les données expérimentales sont peu nombreuses, ces résultats semblent montrer que la concentration de percolation est affectée par la force ionique et ce plus fortement aux faibles degrés d'ionisation.

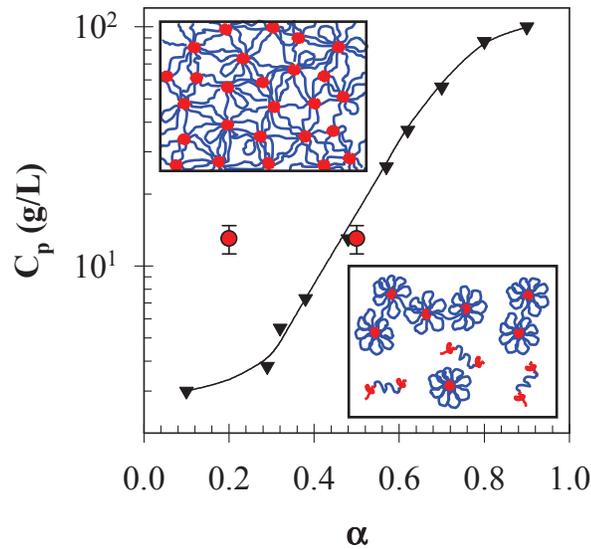


Figure 3.6. Evolution de la concentration de percolation (C_p) de TH50 en fonction du degré d'ionisation (α) sans sel (\blacktriangledown) et en présence de 0.5M de Na⁺ (\bullet). Les barres représentent les limites supérieure et inférieure autour de la moyenne. La ligne continue est un guide pour l'œil.

II.2. Propriétés viscoélastiques

Rappelons que la dynamique d'échange des hydrogels est déterminée par des échanges de ponts entre les micelles, voir la Figure 1.11. Ces échanges sont contrôlés par le temps de résidence du bloc hydrophobe dans le cœur des micelles. Si le temps de séjour du bloc hydrophobe au sein des micelles est plus court que le temps d'observation, on dit que le système présente une dynamique d'échange. Par contre, si le temps de relaxation des chaînes devient trop lent, les hydrogels sont considérés comme gelés. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'effet de la température, de la concentration en polymère, du degré d'ionisation des unités AA et de la force ionique sur le temps de vie des jonctions et sur les propriétés élastiques des hydrogels mesurées par rhéologie.

La Figure 3.7 a) représente l'évolution des modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence pour un hydrogel à $C=87\text{g/L}$, $\alpha=0.48$ et à différentes températures. Le système présente la signature rhéologique d'un liquide viscoélastique quelle que soit la température indiquant que les ponts s'échangent spontanément entre les micelles. Le temps de relaxation caractéristique (τ) est défini comme étant l'inverse de la fréquence radiale ($\omega=2\pi f$) où les modules G' et G'' se croisent. Il correspond à la transition entre le comportement solide observé à haute fréquence où le module élastique est supérieur au module visqueux et le comportement liquide observé à basse fréquence. Nous remarquons que le temps de relaxation

des chaînes est fortement dépendant de la température puisqu'une augmentation de la température accélère la cinétique d'échange des chaînes.

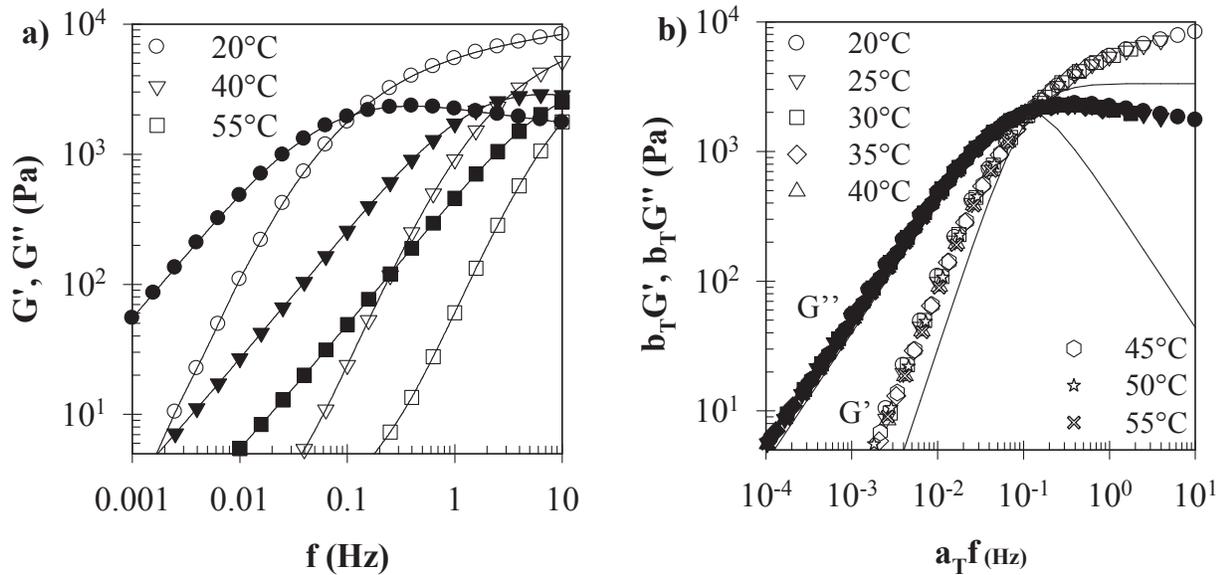


Figure 3.7. **a)** dépendance en fréquence des modules élastique (G' , symboles ouverts) et visqueux (G'' , symboles pleins) pour TH50 à $C=87\text{g/L}$, $\alpha=0.48$ et à différentes températures. Les lignes continues sont des guides pour l'œil. **b)** même données que dans le graphique a) après une superposition en fréquence-température avec $T_{\text{ref}}=20^\circ\text{C}$. Les lignes continues représentent le modèle de Maxwell.

Nous pouvons construire une courbe maîtresse en température par superposition des différentes courbes en utilisant des facteurs de translation horizontaux et verticaux (Figure 3.7 b)). Les courbes à 20°C ont servi de référence (T_{ref}). La courbe maîtresse montre que le système présente un même processus de relaxation quelle que soit la température. Le modèle de Maxwell est représenté par les lignes continues dans la Figure 3.7 b). Ce modèle ne considère qu'un seul temps de relaxation des chaînes. Ce type de relaxation a été observé dans le cas des POE présentant des groupements alkyles à chaque extrémité des chaînes^{14-15, 21, 41-42} et fluoroalkyles^{19, 23, 43, 53, 127}. Cependant, nous remarquons que le modèle de Maxwell ne permet pas de bien ajuster les données expérimentales montrant que TH50 présente une distribution large des temps de relaxation. Nous pouvons l'expliquer par l'effet d'une petite dispersité en taille et en composition chimique des blocs hydrophobes qui limiterait les étapes 1 et 2 du processus de relaxation du bloc hydrophobe (Figure 1.11) conduisant, par la suite, à un spectre large des temps de relaxation¹⁶⁸⁻¹⁶⁹. Ce même constat a été fait dans la littérature pour d'autres systèmes^{55, 92, 122}.

Les facteurs de translation verticaux sont faibles (facteur 2 au maximum) ce qui montre que l'élasticité du réseau est peu affectée par la température. Ce résultat est en accord avec la littérature sur les triblocs neutres^{22, 42}. Nous définissons le module élastique (G_e) comme étant 100 fois la valeur du module élastique au point de croisement entre le module élastique et le module visqueux¹⁷⁰.

II.2.1. Energie d'activation

L'étude de l'effet de la température sur la dépendance en fréquence des modules de cisaillement nous a permis de mettre en évidence que seul le temps de relaxation des chaînes était fortement affecté par la température. L'évolution du temps de relaxation normalisé par la valeur à 20°C est représentée en fonction de l'inverse de la température pour $C=87\text{g/L}$ et $\alpha=0.48$, dans la Figure 3.8. De cette figure nous pouvons déduire l'énergie d'activation (E_a) pour TH50 à $C=87\text{g/L}$ et $\alpha=0.48$, via une loi de type Arrhenius :

$$\tau \propto \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

avec $R=8.314\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constant des gaz parfaits, on calcule $E_a \approx 110\text{kJ/mol}$. Les données expérimentales pour des hydrogels à d'autres degrés d'ionisation ont été ajoutées à la figure mais seront discutées plus loin. Notons que le temps de relaxation des chaînes dépendant fortement du degré d'ionisation des unités AA (Figure 3.12) alors que l'énergie d'activation est indépendante du degré d'ionisation.

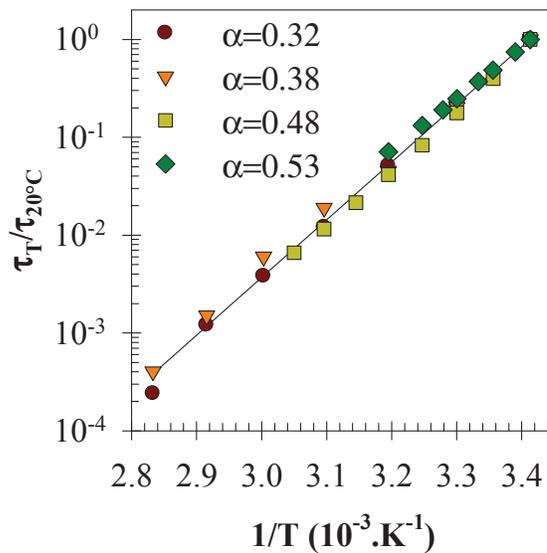


Figure 3.8. Evolution du temps de relaxation (τ) normalisé par la valeur à 20°C ($\tau_{20^\circ\text{C}}$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour des hydrogels de TH50 à différents degrés d'ionisation. La ligne continue représente la régression linéaire.

II.2.2. Influence de la concentration à différents degrés d'ionisation

Dans un premier temps, regardons l'effet de la concentration sur la dépendance en fréquence de l'évolution des modules élastique et visqueux à 20°C. La Figure 3.9 a) illustre ce propos pour des hydrogels à $\alpha=0.48$ et à différentes concentrations en polymère. Nous observons la présence de liquide viscoélastique quelle que soit la concentration en polymère. Le module élastique augmente avec l'augmentation de la concentration indiquant que le nombre de ponts augmente (Figure 3.11 a)). Le temps de relaxation des chaînes varie légèrement aux concentrations proches de C_p mais devient constant à plus fortes concentrations (Figure 3.11 b)). Nous expliquons la variation du temps de relaxation avec la concentration au voisinage de la concentration de percolation par la présence de défauts (boucles, super-ponts) comme détaillé plus loin.

La Figure 3.9 b) montre qu'une courbe maîtresse ne peut être obtenue qu'aux fortes concentrations avec $C_{\text{ref}}=87\text{g/L}$. En effet, aux concentrations proches de la concentration de percolation, les courbes ne se superposent pas à celles obtenues aux plus fortes concentrations. On a toujours une distribution large des temps de relaxation des chaînes mais qui s'élargit lorsque la concentration est proche de la concentration de percolation à cause des défauts du réseau. Des résultats similaires ont été observés aux autres valeurs de degré d'ionisation.

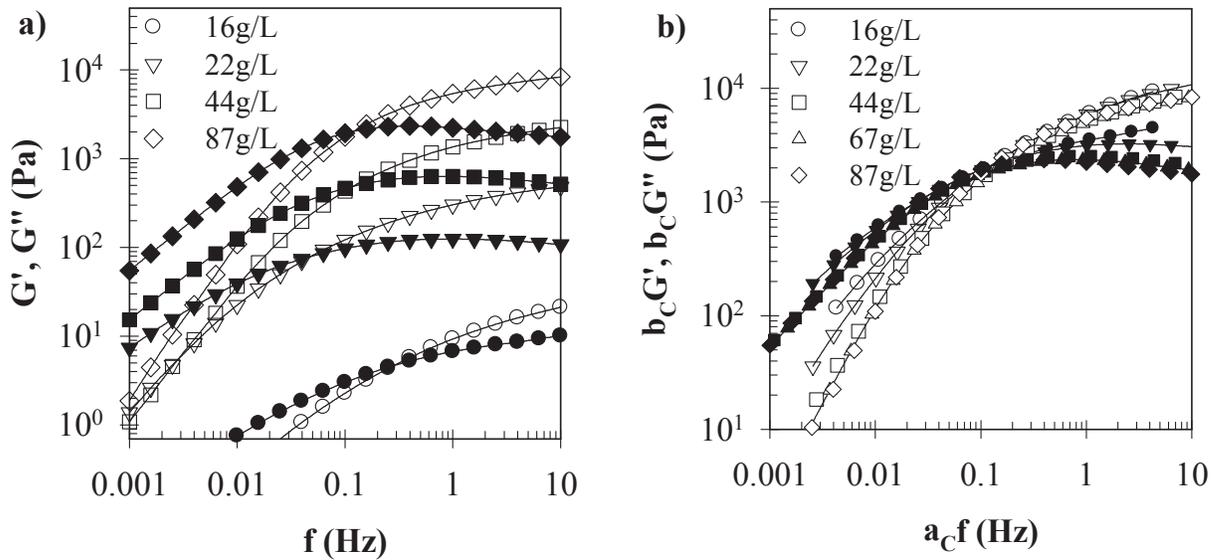


Figure 3.9. a) dépendance en fréquence des modules élastique (G' , symboles ouverts) et visqueux (G'' , symboles pleins) pour TH50 à différentes concentrations, $\alpha=0.48$ et à 20°C , **b)** même données que dans le graphique a) après une superposition en fréquence-concentration avec $C_{ref}=87\text{g/L}$. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

Dans un deuxième temps, intéressons-nous à la dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux pour des hydrogels à différents degrés d'ionisation, à une concentration constante de $C=67\text{g/L}$ et à 20°C (La Figure 3.10 a)). Nous remarquons toujours la présence de liquides viscoélastiques dont le temps de relaxation et le module élastique augmentent fortement quand le degré d'ionisation diminue. Nous pouvons également construire une courbe maîtresse avec $\alpha_{ref}=0.48$ (Figure 3.10 b)). Ceci signifie que le processus de relaxation est identique quel que soit le degré d'ionisation au moins pour $\alpha>0.30$. Le temps de relaxation étant très lent pour les hydrogels à $\alpha<0.30$, l'augmentation de la température ne suffit pas à diminuer efficacement le temps de relaxation des chaînes pour qu'il soit compatible avec la fenêtre de temps expérimentale. Il a alors été déterminé par superposition des dépendances en fréquence des modules G' et G'' mesurées à différents temps d'observation lors de la formation in-situ des hydrogels (méthode de préparation indirect des échantillons). Ce point sera détaillé dans la suite de ce mémoire.

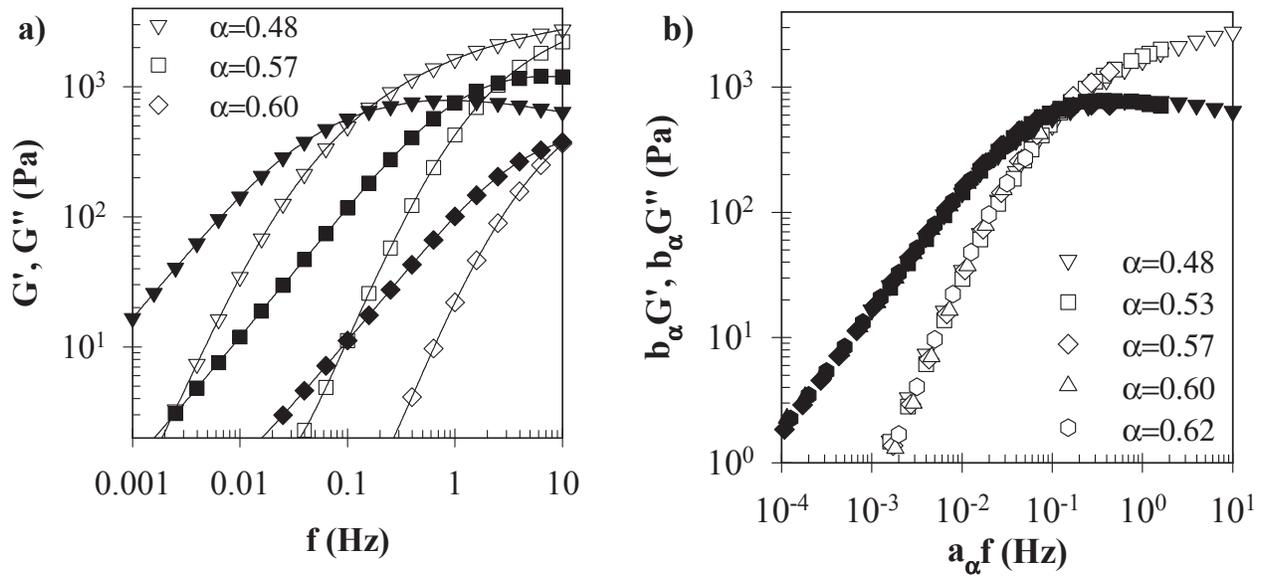


Figure 3.10. **a)** dépendance en fréquence des modules élastique (G' , symboles ouverts) et visqueux (G'' , symboles pleins) pour TH50 à $C=67\text{g/L}$, à différents degrés d'ionisation et à 20°C . Les lignes continues sont des guides pour l'œil. **b)** courbe maîtresse des dépendances en fréquence des modules G' et G'' avec $\alpha_{ref}=0.48$, pour les hydrogels à $C=67\text{g/L}$.

A partir des différentes courbes présentées ci-dessus, nous allons à présent étudier plus précisément l'effet du degré d'ionisation sur les propriétés viscoélastiques des hydrogels. Pour cela, nous allons regarder l'évolution du temps de relaxation et du module élastique G_e en fonction de la concentration en polymère à différents degrés d'ionisation, puis nous détaillerons l'effet du pH sur la dynamique d'échange des chaînes.

Les évolutions du module élastique et du temps de relaxation normalisé par le temps de relaxation moyen sont représentées en fonction de la concentration en polymère dans la Figure 3.11 a) et b) respectivement, à des degrés d'ionisation compris entre 0.10 et 0.70 et à 20°C . Pour la plupart des degrés d'ionisation, G_e augmente fortement au-dessus de la concentration de percolation jusqu'à atteindre la valeur attendue dans le cas d'un réseau caoutchoutique idéal (ligne continue). Pour $\alpha=0.32$ et 0.38 cette évolution semble plus lente. Dans le cas d'un réseau caoutchoutique, G_e vaut :

$$G_e \approx \nu kT \quad (3.7)$$

avec ν le nombre de liens élastiquement actifs. $\nu \approx N_a C / M_n$ quand toutes les chaînes sont élastiquement actives, i.e. pour un réseau idéal, où N_a est le nombre d'Avogadro et M_n la masse molaire en nombre d'une chaîne de polymère.

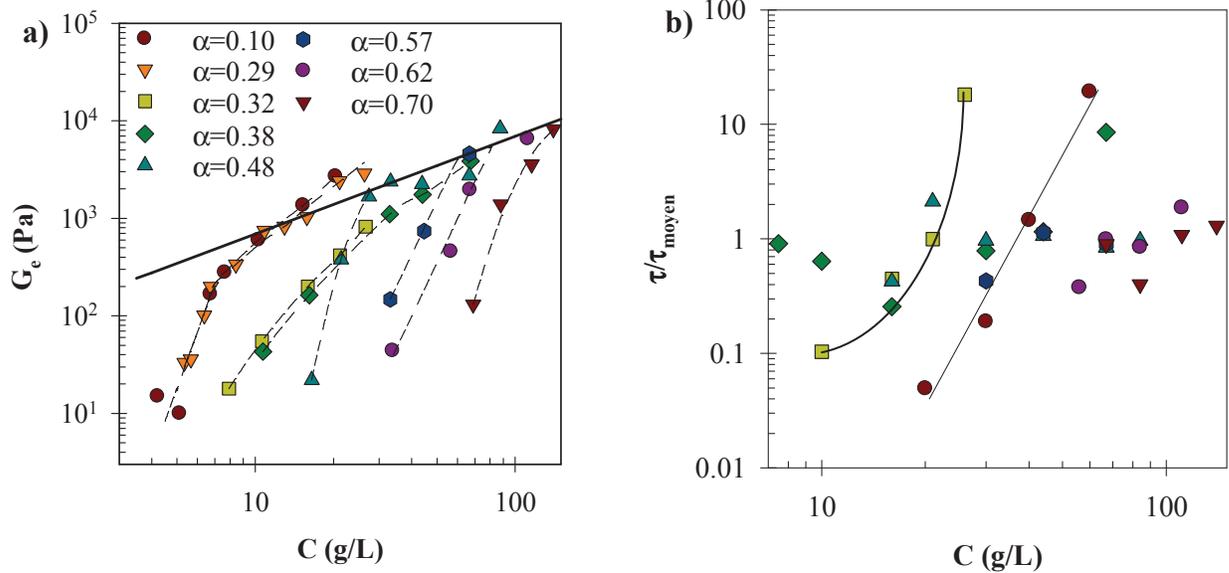


Figure 3.11. Evolution du module élastique G_e **a)** et du temps de relaxation (τ) normalisé par τ_{moyen} **b)** en fonction de la concentration en TH50 à des degrés d'ionisation compris entre $\alpha=0.10$ et 0.70 et à 20°C . Pour **a)**, les lignes en pointillées sont des guides pour l'œil tandis que la ligne continue représente le cas idéal d'un réseau caoutchoutique totalement élastique où $G_e=N_a.C.kT/M_n$. Pour **b)**, les lignes continues sont des guides pour l'œil.

L'augmentation initiale du module élastique avec la concentration est expliquée par la présence de nombreux défauts dans les réseaux (boucles, super-ponts...) à des concentrations proches de la concentration de percolation (Figure 1.9). Ces derniers finissent par disparaître quand la concentration augmente car la fraction des chaînes intégrées dans le réseau (ponts) augmente. Lorsque le module élastique G_e atteint la valeur du cas d'un réseau caoutchoutique idéal ($N_a.C.kT/M_n$), cela signifie que toutes les chaînes sont élastiquement actives donc que la fraction de boucles présentes dans le système devient négligeable.

A $\alpha>0.38$, le temps de relaxation des chaînes n'évolue pratiquement pas au-dessus de la concentration de percolation. Cette observation montre que les défauts du réseau ont peu d'effet sur le temps de relaxation des chaînes puisque ce dernier se stabilise très rapidement. Cependant, ce sont ces défauts qui sont à l'origine de l'élargissement de la distribution des temps de relaxation proche de la concentration de percolation (Figure 3.9). A $\alpha\leq 0.38$, l'évolution du temps de relaxation est plus complexe. Comme expliqué plus tôt, la méthode indirecte a dû être utilisée pour étudier la dynamique d'échange des chaînes à $\alpha=0.20$. Nous pouvons voir que quel que soit le chemin de préparation des hydrogels, le temps de relaxation dépend de la concentration. Nous expliquons cette évolution par la difficulté à déterminer

avec précision la valeur du temps de relaxation car il est fortement ralenti dans cette gamme de α .

Intéressons nous à présent à l'évolution du temps de relaxation (τ) des chaînes déterminé à $C \gg C_p$ en fonction du degré d'ionisation des unités AA à 20°C (Figure 3.12). Quand τ est déterminé à différentes concentrations pour le même degré d'ionisation, nous avons pris la moyenne. Trois chemins de préparation peuvent être distingués. Le premier correspond à la préparation des hydrogels par solubilisation directe de la poudre dans le milieu aqueux contenant la quantité d'hydroxyde de sodium requise à 20°C (méthode directe). Le second correspond à leur formation dans le rhéomètre (méthode indirecte) tandis que le troisième utilise le premier protocole mais l'échantillon a été gardé pendant plusieurs jours dans un bain d'huile à 70°C avant mesure (méthode directe). Pour plus de précision sur les protocoles expérimentaux voir le Chapitre 2. Nous pouvons observer que le temps de relaxation moyen des chaînes est identique quel que soit le chemin de préparation et quelle que soit la méthode d'analyse (courbe maîtresse en température ou en temps). Ceci indique que la formation des hydrogels n'est ni chemin dépendante, ni dépendante de la méthode d'analyse.

La méthode indirecte permet de former des hydrogels de manière homogène et de mesurer le temps de relaxation final quel que soit le degré d'ionisation. Une étude détaillée sur la formation des hydrogels dans le rhéomètre sera présentée dans la partie IV de ce chapitre. Lorsque les systèmes sont préparés par la méthode directe à température ambiante, aucun temps de relaxation ne peut être mesuré à $\alpha \leq 0.29$ et à 80°C car les systèmes sont coincés dans un état stationnaire loin de leur état d'équilibre thermodynamique. Nous avons montré qu'un temps de relaxation identique à celui obtenu par la méthode indirecte était mesuré après chauffage prolongé des échantillons à 70°C. Cette procédure permet donc de tendre vers l'équilibre thermodynamique lorsque le temps de relaxation devient très grand. Cependant, la procédure reste contraignante. Notons également qu'à $\alpha > 0.30$ le temps de relaxation est le même quel que soit le chemin de préparation car les échanges sont suffisamment rapides pour que les réseaux atteignent leur équilibre thermodynamique.

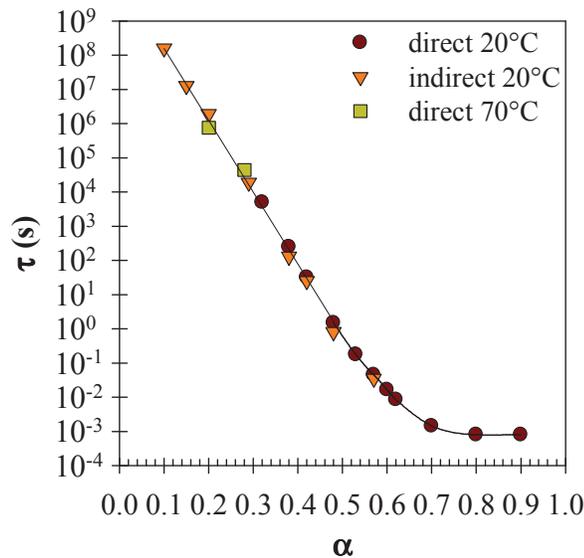


Figure 3.12. Evolution du temps de relaxation moyen des chaînes de TH50 (τ) en fonction du degré d'ionisation (α) à 20°C et pour trois chemins de préparation des échantillons. La ligne solide est un guide pour l'œil.

Ces différentes études nous ont permis de montrer que TH50 est capable de générer des réseaux présentant des échanges dynamiques dont le temps de relaxation des chaînes diminue exponentiellement avec l'augmentation du degré d'ionisation. Ainsi, la dynamique d'échange des chaînes dans les hydrogels est modulable sur 11 décades par simple modification du degré d'ionisation jusqu'à $\alpha=0.70$ où le temps de relaxation moyen (τ) devient constant. Cette évolution spectaculaire peut être expliquée par deux mécanismes moléculaires : soit par une diminution de la barrière énergétique (étape 2 de la Figure 1.11) ou soit par une augmentation de la mobilité des chaînes du cœur (étape 1). Dans le premier cas, l'augmentation du degré d'ionisation impliquerait une augmentation du caractère hydrophile des chaînes. Cette dernière conduirait alors à une diminution de la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant qui faciliterait l'étape 2 de l'extraction du bloc hydrophobe du cœur des micelles. Dans le deuxième cas, l'augmentation du degré d'ionisation impliquerait une augmentation de l'hydratation du cœur des micelles qui conduirait à son tour à une augmentation de la mobilité des chaînes dans le cœur ; ce qui favoriserait le déplacement du bloc hydrophobe à travers le cœur pour atteindre l'interface cœur/couronne (étape 1). Dans la partie I.2 du Chapitre 3, nous avons vu que le taux d'hydratation du cœur augmentait avec le degré d'ionisation. Cependant, nous ne pensons pas que l'étape 1 soit l'étape limitant la dynamique d'échange car la viscosité du bloc hydrophobe en fondu diminue peu lorsque le degré d'ionisation augmente. Pour plus de détails, voir les *supporting informations* de l'article 2. Nous pensons donc que c'est la

diminution du caractère hydrophobe du bloc hydrophobe (étape 2) qui explique l'augmentation exponentielle du temps de relaxation lors de la diminution du degré d'ionisation des unités AA.

Notons que la dépendance en température du temps de relaxation des chaînes est la même quel que soit le degré d'ionisation avec $E_a \approx 110 \text{ kJ/mol}$ (Figure 3.8). Donc, même si le temps de relaxation est très fortement dépendant du degré d'ionisation, la valeur unique de l'énergie d'activation ne peut pas refléter la barrière énergétique nécessaire au bloc hydrophobe pour s'extraire du cœur des micelles.

II.2.3. Influence de la force ionique

L'influence de $[\text{Na}^+]$ sur les propriétés viscoélastiques des hydrogels a été étudiée à $\alpha=0.57$ et à trois concentrations en polymère : 20, 40 et 90g/L. La gamme de concentration en Na^+ étudiée a été restreinte à cause de la séparation de phase observée lors de l'augmentation de la force ionique. A $C=20\text{g/L}$, le système se sépare en deux phases rapidement et cela se produit à plus faible force ionique. A plus forte concentration en polymère, ce processus est lent ; ce qui nous permet de mesurer les propriétés rhéologiques des réseaux avant que la séparation de phase ne survienne. Un test réalisé à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et $[\text{Na}^+]=1.5\text{M}$ a montré que le temps de relaxation n'évolue pas et que G_e diminue peu entre le moment où l'hydrogel est formé et celui où la séparation de phase apparaît (~ 1 mois). Le temps de relaxation et le module élastique G_e sont restés identiques sur toute cette échelle de temps. L'aspect visuel des solutions à $C=40\text{g/L}$ et à différentes forces ioniques est montré dans la Figure 3.13. On peut voir que la turbidité augmente fortement avec la concentration en ions sodium surtout lorsque cette dernière est supérieure à 1M.

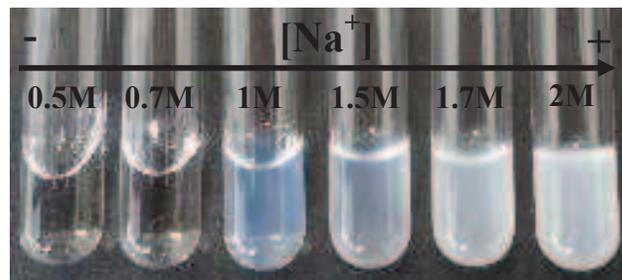


Figure 3.13. Evolution de la turbidité des hydrogels en fonction de la force ionique pour TH50 à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et à des concentrations en Na^+ comprise entre 0.5 et 1.7M.

La dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux a été mesurée à des températures comprises entre 20 et 60°C pour des hydrogels à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et à différentes forces ioniques. La Figure 3.14 a) représente les courbes maîtresses temps-température où $T_{\text{ref}}=20^\circ\text{C}$. Nous observons la présence de liquides viscoélastiques dont le temps de relaxation augmente fortement avec la concentration en Na^+ . La distribution des temps de relaxation est toujours large quelle que soit la concentration en Na^+ . Une courbe maîtresse de ces données expérimentales a pu être réalisée montrant que le processus de relaxation est le même quelles que soient la température et la force ionique (Figure 3.14 b)).

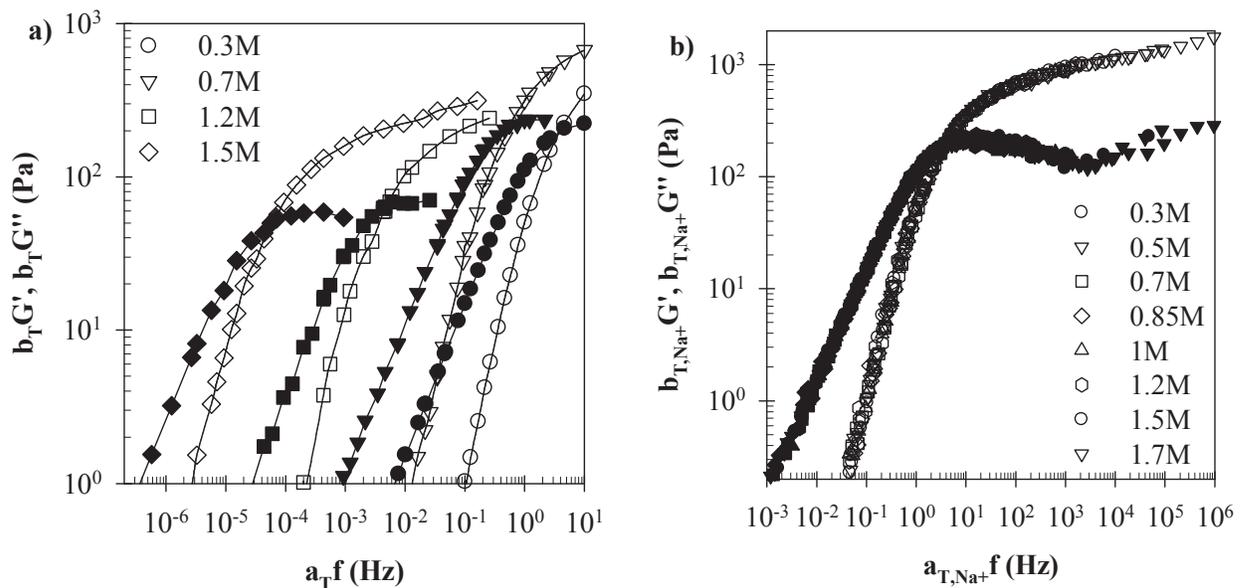


Figure 3.14. a) courbes maîtresses de la dépendance en fréquence des modules élastique (G' , symboles ouverts) et visqueux (G'' , symboles pleins) à différentes concentrations en ions sodium obtenues par une superposition en fréquence-température des données avec $T_{\text{ref}}=20^\circ\text{C}$, pour TH50 à $C=40\text{g/L}$ et $\alpha=0.57$, b) même données que dans le graphique a) après une superposition en fréquence-concentration en Na^+ avec $[\text{Na}^+]_{\text{ref}}=0.3\text{M}$. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

L'énergie d'activation des hydrogels à $C=40\text{g/L}$ et $\alpha=0.57$ a été déterminée à partir des courbes maîtresses temps-température aux différentes concentrations en Na^+ (Figure 3.15 a)). Deux tendances se distinguent suivant la concentration en Na^+ . A faibles concentration, l'énergie d'activation est proche de la valeur obtenue en présence de la concentration minimale en Na^+ . Cette concentration correspond au sel généré lors de l'ajout de l'hydroxyde de sodium pour ioniser les unités AA, soit 0.18M pour $C=40\text{g/L}$. Lorsque la concentration en Na^+ est supérieure à 1M, l'énergie d'activation augmente fortement avec la force ionique et atteint une valeur égale à 175kJ/mol pour $[\text{Na}^+]=1.7\text{M}$.

L'évolution du module élastique est représentée en fonction de la concentration en Na^+ pour les hydrogels à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et à 20°C , dans la Figure 3.15 b). A cette concentration en polymère, les chaînes ne sont pas toutes élastiquement actives puisque $G_e < N_a.C.kT/M_n$ (Figure 3.11 a)). Le module élastique G_e reste indépendant de la concentration jusqu'à $[\text{Na}^+]=0.8\text{M}$ puis diminue d'un facteur quatre à plus fortes concentrations en sel.

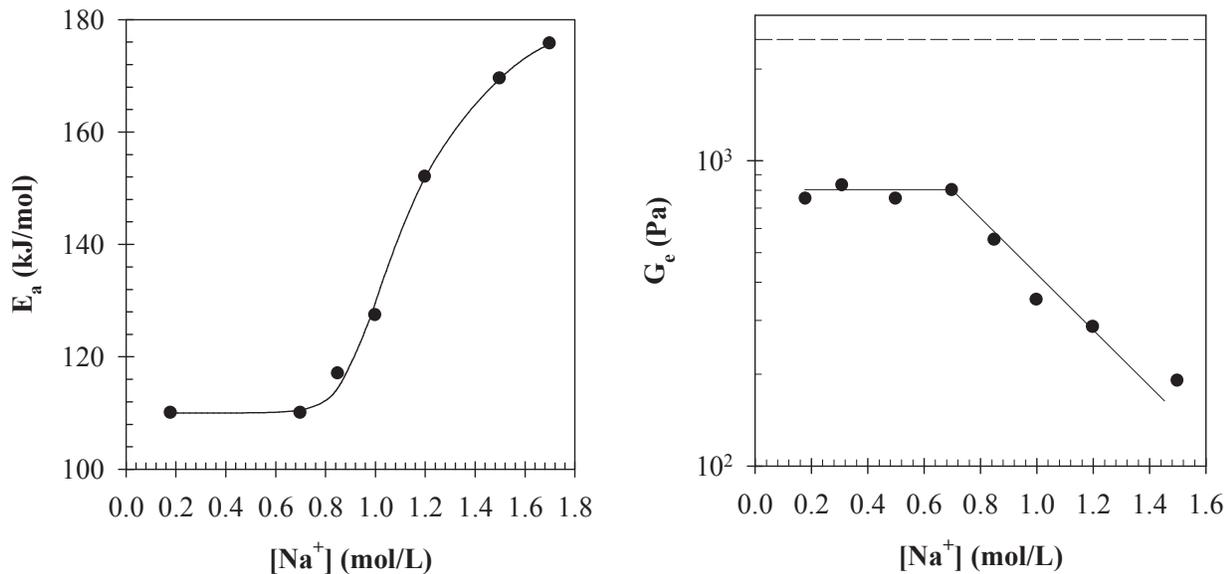


Figure 3.15. Evolution de l'énergie d'activation **a)** et du module élastique G_e à 20°C **b)** en fonction de la concentration en Na^+ pour des hydrogels à $C=40\text{g/L}$ et $\alpha=0.57$. Les lignes continues sont des guides pour l'œil. La ligne en pointillée représente la valeur du module élastique dans le cas idéal d'un réseau caoutchoutique ($G_e = N_a.C.kT/M_n$).

L'augmentation de l'énergie d'activation et la diminution du module élastique se produisent à partir d'une même concentration en ions sodium de 0.8M. Cette observation peut être corrélée à la turbidité des échantillons qui apparaît à une concentration en ions sodium proche de 1M et qui augmente avec la concentration en Na^+ (Figure 3.13). Ce serait donc les hétérogénéités formées au sein des réseaux qui seraient à l'origine de l'augmentation de l'énergie d'activation et de la diminution du module élastique G_e . Ajoutons que la diminution du module élastique peut également être expliquée par une augmentation de la concentration de percolation, comme observée dans la Figure 3.6, ce qui signifie que l'augmentation de l'hétérogénéité du réseau provoquerait une augmentation de la concentration de percolation.

A partir des courbes maîtresses, nous avons déterminé le temps de relaxation des chaînes pour différentes concentrations en polymère et en ions sodium. La Figure 3.16 a) montre que le temps de relaxation des chaînes à 20°C et à différentes forces ioniques présente une petite

dépendance systématique avec la concentration en polymère si on représente les données en fonction de la concentration totale en Na^+ . Cette dernière se compose de la contribution des contre ions et du sel ajouté (Pour plus de détails voir le Chapitre 2). Cependant, lorsque nous considérons uniquement la contribution des ions sodium en excès ($[\text{Na}^+]_{\text{ex}}$), la dépendance en concentration du temps de relaxation disparaît (Figure 3.16 b)).

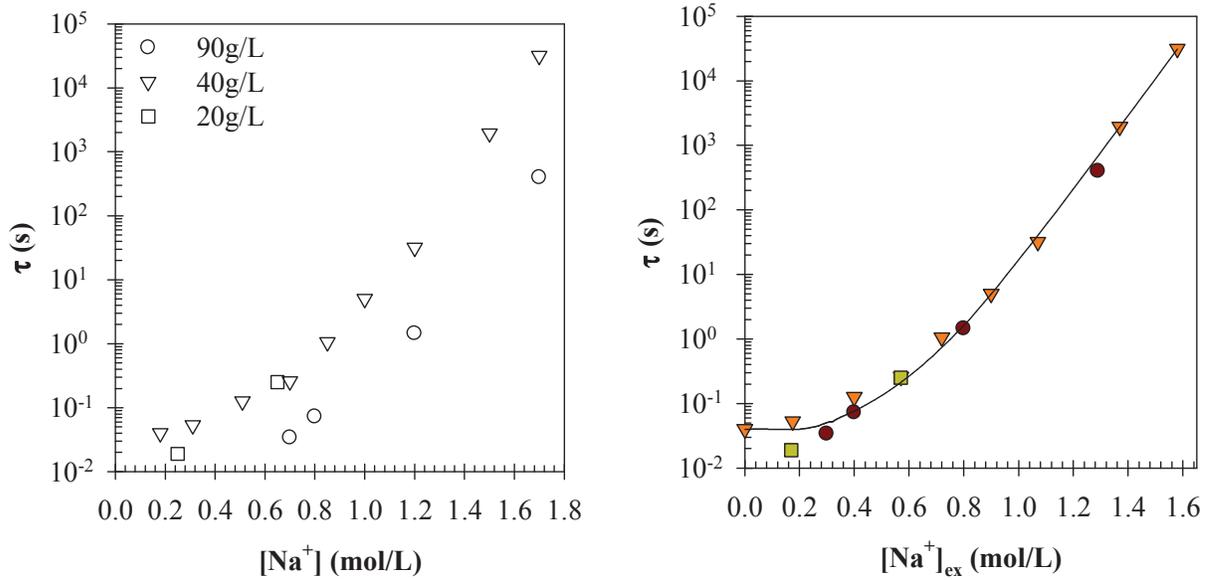


Figure 3.16. Evolution du temps de relaxation des chaînes de TH50 (τ) en fonction de la concentration totale en Na^+ **a)** et de l'excès en Na^+ **b)** pour différentes concentrations en polymère et à $\alpha=0.57$. La ligne continue est un guide pour l'œil.

Le temps de relaxation des liquides viscoélastiques augmente exponentiellement avec l'augmentation de la concentration en ions sodium à forte force ionique ($[\text{Na}^+]_{\text{ex}} \geq 0.4\text{M}$) alors que l'écrantage des interactions électrostatiques est déjà très grand et ne varie plus dans cette gamme de force ionique. L'écrantage des interactions électrostatiques ne peut donc pas expliquer la forte augmentation du temps de relaxation des chaînes à $[\text{Na}^+]_{\text{ex}} > 0.4\text{M}$. Une explication pourrait être que pour un degré d'ionisation moyen donné de TH50, le degré d'ionisation des blocs hydrophobes diminue quand la force ionique augmente comme vu dans la partie I, conduisant à un ralentissement de la dynamique d'échange. Toutefois, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la forte variation de l'énergie d'activation avec la concentration en sel puisque celle-ci ne dépend pas du degré d'ionisation à force ionique constante. Finalement le pH et la force ionique permettent tous les deux de moduler le

caractère hydrophobe du bloc en jouant sur l'ionisation des unités AA présentes dans le cœur des micelles.

L'effet de la nature du sel a également été testé sur le temps de relaxation des chaînes. Pour ce faire, nous avons considéré un sel plus chaotropique (sel qui requière une solvation plus faible et donc conduisant à une hydratation plus importante du bloc hydrophobe) que NaCl, le thiocyanate de potassium (KSCN). Pour un système à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et en présence de $[\text{KSCN}]=1.5\text{M}$ nous avons observé une diminution du temps de relaxation de 2.5 décades par rapport à la même concentration en NaCl. Nous pouvons alors conclure que la nature du sel joue également un rôle important sur la dynamique d'échange des chaînes à fortes concentration en Na^+ et donc peut-être sur l'ionisation du cœur.

II.3. Conclusion

Nous avons mis en évidence que TH50 est capable de générer des hydrogels présentant une dynamique d'échange de chaînes au-dessus de la concentration de percolation. Nous avons également montré que cette dynamique d'échange était modulable par le pH, la force ionique et la température. Le temps de relaxation augmente exponentiellement lorsque le degré d'ionisation diminue, ou quand la force ionique augmente. Cette dépendance pourrait être expliquée en partie par un changement de l'ionisation des unités AA dans le cœur hydrophobe des micelles lors de la modification du degré d'ionisation global du polymère ou de la force ionique.

III. Structure des copolymères amphiphiles à blocs

La précédente partie nous a permis d'étudier les propriétés associatives du tribloc à l'échelle macroscopique. A présent, nous allons sonder le système à une échelle locale ; c'est-à-dire examiner la structure des diblocs et triblocs du milieu dilué à semi-dilué par diffusion de la lumière. Dans un premier temps, nous réaliserons une étude comparative entre le comportement associatif des copolyélectrolytes diblocs et triblocs en milieu aqueux. Dans un deuxième temps nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure des hydrogels. Notons que DH50 a été synthétisé par Elise Lejeune¹⁵⁸ et que les solutions ont toutes été préparées suivant la méthode de préparation indirecte.

III.1. Mesure de la structure des auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs

L'étude structurale des auto-assemblages de copolymères amphiphiles à blocs est réalisée par diffusion statique de la lumière. Dans un premier temps, nous considérerons le cas simple des diblocs. Ensuite, nous étudierons l'effet de l'ajout d'un second bloc hydrophobe sur la micellisation des chaînes et sur leur comportement en milieu aqueux. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Miriam de Suza Lima en post-doctorat au laboratoire. Celle-ci s'est plus particulièrement intéressée à la structure du dibloc DH50. Rappelons que ce dernier présente une composition homologue au tribloc TH50 mais est de taille deux fois plus faible.

III.1.1. Structure des assemblages de diblocs

a) Influence du taux d'ionisation des unités AA

La Figure 3.17 représente l'évolution de la masse molaire apparente (M_a) du dibloc DH50 en fonction de la concentration à différents degrés d'ionisation (α). Nous pouvons distinguer trois comportements différents suivant le degré d'ionisation des unités acide acrylique :

- tout d'abord, à $\alpha=1$ et faible concentration, les chaînes de polymère ne sont pas associées puisque la masse molaire apparente est égale à la masse molaire d'une chaîne libre en solution (M_0). A plus fortes concentrations, la masse molaire apparente diminue à cause des interactions répulsives entre les chaînes.

- pour $\alpha=0.20$, la masse molaire apparente est constante à faibles concentrations mais présente une valeur plus grande que la masse molaire d'une chaîne libre en solution. Ceci montre que les chaînes sont auto-associées formant des micelles de type étoile. Puis, à plus

fortes concentrations, la masse molaire apparente diminue à cause des interactions de volume exclu entre les micelles.

- aux degrés d'ionisation intermédiaires la masse molaire apparente augmente graduellement puis tend vers une valeur plateau ; ce qui montre que les chaînes s'associent progressivement pour générer des micelles de taille bien définie vers 1g/L. A forte concentration, la masse molaire apparente diminue à cause des interactions de volume exclu. Une détermination quantitative de la concentration d'association des chaînes est difficile car l'intensité diffusée devient de plus en plus faible aux faibles concentrations et approche les limites de détection.

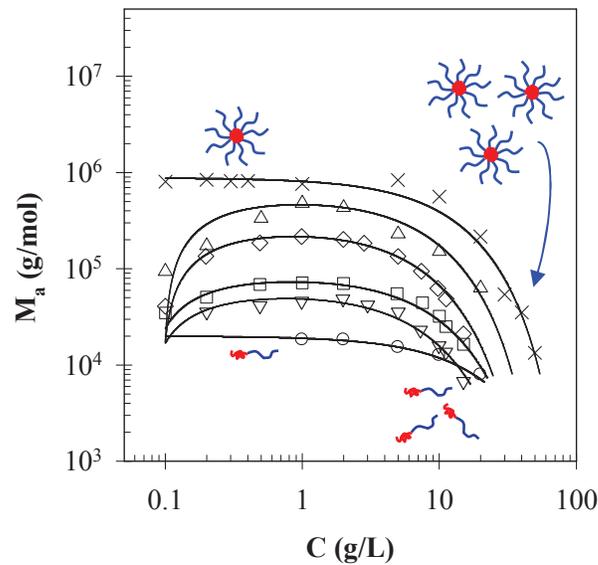


Figure 3.17. a) évolution de la masse molaire apparente (M_a) en fonction de la concentration pour DH50 à $\alpha=1$ (O), 0.80 (∇), 0.67 (\square), 0.57 (\diamond), 0.50 (Δ) et 0.20 (\times) en présence de 0.5M d'ions sodium. Les lignes continues sont les prédictions du modèle décrit à la page 84.

b) Influence de la force ionique

La Figure 3.18 représente l'évolution de la masse apparente (M_a) de DH50 en fonction de la concentration à $\alpha=0.20$ et à différentes concentrations en sel [NaCl]. L'augmentation de la force ionique induit une augmentation progressive de la masse molaire apparente ; c'est-à-dire une variation du nombre d'agrégation des micelles. De plus, les étoiles restent répulsives même à [NaCl]=1.5M.

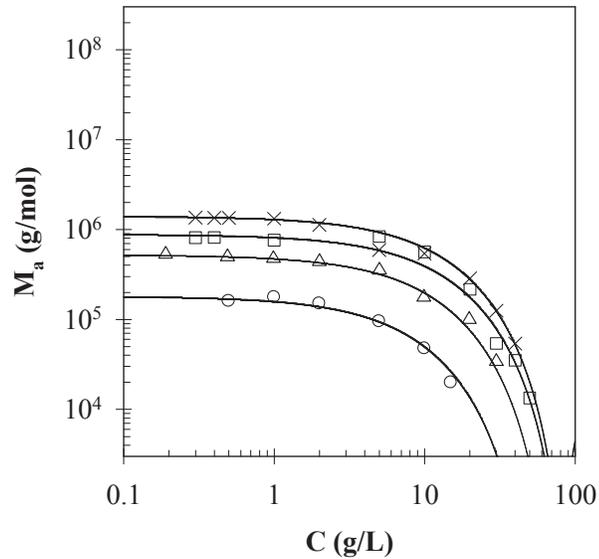


Figure 3.18. Dépendance en concentration de la masse molaire apparente (M_a) de DH50 à $\alpha=0.20$ en présence de $0.13M Na^+$ (O), $0.3M Na^+$ (Δ), $0.5M Na^+$ (\square), $0.7M Na^+$ (\diamond), $1M Na^+$ (∇) et $1.5M Na^+$ (\times). Les lignes continues sont les prédictions du modèle décrit à la page 84.

III.1.2. Structure des assemblages de triblocs

a) Influence du degré d'ionisation des unités AA

Intéressons-nous maintenant à l'effet de l'ajout d'un second bloc hydrophobe sur le comportement des chaînes en solution. L'évolution de la masse molaire apparente (M_a) est représentée en fonction de la concentration en polymère à différents degrés d'ionisation pour TH50 (Figure 3.19). Ici encore, nous distinguons trois comportements suivant le degré d'ionisation des unités AA :

- à $\alpha=1$, les chaînes de polymère sont libres en solution. La masse molaire apparente est égale à la masse molaire d'une chaîne libre en solution (M_u) où M_u présente une valeur deux fois plus grande que la masse molaire de DH50. A fortes concentrations, la masse molaire apparente diminue à cause des interactions répulsives entre les chaînes.

- à $\alpha=0.20$, la masse molaire apparente est constante aux faibles concentrations mais plus grande que la masse molaire des unimères. Ceci signifie que les chaînes se sont auto-associées pour former des micelles de type fleurs de taille bien définie, les deux blocs hydrophobes se retrouvant dans le cœur d'une même micelle et créant une boucle hydrophile. Quand la concentration augmente, la masse molaire apparente augmente à son tour fortement jusqu'à une valeur maximale puis diminue aux fortes concentrations. L'augmentation de la masse

molaire apparente est due à des interactions attractives entre les micelles qui sont suffisamment proches pour se ponter entre elles. Les deux blocs hydrophobes d'une même chaîne se retrouvent alors dans les cœurs de deux micelles différentes. A plus fortes concentrations, les interactions répulsives finissent par contre-balancer puis dominer ces forces attractives, conduisant à une diminution de la masse molaire apparente.

- pour les valeurs de α intermédiaires, la masse molaire apparente augmente initialement progressivement jusqu'à un pseudo plateau, puis augmente de nouveau jusqu'à atteindre une valeur maximale avant de diminuer. L'augmentation initiale de la masse molaire apparente est due à l'association progressive des unimères comme pour le DH50. Ensuite, le mécanisme est identique à celui présenté ci-dessus ; à savoir que les micelles s'agrègent par pontage en augmentant la concentration, conduisant à une forte augmentation de la masse molaire apparente. Toutefois, aux plus fortes concentrations, les interactions attractives sont dominées par les interactions répulsives résultant en une diminution de la masse molaire apparente. Comme observé pour DH50, l'association progressive des chaînes de TH50 diminue fortement quand le degré d'ionisation diminue. Cependant, dans le cas du tribloc, nous pouvons remarquer que l'association progressive des unimères commence à une concentration en polymère supérieure à ce qui est observé pour le dibloc pour un degré d'ionisation (α) donné. Cette tendance est en accord avec la théorie ⁶ et les résultats expérimentaux ⁴⁻⁵ observés dans la littérature pour d'autres systèmes associatifs.

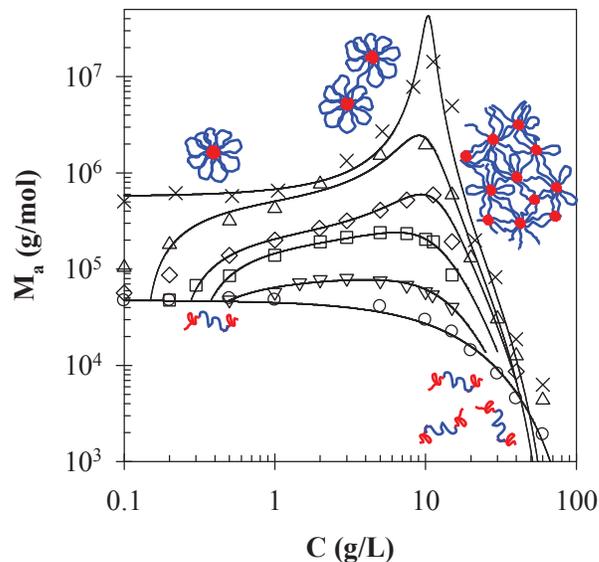


Figure 3.19. Evolution de la masse molaire apparente (M_a) en fonction de la concentration pour TH50 à $\alpha=1$ (O), 0.80 (∇), 0.67 (□), 0.57 (◇) and 0.50 (Δ) and 0.20 (×) en présence de 0.5M d'ions sodium. Les lignes continues sont les prédictions du modèle décrit à la page 84.

Nous pouvons conclure que l'ajout d'un second bloc hydrophobe pour passer d'un dibloc à un tribloc induit des interactions attractives du fait de l'agrégation des micelles fleurs par pontage. Nous pouvons constater que TH50 se comporte de la même manière que des triblocs neutres^{8, 14-15, 26}. Cette observation infirme les prédictions théoriques de Potemkin et al. qui estiment que la formation de micelles fleurs n'était pas possible dans le cas de copolyélectrolytes amphiphiles à blocs en raison des fortes interactions répulsives au sein de la couronne chargée¹⁷¹. Le pontage serait alors plus favorable même à faible concentration, conduisant à la formation de « clusters » de micelles de taille bien définie. Ces prédictions ont été confirmées expérimentalement mais uniquement dans le cas de systèmes gelées¹⁷².

b) Influence de la force ionique

La Figure 3.20 montre l'évolution de la masse molaire apparente (M_a) en fonction de la concentration en polymère à $\alpha=0.20$ pour différentes concentrations en NaCl. Nous pouvons voir que l'augmentation de la force ionique implique une forte augmentation de la masse molaire apparente aux concentrations intermédiaires due à une forte augmentation des interactions attractives. Pour des concentrations en NaCl supérieures à 0.5M, la masse molaire apparente diverge ; ce qui se traduit macroscopiquement par une séparation de phase. La phase inférieure est composée d'un gel dense de polymère alors que le surnageant contient peu de chaînes libres et de micelles. Cette divergence se produit à des concentrations de plus en plus faibles lorsque la concentration en NaCl augmente.

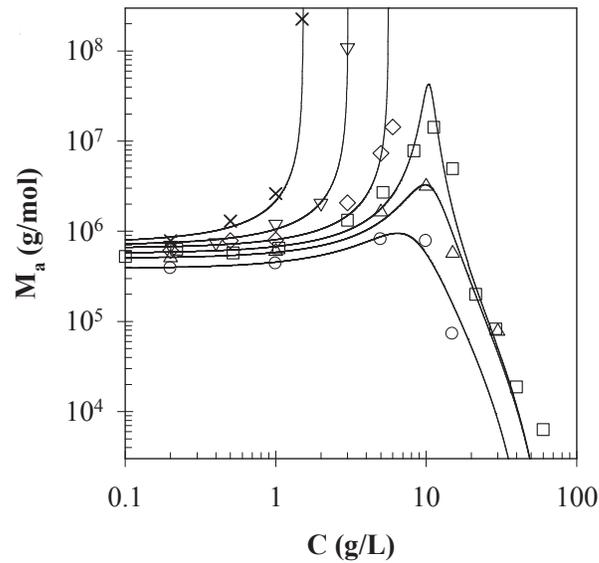


Figure 3.20. Dépendance en concentration de la masse molaire apparente (M_a) de TH50 à $\alpha=0.20$ en présence de $0.13M Na^+$ (O), $0.3M Na^+$ (Δ), $0.5M Na^+$ (\square), $0.7M Na^+$ (\diamond), $1M Na^+$ (∇) et $1.5M Na^+$ (\times). Les lignes continues sont les prédictions du modèle décrit à la page 84.

III.1.3. Modélisation de l'association des diblocs et des triblocs

a) Modèle des sphères dures collantes

De manière à décrire plus quantitativement le mécanisme d'association des polymères amphiphiles à blocs, nous avons mis en œuvre un modèle où les micelles fleurs de TH50 sont décrites comme des sphères collantes et les micelles étoiles de DH50 comme des sphères répulsives. Ce modèle combine une contribution répulsive (volume exclu) qui fait intervenir l'équation de Carnahan-Starling¹⁷³ et une contribution attractive (pontage) faisant intervenir le second coefficient du Viriel, A. Il permet de décrire l'évolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration suivant l'expression :

$$M_a = M_{mic} \times \left(\frac{1 + 4\varphi_e + 4\varphi_e^2 - 4\varphi_e^3 + \varphi_e^4}{(1 - \varphi_e)^4} - 2A\varphi_e \right)^{-1} \quad (3.2)$$

où φ_e est la fraction volumique effective des micelles et M_{mic} leur masse molaire. φ_e peut être estimée comme égale à C/C^* avec C^* la concentration d'empilement compact. Les données pour le dibloc ont pu être modélisées avec un paramètre attractif fixé à zéro ; ce qui confirme que seules les interactions répulsives régissent le comportement des micelles à fortes concentrations comme indiqué auparavant.

Aux faibles concentrations, l'évolution de la masse molaire moyenne en masse (M_w) peut être décrite comme un processus de micellisation coopératif analogue à celui des tensioactifs moléculaires^{1,7} :

$$\begin{aligned} \text{pour } C < \text{CMC} : M_w &= M_u \\ \text{pour } C \geq \text{CMC} : M_w &= \frac{M_u \times \text{CMC} + M_{mic} \times (C - \text{CMC})}{C} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Les deux effets sont combinés en remplaçant M_{mic} dans l'équation 3.2 par M_w de l'équation 3.3.

b) Résultats du modèle

L'ajustement des données expérimentales avec le modèle décrit précédemment correspond aux lignes continues dans les Figure 3.17 a), Figure 3.18 a), Figure 3.19 a) et Figure 3.20 a). L'accord modèle/expérience peut être estimé relativement correct excepté aux faibles concentrations parce que la micellisation des chaînes est progressive^{8-9, 14-16, 19-26}. En utilisant la modèle, nous pouvons déduire la masse molaire vraie des micelles, et donc leur nombre d'agrégation ($N_{agg} = M_{mic}/M_u$) et quantifier les interactions attractives. Par contre, la concentration micellaire critique est difficile à déterminer précisément à cause du caractère progressif de la micellisation observée ici et de la limite de détection de l'intensité diffusée.

- Influence du degré d'ionisation

La Figure 3.21 représente l'évolution du nombre d'agrégation des micelles en fonction du degré d'ionisation des unités AA. Nous observons que DH50 et TH50 présentent qualitativement le même comportement. Le nombre d'agrégation des micelles est constant à $\alpha \leq 0.50$ puis, diminue progressivement en augmentant le degré d'ionisation jusqu'à totale dissociation des micelles à $\alpha = 1$. Pour TH50 à $\alpha = 1$, le nombre d'agrégation en équivalent dibloc est égal à deux car les chaînes sont composées de deux blocs hydrophobes. Cette évolution est en accord avec les prédictions de Borisov et al. dans le cas des diblocs amphiphiles polyélectrolytes présentant des unités acides ou basiques faibles¹⁰⁰. La diminution progressive du nombre d'agrégation avec le degré d'ionisation des unités AA a aussi été observée par Lejeune dans le cas du DH50 et par Dutertre et Borisova pour d'autres copolyélectrolytes¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Cependant, tous ces auteurs n'ont mesuré que des nombres

d'agrégation apparents, c'est-à-dire à une concentration donnée sans tenir compte de la CMC et des interactions.

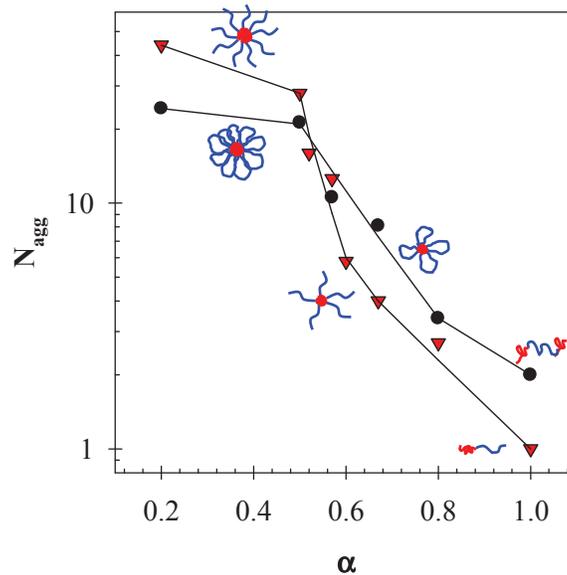


Figure 3.21. Evolution du nombre d'agrégation (N_{agg}) en fonction du degré d'ionisation des unités acide acrylique pour DH50 (▼) et TH50 (●) en présence de 0.5M de Na^+ . Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

La diminution du nombre d'agrégation des micelles s'accompagne d'une diminution de leur rayon hydrodynamique. Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 3.1. Notons qu'aux faibles degrés d'ionisation, les rayons hydrodynamiques de DH50 et de TH50 sont égaux alors que le nombre d'agrégation de DH50 est deux fois plus grand que celui de TH50. Nous pouvons expliquer cette observation par la faible dépendance de la taille des couronnes avec le nombre d'agrégation. Le Tableau 3.1 montre également que la diminution du degré d'ionisation induit une augmentation du paramètre attractif.

Tableau 3.1. Rayon hydrodynamique et paramètre d'attraction des micelles de DH50 et de TH50 en présence de 0.5M de Na^+ .

α	DH50		TH50		A
	R_h (nm)	N_{agg}	R_h (nm)	N_{agg}	
0.2	13	44	13	24	10.55
0.5	13	28	13	21	9.8
0.57	11	13	12	10	9
0.67	5.7	4	11	8	7
0.8	5.4	2.7	8.5	3	5
1	5	1	5.5	2	0

- Influence de la force ionique

La Figure 3.22 a) montre l'évolution du nombre d'agrégation des micelles en fonction de la force ionique à $\alpha=0.20$. Les valeurs des rayons hydrodynamiques sont regroupées dans le Tableau 3.2. Nous constatons que le nombre d'agrégation de TH50 augmente un peu avec la force ionique contrairement à celui du DH50 qui augmente plus fortement. Le rayon hydrodynamique des micelles (R_h) n'augmente presque pas avec la force ionique dans les deux cas ce qui montre que les chaînes restent fortement étirées.

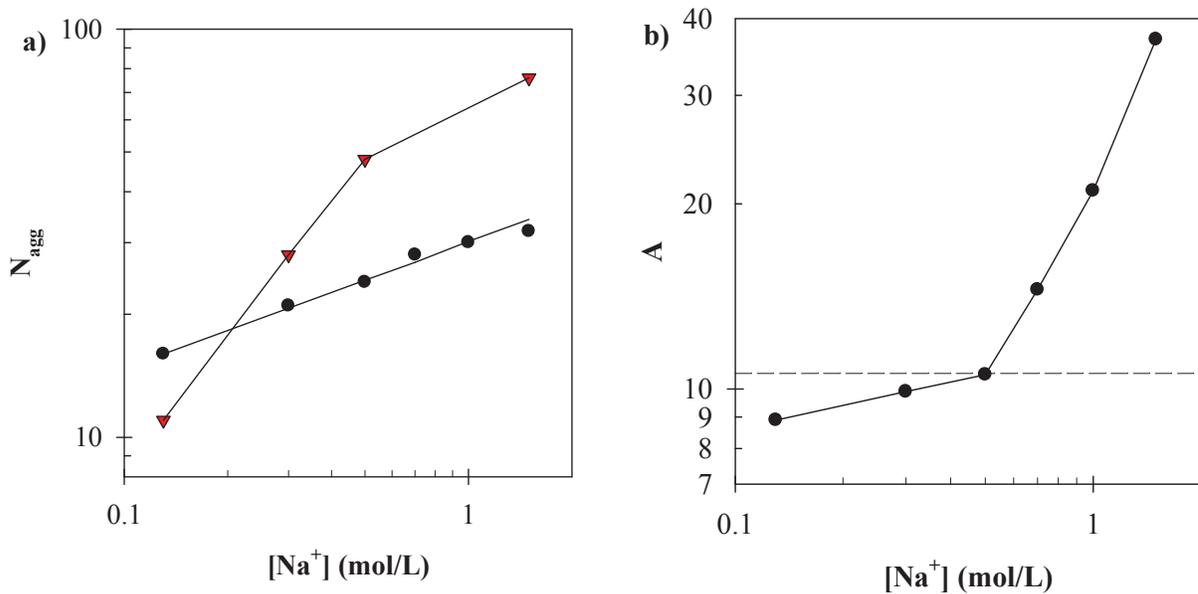


Figure 3.22. Evolution **a)** du nombre d'agrégation (N_{agg}) et **b)** du paramètre attractif (A) en fonction de la concentration en ion sodium pour DH50 (▼) et TH50 (●) présentant un degré d'ionisation égal à 0.20. Les lignes continues sont des guides pour l'œil tandis que la ligne en pointillé correspond à la valeur critique où une séparation de phase est prédite dans le cas de sphères dures collantes.

L'effet de la force ionique sur le paramètre attractif est représenté dans la Figure 3.22 b). Nous pouvons voir que le paramètre attractif augmente faiblement jusqu'à une concentration en Na^+ égale à 0.5M. Le paramètre attractif vaut alors 10.55 ; ce qui correspond à une valeur très proche de la valeur critique où une séparation de phase se produit ($A_c=10.6$ ¹⁷⁴) comme prédit théoriquement dans le cas de sphères dures collantes. Pour $[Na^+]>0.5M$, le système se sépare en deux phases et le paramètre attractif devient alors très fortement dépendant de la force ionique. Pour des concentrations en Na^+ si élevées, les interactions électrostatiques sont déjà majoritairement écrantées et l'effet de la concentration en ions sodium sur le paramètre attractif n'est donc pas un effet d'écrantage. On peut plutôt envisager une modification de l'hydratation globale des systèmes et donc de l'ionisation du bloc hydrophobe.

Tableau 3.2. Nombre d'agrégation, rayon hydrodynamique et paramètre attractif des micelles de DH50 et de TH50 à $\alpha=0.20$.

[Na ⁺] (mol/L)	DH50		TH50		
	N _{agg}	R _h (nm)	N _{agg}	R _h (nm)	A
0.13	11	12	16	12	8.9
0.3	28	13	21	12.5	9.9
0.5	48	13	24	13	10.55
0.7	-	-	28	13	14.5
1	-	-	30	13.5	21
1.5	76	15	32	14	37

III.2. Analyse des solutions en diffusion dynamique de la lumière

La diffusion statique de la lumière a permis de sonder la structure des auto-assemblages de copolymères à blocs (DH50 et TH50) du milieu dilué à concentré. Nous allons à présent nous intéresser à la mise en évidence de la formation des hydrogels, et à l'analyse de leurs fluctuations de concentrations associées, par diffusion dynamique de la lumière. Les effets de la température, du degré d'ionisation et de la force ionique sur la structure des hydrogels seront étudiés. Les résultats présentés ci-dessous font l'objet d'une publication en cours d'écriture.

La dépendance en concentration des fonctions d'auto-corrélation pour des solutions à $\alpha=0.50$, $[\text{Na}^+]=0.5\text{M}$ et pour $q=1.9\times 10^7\text{m}^{-1}$ est représentée dans la Figure 3.23 a) alors que la Figure 3.23 b) montre les distributions des temps de relaxation correspondantes, obtenus par analyse GAUSS-GEX (voir page 50). A $C<15\text{g/L}$, un seul mode de relaxation rapide diffusif est présent dont le temps de relaxation augmente avec l'augmentation de la concentration à partir de $C=1\text{g/L}$. A $C>1\text{g/L}$, la relaxation reflète la diffusion des micelles fleurs alors que la formation d'agrégats de plus en plus gros par pontage de micelles mène à l'augmentation du temps de relaxation à plus fortes concentrations.

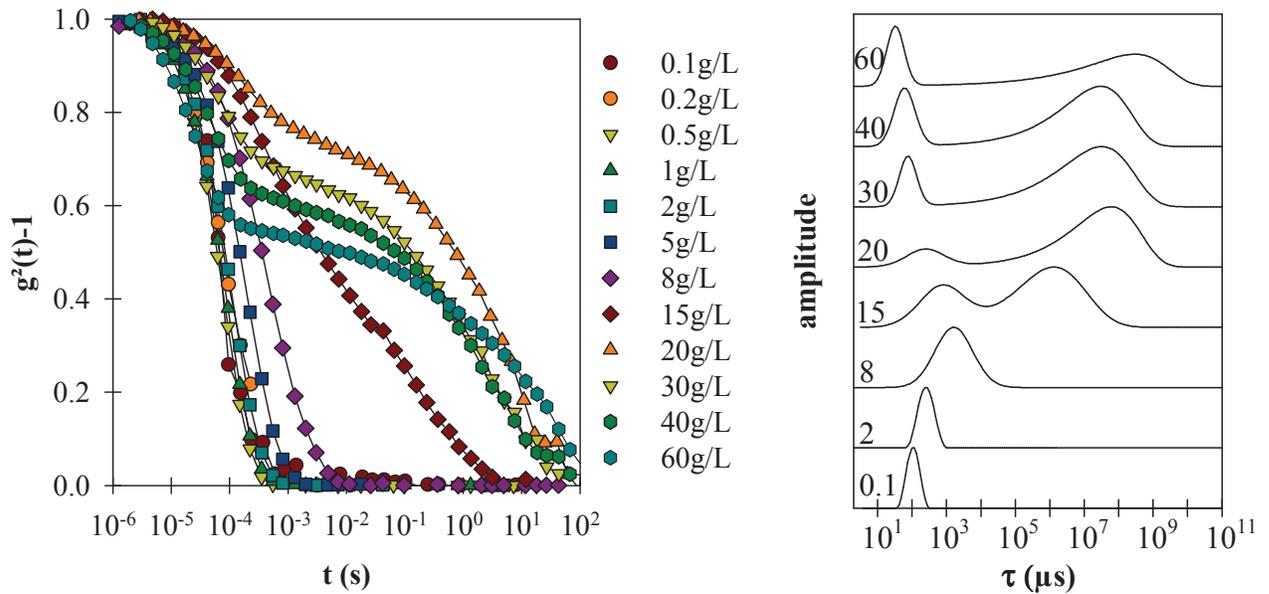


Figure 3.23. Fonctions de corrélation à $q=1.9 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ **a)** et distributions des temps de relaxation correspondantes **b)** pour des solutions de TH50 à différentes concentrations, $\alpha=0.50$ et avec $0.5M$ de Na^+ . Les lignes continues dans la figure a) sont des guides pour l'œil.

A $C \geq 15 \text{ g/L}$, un second mode de relaxation apparaît. Ce second mode correspond à la création du réseau par percolation des différents agrégats. En effet, il n'est pas visible dans le cas du DH50 même à fortes concentrations (Figure 3.24). Ces observations sont en adéquation avec les mesures de rhéologie en écoulement où nous avons montré que la concentration de percolation était proche de 15 g/L à $\alpha=0.50$ (partie II.1). Le mode de relaxation rapide représente, au-delà de C_p , la diffusion coopérative du réseau, autrement dit sa respiration.

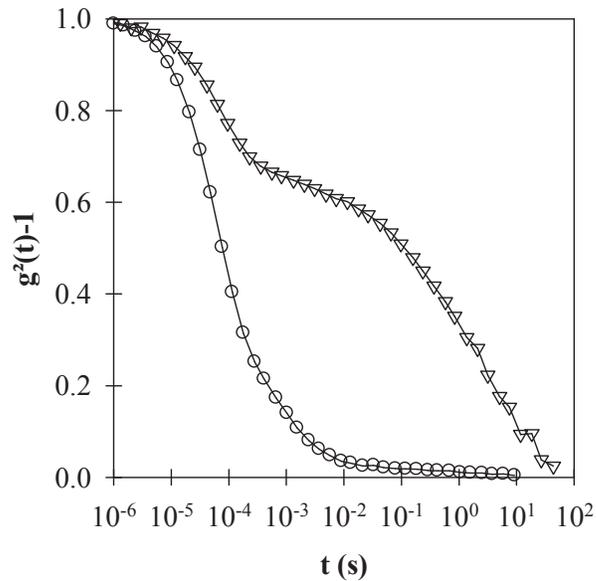


Figure 3.24. Comparaison entre la fonction de corrélation de TH50 (∇) and de DH50 (O) à $C=30\text{g/L}$, $\alpha=0.50$ et avec $0.5M$ de Na^+ . Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

III.2.1. Origine du mode rapide

La dépendance en concentration du rayon hydrodynamique apparent (R_{ha}), déterminé à partir du mode rapide, est représentée à différents degrés d'ionisation pour le dibloc et le tribloc dans la Figure 3.25 a) et b). Il présente la même tendance que la masse molaire apparente (Figure 3.18 et Figure 3.19) car la valeur du rayon hydrodynamique apparent est régie par le même type d'interactions au sein des systèmes que celui de la masse molaire apparente.

En milieu dilué, le rayon hydrodynamique apparent correspond à celui des micelles. Le mode rapide permet donc de déterminer, à faible concentration, le rayon hydrodynamique des micelles via l'équation de Stokes-Einstein. Lorsque la concentration en polymère augmente, le rayon hydrodynamique apparent ne correspond plus exactement au rayon hydrodynamique vrai des objets diffusants car il est influencé par les interactions. On peut alors relier R_{ha} à la longueur de corrélation (ξ) du système. Pour DH50, la longueur de corrélation diminue lorsque la concentration augmente car les micelles subissent des interactions répulsives. Pour TH50, la longueur de corrélation augmente dans un premier temps, due à des interactions attractives entre les micelles (pontage). Puis, dans un deuxième temps, elle passe par un maximum avant de diminuer à plus forte concentration à cause des interactions répulsives qui finissent par dominer les interactions attractives. Pour les réseaux, la longueur de corrélation

représente la respiration du réseau et elle diminue lorsque la concentration augmente ; ce qui signifie que le réseau devient de plus en plus homogène.

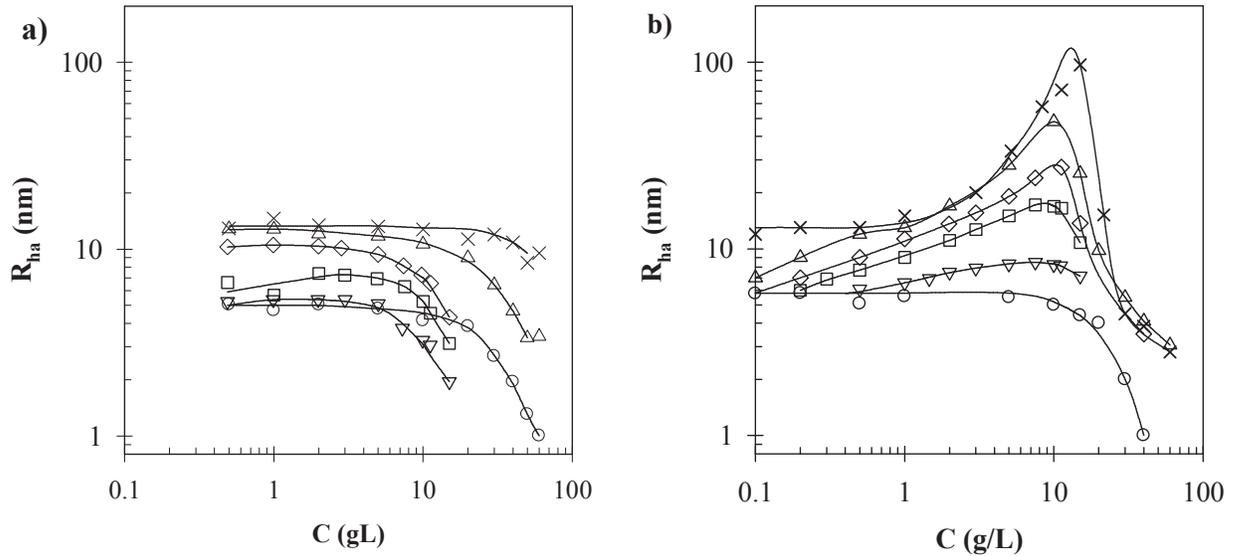


Figure 3.25. Evolution du rayon hydrodynamique apparent (R_{ha}) en fonction de la concentration pour DH50 **a)** et TH50 **b)** à $\alpha=1$ (O), 0.80 (∇), 0.67 (\square), 0.57 (\diamond), 0.50 (Δ) et 0.20 (\times) en présence de 0.5M d'ions sodium. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

III.2.2. Origine du mode lent

Pour comprendre l'origine du mode lent, nous avons représenté, dans un premier temps, les fonctions d'auto-corrélation d'un hydrogel à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et en présence de $[\text{Na}^+]=0.5\text{M}$ (Figure 3.26 a)) en fonction du vecteur d'onde (q). L'amplitude relative du mode lent est indépendante de q alors que les deux modes rapides et lents se décalent vers les temps plus courts quand q augmente. Ceci signifie que le mode lent n'est pas q -indépendant comme rapporté dans la littérature pour la majorité des réseaux de triblocs²⁹⁻³⁴. Ensuite, après normalisation de l'axe temps par q^2 , seuls les modes rapides se superposent (Figure 3.26 b)). Comme nous l'avons dit précédemment, ces derniers correspondent à la diffusion coopérative du réseau.

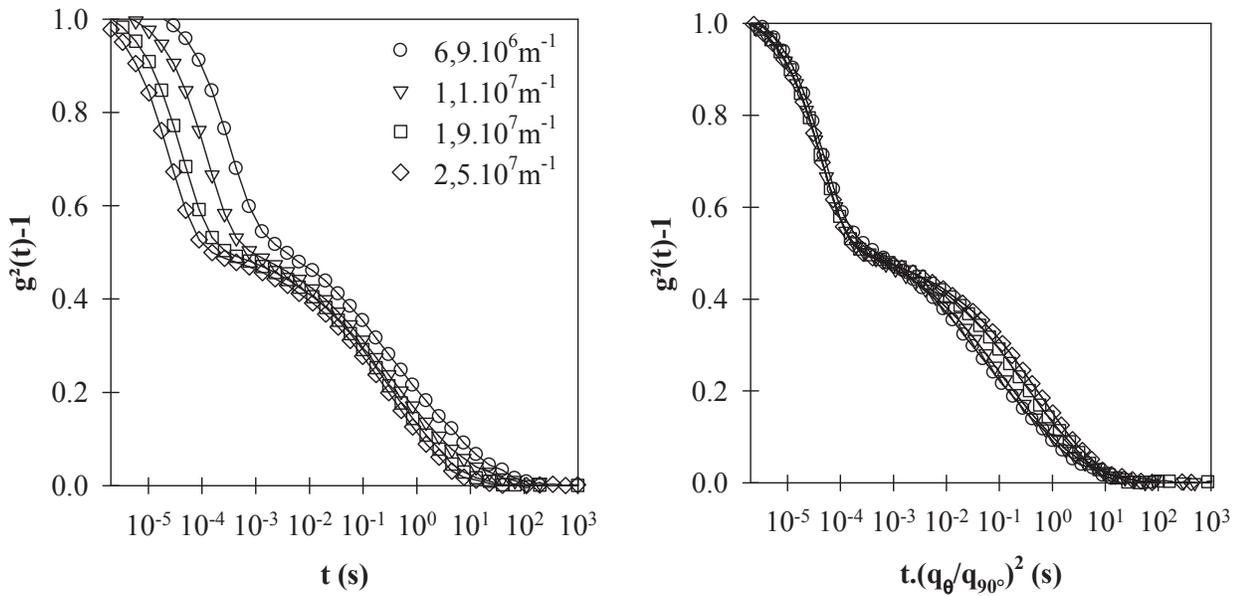


Figure 3.26. a) dépendance en q des fonctions de corrélation pour des solutions de TH50 à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et avec 0.5M de Na^+ , **b)** mêmes données que dans la figure a) après normalisation par q^2 . Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

Le mode lent n'est donc ni causé par la relaxation des chaînes du réseau (q -indépendant)²⁹⁻³⁴ ni par la diffusion de particules (q^2 -dépendant)^{30-31, 33}. Au contraire, il a été montré q -dépendant comme dans le cas de gels colloïdaux¹⁷⁵⁻¹⁷⁶. Il correspond alors à un mouvement balistique de défauts du réseau dont la vitesse est calculée en considérant le temps de relaxation du mode lent (τ_s) pris au maximum de la distribution : $v=1/(q.\tau_s)$. La vitesse est représentée en fonction de q , dans la Figure 3.27. Des systèmes à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et avec d'autres $[\text{Na}^+]$ sont également représentés mais seront discutés plus tard. Ce graphique suggère que le déplacement linéaire des défauts se prolonge sur de longues distances (plusieurs centaines de nanomètres) sans changer de vitesse. En effet, v reste q -indépendant jusqu'à la limite de l'échelle d'observation de la diffusion de la lumière, soit $q^{-1}=200\text{nm}$.

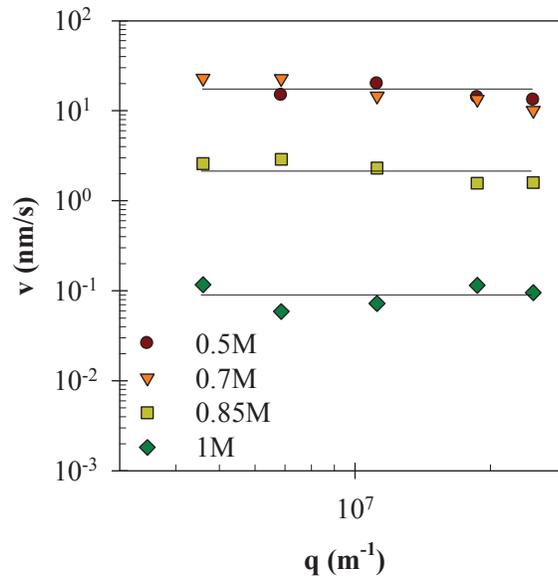


Figure 3.27. Dépendance en q de la vitesse de relaxation des hétérogénéités pour des solutions à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et avec différentes concentrations en Na^+ . Les lignes solides sont des guides pour l'œil.

III.2.3. Effet de la température

L'effet de la température a été testé sur un hydrogel à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et en présence de $[\text{Na}^+]=0.5\text{M}$. Les fonctions de corrélation sont représentées à $q=1.9\times 10^7\text{m}^{-1}$ dans la Figure 3.28 a), où l'axe du temps est normalisé par la viscosité de l'eau. Le mode rapide se superpose à toutes les températures signifiant que la longueur de corrélation du réseau ($\xi=3.5\text{nm}$) est indépendante de la température. La température n'a pas non plus d'impact sur l'amplitude du mode lent. Le nombre de défauts reste donc constant lorsque la température augmente. Par contre, après normalisation par la viscosité de l'eau, le temps de relaxation du mode lent diminue avec l'augmentation de la température montrant qu'il n'est pas contrôlé par la viscosité du solvant. Cette tendance est réversible lorsque la température est de nouveau diminuée.

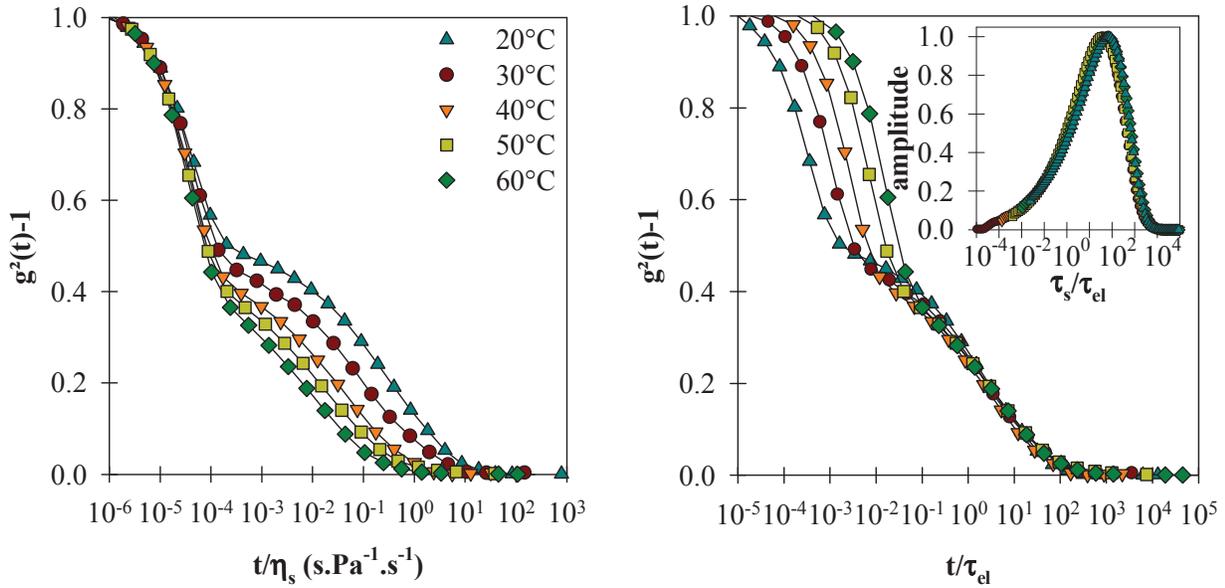


Figure 3.28. *a)* dépendance en température des fonctions de corrélation pour un système à $C=40g/L$, $\alpha=0.57$ et en présence de $0.5M$ de Na^+ , *b)* mêmes données que dans la figure *a)* après normalisation par le temps de relaxation élastique (τ_{el}). L'insertion représente les distributions des temps de relaxation normalisées par τ_{el} . Les lignes solides sont des guides pour l'œil.

Cependant, si l'on normalise l'axe du temps par le temps de relaxation des chaînes (τ_{el}) ou la viscosité macroscopique de l'hydrogel (η), déterminés à chaque température par rhéologie, les modes lents se superposent. Rappelons que τ_{el} et η ont pratiquement la même dépendance en température. Nous avons représenté la normalisation de t par τ_{el} dans la Figure 3.28 b). Ce résultat prouve que le mode lent est bien corrélé à la relaxation de la déformation du réseau. De plus, la distribution large des temps de relaxation mesurée en DLS est cohérente avec celle mesurée en rhéologie (voir l'insertion de la Figure 3.28 b)).

Nous expliquons le mouvement balistique des défauts par un relâchement brusque de contraintes élastiques dans le réseau. Le suivi cinétique de la formation in-situ d'hydrogels (méthode indirecte), par diffusion de la lumière, a permis de mettre en évidence que l'intensité diffusée correspondant au mode lent augmentait pendant sa formation puis devenait constante au bout de 24 heures. Donc, nous pensons que ces contraintes seraient générées pendant la formation du réseau et que leur relâchement conduirait alors à un vieillissement extrêmement lent du réseau. Cependant, le mécanisme moléculaire de ce processus balistique n'est toujours pas clair à l'heure actuelle.

III.2.4. Effet de α

Regardons, à présent, l'effet du degré d'ionisation des unités AA sur le mode lent. Pour cela, nous avons étudié la formation d'un réseau à $\alpha=0.20$ et $[\text{Na}^+]=0.5\text{M}$. Les fonctions de corrélation sont représentées à différentes concentrations en polymère, dans la Figure 3.29. Comme pour les solutions à $\alpha=0.50$, un seul mode de relaxation rapide est visible à faibles concentrations. Il correspond à la diffusion des micelles individuelles à $C<1\text{g/L}$, et à celle des agrégats de micelles à plus fortes concentrations. Un second mode de relaxation lent apparaît à $C=15\text{g/L}$ qui correspond, là encore, à la formation d'un réseau tridimensionnel. Cependant, cette fois-ci, le mode lent ne relaxe pas dans la fenêtre d'observation temporelle de la DLS car le temps de relaxation des chaînes mesuré en rhéologie est extrêmement lent ($\tau_{el}=10^6\text{s}$). Le réseau est dit non ergodique ; ce qui signifie que l'intensité diffusée par le système dépend de sa position spatiale et temporelle. Ces résultats montrent, là encore, que le mode lent est corrélé au temps de vie des ponts et à la viscosité.

L'amplitude du mode rapide augmente entre 15 et 20g/L puis varie très peu à plus fortes concentrations ce qui signifie que l'homogénéité des réseaux ne varie que très peu avec la concentration au-delà de la concentration de percolation. Par contre, le nombre de défauts des réseaux à $\alpha=0.20$ est nettement plus grand que dans les réseaux à $\alpha=0.50$ (Figure 3.23) car l'amplitude du mode lent est beaucoup plus élevée aux plus faibles degrés d'ionisation.

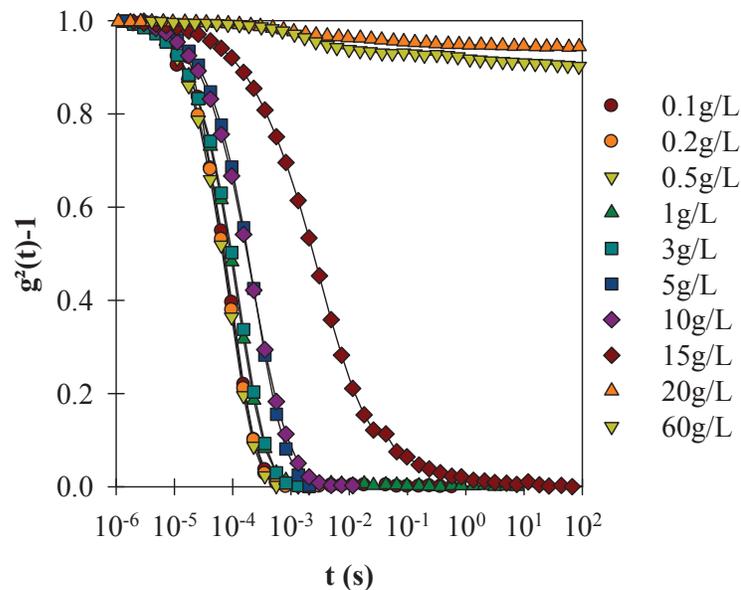


Figure 3.29. Evolution des fonctions de corrélation des solutions à différentes concentrations, $\alpha=0.20$ et en présence de 0.5M de Na^+ . Les lignes solides sont des guides pour l'œil.

III.2.5. Effet de la force ionique

La Figure 3.30 montre l'évolution de l'intensité totale diffusée et des intensités diffusées correspondant au mode rapide et au mode lent pour des hydrogels à $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$ et en présence de $0.5 \leq [\text{Na}^+] \leq 1\text{M}$. Nous constatons que l'intensité diffusée correspondant au mode rapide augmente peu avec la concentration en ions sodium ; ce qui montre que l'hétérogénéité du réseau varie peu lorsque la force ionique augmente. Par contre, l'intensité diffusée correspondant au mode lent augmente fortement lorsque la concentration en Na^+ augmente. Ce résultat signifie que le nombre de défauts augmente dans le réseau quand la force ionique augmente.

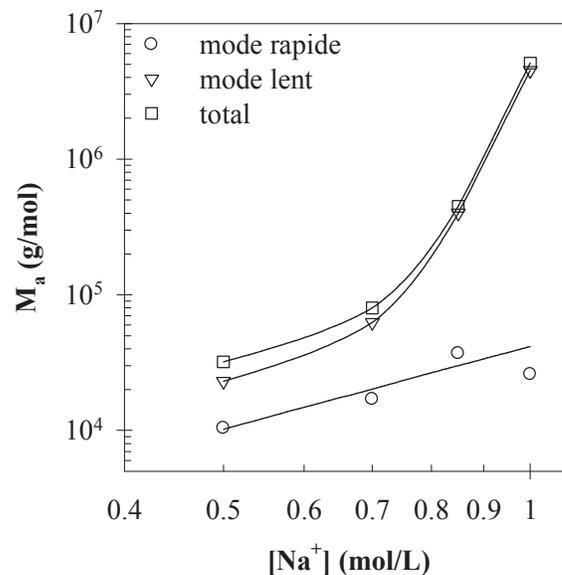


Figure 3.30. Evolution de l'intensité totale diffusée par la solution, le mode rapide et le mode lent en fonction de la concentration en Na^+ pour des systèmes à $C=40\text{g/L}$ et à $\alpha=0.57$. Les lignes solides sont des guides pour l'œil.

La Figure 3.31 a) présente les fonctions de corrélation des hydrogels à $T=20^\circ\text{C}$ et aux différentes forces ioniques. Le temps de relaxation du mode rapide se décale légèrement vers les temps longs indiquant que la longueur de corrélation des réseaux augmente faiblement de 3.5 à 4.5nm avec l'augmentation de la concentration en Na^+ . Cette évolution est en accord avec la faible augmentation de l'intensité diffusée correspondant au mode rapide (Figure 3.30).

Quelle que soit la concentration en Na^+ , le temps de relaxation du mode lent est lié aux propriétés du réseau car la normalisation de l'axe temps par τ_{el} ou par la viscosité de la solution conduit toujours à la superposition des fonctions de corrélation (Figure 3.31 b)). La

masse apparente correspondant au mode lent a été montrée indépendante du vecteur d'onde ; ce qui nous permet d'affirmer que les défauts présentent une taille inférieure à 15nm (limite de détection). Malgré leur petite taille, les défauts se déplacent sur de longues distances comme expliqué dans la partie III.2.1. De plus, leur vitesse diminue lorsque $[\text{Na}^+]$ augmente car τ_{el} augmente ou parce que la viscosité du milieu (η) augmente (Figure 3.27).

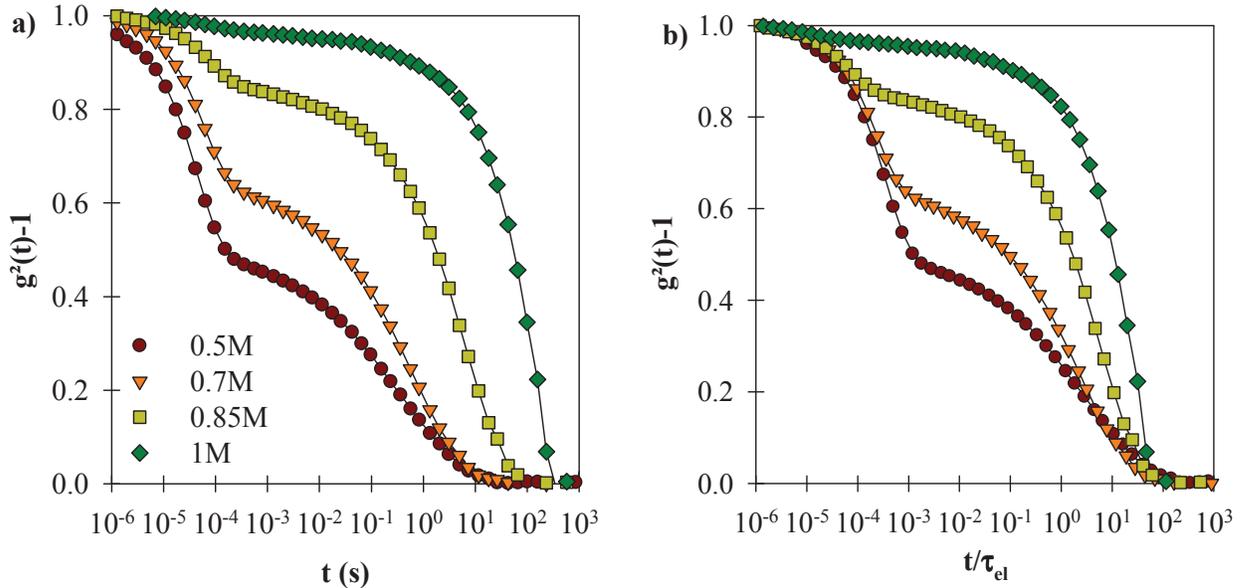


Figure 3.31. **a)** évolution des fonctions de corrélation à $q=1.9 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ en fonction de la concentration en Na^+ pour des solutions à $C=40\text{g/L}$ et à $\alpha=0.57$, **b)** mêmes données que dans la figure a) après normalisation par le temps de relaxation élastique (τ_{el}). Les lignes solides sont des guides pour l'œil.

III.3. Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré la formation de micelles étoiles pour le dibloc et de micelles fleurs pour le tribloc par association progressive des chaînes, à faible concentration. Nous avons ensuite montré que les micelles étoiles subissent des interactions répulsives lorsque la concentration en polymère augmente alors que les micelles fleurs s'attirent d'abord par pontage avant que les interactions répulsives finissent par dominer. Grâce au modèle de sphères collantes, nous avons quantifié l'association des chaînes de copolymères et leurs interactions. Cependant, nous ne pouvons pas corréler la structure des micelles avec les propriétés rhéologiques des hydrogels puisque la plus forte dépendance en degré d'ionisation du temps de relaxation (8 décades) s'effectue dans la zone où le nombre d'agrégation des micelles n'évolue presque pas ; c'est-à-dire entre $\alpha=0.1$ et 0.5 . Enfin, nous avons mis en évidence la formation de réseaux à forte concentration par diffusion dynamique de la lumière,

où un deuxième mode de relaxation apparaît à la concentration de percolation. Nous avons montré que celui-ci était relié aux propriétés rhéologiques du réseau et nous avons expliqué l'origine de ce mode de relaxation lent par un mouvement balistique de contraintes élastiques (défauts) brusquement relâchées dans le réseau.

IV. Formation in-situ des hydrogels

Nous venons de mettre en évidence que l'incorporation de 50% d'unités hydrophiles AA dans les blocs hydrophobes P*n*BA permet de générer des hydrogels dont la vitesse d'échange des ponts est très sensible au pH et à la force ionique. La gamme de concentration en ions sodium étudiée est limitée par la séparation de phase (Figure 3.16) alors que le degré d'ionisation module la vitesse d'échange des ponts sur 11 décades ; c'est-à-dire entre 10^8 et 10^{-3} s pour $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$ (Figure 3.12). Tous les hydrogels apparaissent homogènes et transparents en 24 heures après solubilisation de la poudre dans un milieu aqueux contenant la quantité requise d'hydroxyde de sodium. Ceci est également valable pour les systèmes à $\alpha \leq 0.20$ où il faut attendre entre 11 jours et 3 ans (10^6 - 10^8 s) pour espérer un échange ! L'objectif de cette partie est donc d'étudier plus en détail la formation des hydrogels de manière à comprendre comment il est possible de créer des réseaux macroscopiquement homogènes en 24 heures alors que les échanges sont extrêmement lents aux faibles degrés d'ionisation. Pour cela, nous allons suivre leur formation dans le rhéomètre, par addition du D-glucono- δ -lactone (GDL), en variant la concentration, le pH, la force ionique et la température.

IV.1. Vieillessement

La dépendance en fréquence des modules élastique et visqueux à différents temps d'observation (t), après addition du GDL, est montrée pour un système à $C=30\text{g/L}$ et $\alpha=0.38$ sur la Figure 3.32 a). Des mesures fiables de temps de relaxation n'ont pu être prises qu'à partir de 10^4 s, c'est-à-dire au moment où le GDL a été totalement dégradé et où le degré d'ionisation a atteint 0.38, la valeur requise. A partir de ce temps, le degré d'ionisation du système reste constant. Nous observons la présence de liquides viscoélastiques quel que soit le temps d'observation, mais celui-ci augmente fortement à travers le temps bien après 10^4 s. Une courbe maîtresse a pu être tracée par superposition des courbes obtenues dans le temps (Figure 3.32 b)), montrant que le système suit le même processus de relaxation quel que soit le temps d'observation. La distribution des temps de relaxation est toujours large à cause de la petite dispersité en taille et en composition chimique du bloc hydrophobe. Notons également que le module élastique G_e évolue très peu avec le temps (au maximum d'un facteur 3).

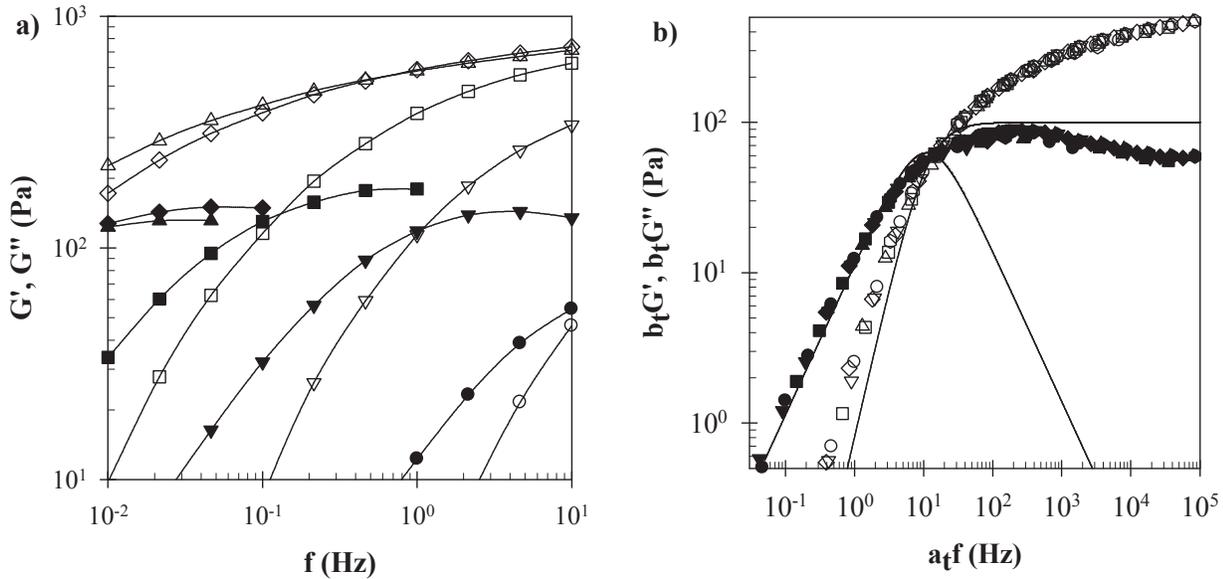


Figure 3.32. a) dépendance en fréquence des modules élastique (G' , symboles ouverts) et visqueux (G'' , symboles pleins) pour TH50 à $C=32\text{g/L}$, à $\alpha=0.38$, à 20°C et à différents temps d'observation ($\circ t=10^4\text{s}$, $\nabla t=1.6 \times 10^4\text{s}$, $\square t=2.5 \times 10^4\text{s}$, $\diamond t=6.4 \times 10^4\text{s}$ et $\triangle t=1.1 \times 10^5\text{s}$). Les lignes continues sont des guides pour l'œil. **b)** courbe maîtresse obtenue par superposition en fréquence-temps des données du graphique a), avec $t_{ref}=10^4\text{s}$. Les lignes continues représentent le modèle de Maxwell.

A partir de cette courbe maîtresse nous avons représenté l'évolution du temps de relaxation des chaînes en fonction du temps d'observation, dans la Figure 3.33. Nous pouvons distinguer trois zones. Tout d'abord, la zone à $t \leq 10^4\text{s}$ qui ne présente pas de données expérimentales car le degré d'ionisation varie, correspond à la dégradation du GDL. Puis, à $10^4 \leq t \leq 10^5\text{s}$, le temps de relaxation des chaînes augmente de quatre décades avec l'augmentation du temps alors que le système a déjà atteint le degré d'ionisation requis depuis $t=10^4\text{s}$. Ce comportement traduit un phénomène de vieillissement du système à travers le temps. Enfin, à $t > 10^5\text{s}$ le temps de relaxation (τ) tend vers une valeur plateau, $\tau_\infty=144\text{s}$; ce qui signifie que le système atteint son état stationnaire (t_{st}).

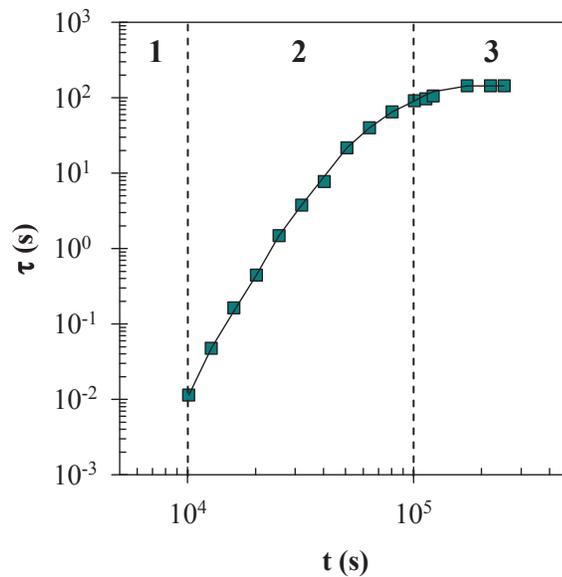


Figure 3.33. Evolution du temps de relaxation (τ) des chaînes de TH50 pendant le vieillissement pour $C=32\text{g/L}$ et $\alpha=0.38$. La ligne en continue est un guide pour l'œil tandis que les lignes en pointillées délimitent les zones correspondant à la dégradation du GDL (1), au vieillissement du système (2) et à l'état stationnaire (3).

IV.1.1. Effet de la concentration

L'effet de la concentration sur le phénomène de vieillissement est présenté dans la Figure 3.34, pour des hydrogels à $\alpha=0.48$ et à différentes concentrations en polymère. Nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est pratiquement indépendant de la concentration. En effet, il est atteint au bout de $t_{st} \sim 10^5\text{s}$ pour chaque concentration. Par contre, le temps de relaxation des chaînes à l'état stationnaire augmente fortement avec l'augmentation de la concentration puis se stabilise à $C > 30\text{g/L}$. Comme déjà évoqué, cette augmentation est due aux défauts présents dans les réseaux qui disparaissent à plus fortes concentrations en polymère. Les mêmes observations ont été faites pour des hydrogels étudiés à $\alpha=0.20$. Toutes ces observations confortent l'idée que le vieillissement vient d'une restructuration du cœur des micelles.

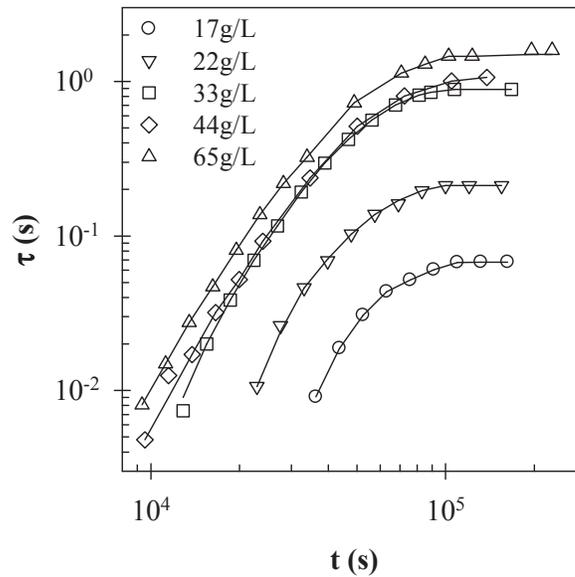


Figure 3.34. Evolution du temps de relaxation (τ) en fonction du temps pour des hydrogels de TH50 à différentes concentrations et à $\alpha=0.48$. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

IV.1.2. Effet du degré d'ionisation

Intéressons-nous, maintenant, à l'effet de α sur le vieillissement des réseaux. Pour cela, l'évolution du temps de relaxation a été tracée en fonction du temps pour des systèmes à $C=30\text{g/L}$ entre $\alpha=0.10$ et 0.57 (Figure 3.35). A $C=30\text{g/L}$ et $\alpha>0.57$, aucune donnée n'est représentée car les solutions se situent à une concentration inférieure à la concentration de percolation (C_p) donc aucun réseau n'est généré (Figure 3.6). Pour des degrés d'ionisation plus faibles, les hydrogels subissent un phénomène de vieillissement après la dégradation totale du GDL à $t=10^4\text{s}$, temps à partir duquel les systèmes ont atteint leur valeur du degré d'ionisation finale. Étonnement, nous pouvons voir que le vieillissement est pratiquement indépendant du degré d'ionisation. En effet, que les hydrogels présentent un temps de relaxation rapide ($\tau_\infty=3.5\times 10^{-2}\text{s}$ à $\alpha=0.57$) ou lent ($\tau_\infty=10^8\text{s}$ à $\alpha=0.10$), l'état stationnaire est atteint à $t_{st}\sim 10^5\text{s}$.

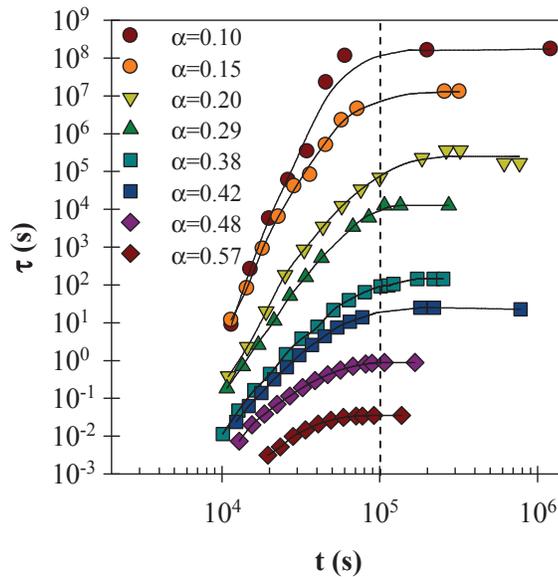


Figure 3.35. Evolution du temps de relaxation (τ) des chaînes en fonction du temps pour TH50 à $C=30\text{g/L}$, à différents degrés d'ionisation et à 20°C . Les lignes continues sont des guides pour l'œil et la ligne en pointillée représente le temps au bout duquel les hydrogels atteignent l'état stationnaire.

Le vieillissement ne requière donc pas un échange de chaînes. Nous expliquons le ralentissement progressif de la dynamique d'échange des chaînes, sans que la largeur de la distribution des temps de relaxation ne change, par un rééquilibrage du degré d'ionisation des unités AA entre le cœur et la couronne des micelles au cours du temps. Ce rééquilibrage peut être causé par un changement graduel de l'environnement du cœur (déshydratation) et se produit jusqu'à ce qu'il atteigne l'état stationnaire.

Ces études permettent également de comprendre pourquoi il est possible de générer des hydrogels transparents et homogènes en seulement 24 heures pour les systèmes aux faibles degrés d'ionisation. La solubilisation de la poudre, dans l'eau contenant la quantité de NaOH requise, conduit à la formation d'un réseau présentant probablement initialement une cinétique d'échange rapide qui ralentit progressivement au court du temps (vieillissement) jusqu'à atteindre l'état stationnaire au bout de 24 heures.

Nous avons également étudié l'influence de la façon d'ajouter le GDL sur le vieillissement. Pour cela, un échantillon à $C=20\text{g/L}$ et $\alpha=1$ a été initialement préparé. Puis, le degré d'ionisation des unités AA a été amené à $\alpha=0.57$ par addition du GDL. La Figure 3.36 montre l'évolution de la viscosité (η) en fonction du temps d'observation. Comme attendu, la viscosité des solutions vieillit avant de se stabiliser. Cependant, à $\alpha=0.57$, aucun réseau n'est encore formé ($C < C_p$). Ensuite, à partir de cette même solution ($\alpha=0.57$) nous avons rajouté du

GDL de manière à diminuer de nouveau le degré d'ionisation à $\alpha=0.38$. La viscosité augmente encore progressivement jusqu'à ce que l'échantillon atteigne l'état stationnaire à $t \sim 10^5$ s. Cependant, lorsque le degré d'ionisation est augmenté à $\alpha=0.57$ à partir de la solution à $\alpha=0.38$, par ajout de NaOH, la viscosité diminue instantanément. Aucun vieillissement n'est visible. L'hydratation du cœur des micelles, si c'est bien le phénomène à l'origine du vieillissement, est donc plus facile que la déshydratation. De plus, ces expériences démontrent la réversibilité de la dynamique d'association des chaînes, ce qui est en accord avec la réversibilité du nombre d'agrégation apparent de DH50 observée par Lejeune¹⁶². Notons que les viscosités à l'état stationnaire de l'échantillon à $\alpha=0.57$ sont légèrement différentes avant et après augmentation du pH à cause de l'augmentation de la force ionique.

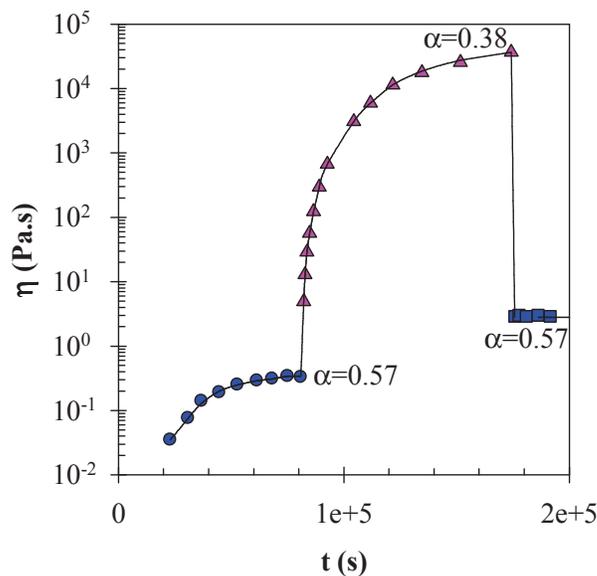


Figure 3.36. Evolution de la viscosité (η) en fonction du temps à $C=20\text{g/L}$ après diminution du degré d'ionisation de $\alpha=1$ à 0.57 à $t=0$ par ajout du GDL, puis à $\alpha=0.38$ à $t=8 \times 10^4$ s toujours par addition du GDL et enfin ré-augmentation du degré d'ionisation à $\alpha=0.57$ à $t=1.7 \times 10^5$ s par ajout de NaOH. Les lignes solides sont des guides pour l'œil.

IV.1.3. Effet de la force ionique

Le temps de vieillissement du cœur des micelles étant indépendant de la concentration en polymère et du degré d'ionisation des unités AA, l'effet de la force ionique sur le phénomène de vieillissement a été étudié pour trois systèmes différents (Figure 3.37). Nous constatons que l'état stationnaire est atteint au bout d'environ 10^5 s quelle que soit la concentration en ion sodium ajoutée. Le temps de vieillissement est donc également indépendant de la force

ionique. La seule différence visible est le temps de relaxation des chaînes des réseaux qui varie avec le degré d'ionisation et la force ionique.

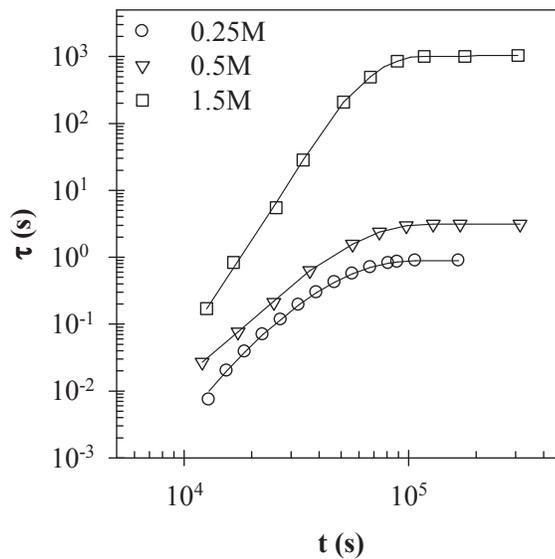


Figure 3.37. Evolution du temps de relaxation (τ) des chaînes en fonction du temps pour des solutions à différentes concentrations en Na^+ ($C=30\text{g/L}$, $\alpha=0.48$, 0.25M Na^+ , $C=30\text{g/L}$, $\alpha=0.50$, 0.5M Na^+ , $C=40\text{g/L}$, $\alpha=0.57$, 1.5M Na^+) et à 20°C . Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

IV.1.4. Effet de la température

Quels que soient la concentration, le degré d'ionisation des unités acide acrylique, ou la force ionique, il est nécessaire d'attendre 24 heures pour que les solutions atteignent l'état d'équilibre thermodynamique à 20°C . Nous allons maintenant voir comment la température peut influencer le processus de vieillissement. Tout d'abord, soulignons que le chauffage accélère la dégradation du GDL de 10^4 à 300s en chauffant de 20 à 70°C ¹⁶⁶. La Figure 3.38 a) présente la formation in-situ d'hydrogels à $C=32\text{g/L}$, $\alpha=0.38$ et à différentes températures. La température accélère fortement le phénomène de vieillissement puisque le temps de relaxation se stabilise au bout de seulement $2.3 \times 10^3\text{s}$ (38 minutes) à $T=70^\circ\text{C}$. La dépendance en $1/T$ du temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire (t_{st}) est représentée dans la Figure 3.38 b). Nous voyons que t_{st} est inversement proportionnel à la température avec une énergie d'activation $E_a=60\text{kJ/mol}$.

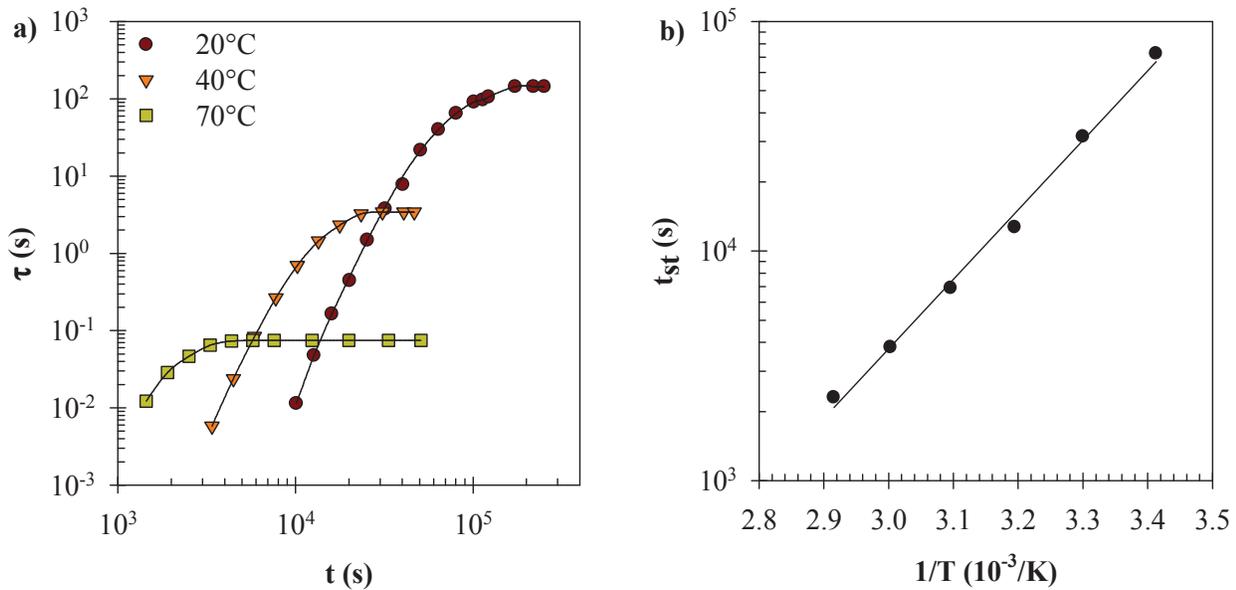


Figure 3.38. a) évolution du temps de relaxation (τ) en fonction du temps à différentes températures pour TH50 à $C=32g/L$ et à $\alpha=0.38$. Les lignes continues sont des guides pour l'œil. **b)** représentation Arrhénius de la dépendance en température du temps nécessaire pour que les hydrogels atteignent l'état stationnaire (t_{st}). La régression linéaire est représentée par la ligne continue.

Le temps de relaxation (τ) est un processus thermiquement activé car sa valeur diminue quand la température augmente (Figure 3.38 a)). Lorsque l'état stationnaire est atteint à une température donnée, aucun vieillissement supplémentaire n'est observé après modification (augmentation ou diminution) de la température. Ce résultat est une preuve supplémentaire qui montre que les systèmes sont à l'équilibre thermodynamique lorsqu'ils atteignent l'état stationnaire. La Figure 3.39 montre l'évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour des hydrogels à $C=30g/L$ et $\alpha=0.38$ préparés suivant trois chemins de préparation. Pour le premier chemin, $\tau_{in-situ}$ correspond au temps de relaxation des hydrogels formés directement dans le rhéomètre à l'état stationnaire et à différentes températures. Pour le second et le troisième chemin, les échantillons sont préparés à 20°C soit par la méthode directe (τ_{NaOH}), soit directement dans le rhéomètre (τ_T). Le temps de relaxation est ensuite mesuré à différentes températures une fois que les hydrogels ont atteint leur état stationnaire à 20°C. Nous observons que l'énergie d'activation ($E_a \approx 120 kJ/mol$) est indépendante du chemin de préparation.

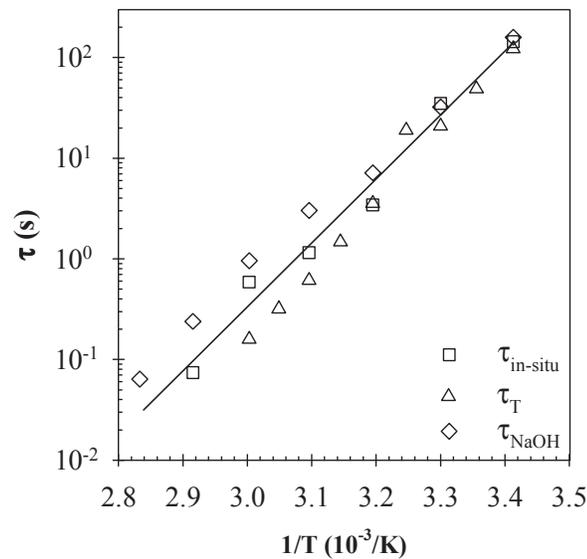


Figure 3.39. Evolution du temps de relaxation (τ) des chaînes en fonction de l'inverse de la température pour des hydrogels à $C=30\text{g/L}$, $\alpha=0.38$ et suivant trois chemins de préparation. La ligne continue est un guide pour l'œil.

IV.2. Conclusion

Grâce à l'étude de la formation des hydrogels dans le rhéomètre, nous avons mis en évidence un phénomène de vieillissement, après totale dégradation du GDL (10^4s), au cours duquel le temps de relaxation augmente fortement jusqu'à tendre vers une valeur constante à $t \sim 10^5\text{s}$ où le système atteint l'état stationnaire. Nous avons expliqué ce phénomène de vieillissement par une restructuration progressive du cœur des micelles impliquant leur déshydratation. Nous avons montré que le vieillissement était indépendant de la concentration en polymère, du degré d'ionisation des unités AA et de la force ionique. Ces observations expliquent pourquoi il est possible de générer des hydrogels macroscopiquement homogènes et transparents en seulement 24 heures lorsque le temps de relaxation devient très lent au faible degré d'ionisation et à forte force ionique.

Nous avons également observé que le même état stationnaire pouvait être atteint plus rapidement en augmentant la température. Enfin, nous avons démontré que le même état stationnaire pouvait être obtenu à un degré d'ionisation donné à partir d'une valeur plus grande ou plus petite, mais sans vieillissement quand le degré d'ionisation est augmenté.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait deux objectifs. Le premier était de montrer que les assemblages de copolymères à blocs amphiphiles pouvaient présenter des échanges dynamiques en milieu aqueux par l'introduction d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe, et comme corollaire, d'étudier comment cette dynamique d'échange pouvait être modulée et contrôlée via des paramètres extérieurs. Le deuxième objectif était de caractériser la structure et les propriétés rhéologiques des assemblages de copolyélectrolytes triblocs amphiphiles.

L'étude bibliographique a révélé que l'incorporation d'unités hydrophiles dans le bloc hydrophobe était en effet une méthode de choix pour diminuer efficacement le caractère hydrophobe du bloc hydrophobe comparée à des alternatives mettant en jeu des ingrédients annexes (co-solvant, tensioactif moléculaire) dont la concentration est difficile à faire varier de manière réversible. En particulier, dans le cas des copolymères diblocs à base de poly(acide acrylique) (PAA) pour le bloc hydrophile et de poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA) pour le bloc hydrophobe, l'incorporation de 50% d'unités AA dans le bloc P*n*BA permet de générer des micelles dont l'agrégation dépend du pH de façon réversible. Cependant, la réversibilité de l'association des chaînes de polymère n'implique par forcément des échanges dynamiques. Par conséquent, un tribloc homologue en composition au dibloc a été synthétisé au cours de ce travail, dans le but de sonder par rhéologie, la dynamique d'échange des chaînes.

La mise en œuvre de l'ATRP nous a permis de synthétiser un tribloc bien défini en termes de composition et de masse molaire avec une répartition statistique des unités AA dans les blocs hydrophobe P(*n*BA-*stat*-AA). Par titrage potentiométrique, nous avons montré que toutes les unités AA en présence étaient ionisables. Nous avons également précisé le mécanisme en montrant que l'ionisation des unités AA de la couronne des micelles était favorisée par rapport à celle des unités AA présentes au sein du cœur hydrophobe.

La rhéologie nous a permis de mettre en évidence que l'incorporation d'unités hydrophiles dans les blocs hydrophobes permettait bien de générer des systèmes présentant une dynamique d'échange que nous avons quantifiée. Nous avons montré que la cinétique d'échange des chaînes pouvait être modulée à façon et sur plusieurs décades de temps par modification du degré d'ionisation ou de la force ionique. Nous pensons que cette forte dépendance du temps de relaxation est due à une modification du caractère hydrophobe des blocs hydrophobes avec le degré d'ionisation et la force ionique ; ce qui impacterait

directement leur propension à s'extraire du cœur des micelles. Par diffusion de la lumière, nous avons caractérisé la structure des assemblages de copolymères à blocs. Il apparaît que les chaînes de polymères s'auto-assemblent progressivement à faible concentration, pour former des micelles étoiles et fleurs dans le cas respectivement du dibloc et du tribloc. Nous avons ensuite démontré que les micelles étoiles subissent uniquement des interactions répulsives lorsque la concentration en polymère augmente alors que les micelles fleurs s'attirent d'abord par pontage avant que les interactions répulsives finissent par dominer dans ce cas aussi. Les résultats de diffusion de lumière ont indiqué que l'association des chaînes et leurs interactions pouvaient être décrites avec un très bon accord en utilisant un modèle de sphères collantes. Cependant, il nous a été impossible de corrélérer les propriétés rhéologiques et la structure des hydrogels.

De plus, nous avons mis en évidence, par diffusion dynamique de la lumière, la formation de réseaux à forte concentration. En effet, nous avons observé l'apparition d'un deuxième mode de relaxation lent, au-dessus de la concentration de percolation, provenant d'un mouvement balistique de défauts et dont le temps de relaxation a pu être relié aux propriétés rhéologiques du réseau. Nous pensons que l'origine de ce mouvement balistique vient d'un relâchement brusque de contraintes élastiques dans le réseau.

Nous avons également voulu compléter les expériences de diffusion de la lumière par des mesures par diffusion des neutrons aux petits angles dans le D₂O. Cependant, nous avons démontré que le tribloc ne se structure pas de la même façon et ne présente pas la même dynamique d'échange dans H₂O que dans D₂O.

L'étude de la formation in-situ des hydrogels nous a permis de comprendre comment il était possible de générer des hydrogels présentant un aspect homogène et transparent à l'œil en seulement 24 heures après leur préparation alors que certains d'entre eux possèdent des temps de relaxation extrêmement longs. Il est apparu que la solubilisation de la poudre de polymère conduisait à la formation de réseaux présentant initialement une dynamique d'échange rapide, mais subissant un phénomène de vieillissement au cours duquel le temps de relaxation augmentait. Nous avons montré que les systèmes atteignaient un état stationnaire au bout de $t \sim 10^5$ s à 20°C, mais que le vieillissement pouvait être accéléré par chauffage. Il est aussi intéressant de souligner que le phénomène de vieillissement ne se fait pas grâce aux échanges dynamiques mais implique plutôt une restructuration du cœur des micelles.

Cette étude a permis de prouver le caractère dynamique de l'auto-assemblage de polyélectrolytes présentant une chimie bien contrôlée, de moduler la dynamique d'échange des chaînes ainsi que les propriétés viscoélastiques des hydrogels et de caractériser la

structure de tels systèmes. Malgré les avancées, ce travail de thèse soulève de nombreuses questions aussi bien d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

D'un point de vue fondamental, la structure du cœur des micelles et la mobilité des blocs hydrophobes au sein des cœurs sont deux points qui doivent être étudiés pour mieux élucider le mécanisme moléculaire à l'origine de l'évolution de la dynamique d'échange des chaînes lors de la modulation des stimuli extérieurs tels que le degré d'ionisation ou la force ionique. On pourrait également approfondir la compréhension des systèmes en étudiant l'influence du type de sel, de la masse molaire du bloc hydrophobe et de sa composition sur la dynamique d'échange ; ce qui dans les deux derniers cas nécessitent de synthétiser de nouveaux polymères. Il s'agira plus particulièrement d'établir les diagrammes de phase des copolymères pour comprendre comment la concentration de percolation et les séparations de phases sont impactées par les caractéristiques des polymères et la force ionique. De même, ces paramètres seront pris en compte pour moduler le temps d'échange des chaînes et les propriétés viscoélastiques des hydrogels.

Le système étudié au cours de cette thèse présente des propriétés d'intérêt qu'il faudrait valoriser en termes d'application. On pourrait tester le potentiel des hydrogels à vectoriser des molécules thérapeutiques. Il s'agirait d'encapsuler des drogues au sein des hydrogels, puis d'étudier leur transport et enfin leur cinétique de libération lors de la modification de stimuli extérieurs. En parallèle, on souhaiterait tester l'influence du pH sur les propriétés tensioactives des systèmes de manière à disposer de molécules dont la surfactance et la propension à stabiliser des interfaces dépendrait directement du pH.

Annexe

**ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE DU TRIBLOC TH50
DANS H₂O ET DANS D₂O**

Pour compléter les expériences de diffusion de la lumière, nous avons réalisé des mesures par diffusion des neutrons aux petits angles. Cependant, nous avons constaté une influence du solvant sur la structure des micelles et la dynamique d'échange des chaînes. Par conséquent, nous n'avons pas pu utiliser les données effectuées dans D₂O dans cette thèse. L'annexe a pour objectif de montrer les différences observées dans H₂O et dans D₂O d'un point de vue structural et dynamique d'échange.

Le deutérium étant l'isotope de l'hydrogène, D₂O et H₂O présentent quasiment les mêmes caractéristiques physico-chimiques (Tableau 3) exceptée l'énergie des liaisons hydrogène qui est 20% plus élevée dans D₂O que dans H₂O⁹⁰. Malgré ces similitudes, leur interaction avec le tribloc P(nBA_{0.5-stat-AA}_{0.5})₁₀₀-b-PAA₂₀₀-b-P(nBA_{0.5-stat-AA}_{0.5})₁₀₀ (TH50) diffère. En effet, nous avons montré que les micelles ne se structurent pas de la même façon dans D₂O que dans H₂O et que les hydrogels ne présentent pas la même dynamique.

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques de H₂O et de D₂O.

solvant	M ^a g/mol	T _{eb} ^b °C	η _{20°C} ^c Pa.s	γ _{25°C} ^d 177-178 mN/m	n _{20°C} ^e	ε _{25°C} ^f 179
H ₂ O	18	100.0	1.00E-03	71.96	1.333	78.39
D ₂ O	20	101.4	1.25E-03	71.72	1.328	78.06

^a la masse molaire, ^b la température d'ébullition, ^c la viscosité, ^d la tension de surface, ^e l'indice de réfraction, ^f la constante diélectrique

La Figure 3.40 représente l'évolution, obtenue par diffusion de la lumière, de la masse molaire apparente (M_a) en fonction de la concentration en polymère pour des solutions préparées dans D₂O et dans H₂O à α=0.50 et en présence de 0.5M Na⁺. Trois comportements sont notables en fonction de la concentration en polymère :

- à faible concentration, la masse molaire apparente augmente progressivement puis tend vers un plateau quand la concentration augmente et lorsque les solutions sont préparées dans D₂O. Dans H₂O, la masse apparente reste constante et plus élevée que dans D₂O. Ceci signifie que la concentration à partir de laquelle les chaînes s'associent est mesurable dans D₂O alors qu'elle est trop faible pour être détectée par diffusion de la lumière dans H₂O. Le nombre d'agrégation des micelles fleurs dans D₂O (N_{agg}=12 en équivalent dibloc) est deux fois plus

faible que celui dans H₂O ($N_{agg}=24$ en équivalent dibloc). Notons qu'à $\alpha \geq 0.50$, les chaînes ne sont plus associées dans D₂O.

- lorsque la concentration augmente, l'attraction entre les micelles fleurs (pontage) conduit à une forte augmentation de la masse molaire dans H₂O ($A=10.55$) alors qu'elle augmente très peu dans D₂O ($A=8.5$).

- à forte concentration, les interactions répulsives de volume exclu finissent par dominer les interactions attractives, c'est pourquoi la masse molaire apparente diminue après être passée par un maximum.

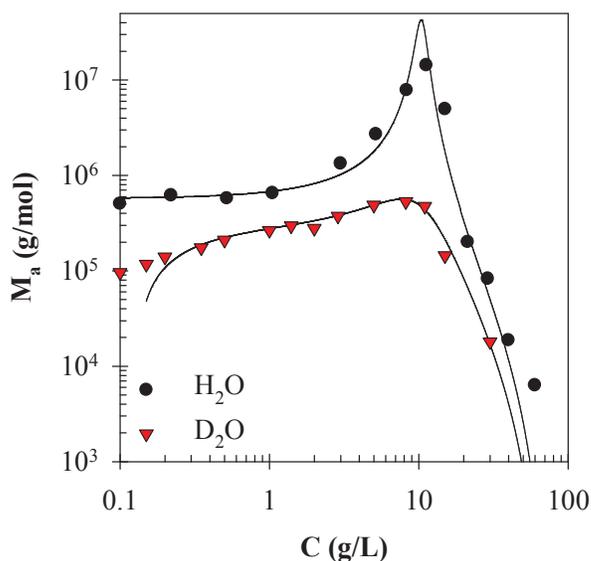


Figure 3.40. Evolution de la masse molaire apparente (M_a) en fonction de la concentration en TH50 pour des solutions préparées dans H₂O et dans D₂O, à $\alpha=0.20$ et en présence de 0.5M de Na⁺. Les lignes continues correspondent aux prédictions du modèle décrit à la page 84.

Nous pouvons dire que l'association du TH50 est différente dans D₂O et dans H₂O puisque la concentration à partir de laquelle les chaînes s'associent est décalée vers les fortes concentrations dans D₂O. Mais, qu'en est-il de la dynamique d'échange ? Pour répondre à cette question, la dépendance en fréquence des modules élastique (G') et visqueux (G'') a été mesurée pour des hydrogels préparés dans H₂O et dans D₂O à $C=30\text{g/L}$, $\alpha=0.20$ et en présence de 0.5M Na⁺ (Figure 3.41). Nous pouvons voir que la dynamique d'échange des chaînes est fortement déplacée vers des valeurs plus faibles dans D₂O par rapport à H₂O, confirmant les résultats obtenus par diffusion de la lumière. En effet, le temps de relaxation est diminué de 8 décades lorsque les solutions sont préparées dans l'oxyde de deutérium ($\tau_{H_2O}=10^6\text{s}$, $\tau_{D_2O}\sim 1.6\times 10^{-2}\text{s}$).

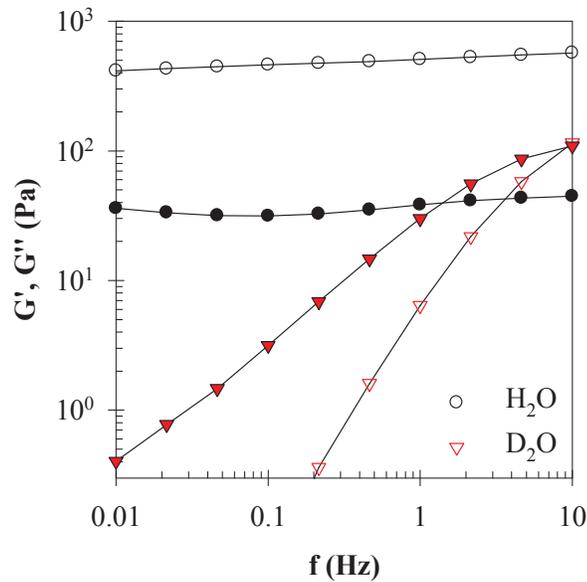


Figure 3.41. Dépendance en fréquence des modules élastique (G' , symboles ouverts) et visqueux (G'' , symboles pleins) pour des hydrogels préparés en milieu aqueux et dans D_2O , à $C=30\text{g/L}$, $\alpha=0.20$. Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

En ce qui concerne la détermination de la concentration de percolation, aucune étude en écoulement n'a été effectuée mais la diffusion dynamique de la lumière donne une première indication. La dépendance en concentration des fonctions de corrélation de l'intensité diffusée pour des solutions préparées dans D_2O à $\alpha=0.20$, $[Na^+]=0.5\text{M}$ et à $q=1.9\times 10^7\text{m}^{-1}$ est représentée Figure 3.42. A $C\leq 15\text{g/L}$, les fonctions de corrélation ne présentent qu'un seul mode de relaxation. A faibles concentrations, la position du mode rapide ne dépend pas de la concentration, ce qui correspond à la diffusion des micelles. Par contre, à $C=15\text{g/L}$, il se décale vers les temps longs à cause de l'agrégation des micelles par pontage. A $C=30\text{g/L}$, un second mode de relaxation lent apparaît, qui est relié à la présence d'un réseau (voir la partie III.2). La concentration à partir de laquelle un réseau se forme est alors comprise entre 15 et 30g/L. La concentration de percolation du TH50 dans D_2O est ainsi plus élevée que celle obtenue dans l'eau car cette dernière avait été estimée entre 11.25 et 15g/L (voir page 63).

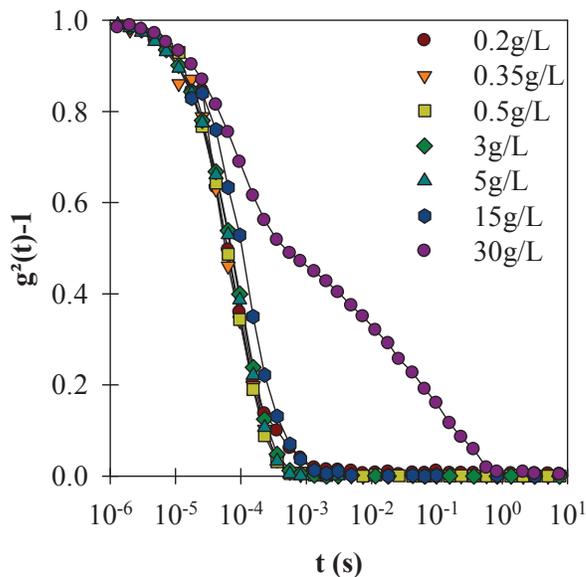


Figure 3.42. Evolution des fonctions de corrélation de l'intensité, à $q=1.9 \times 10^7 \text{m}^{-1}$, en fonction de la concentration pour des solutions préparées dans D_2O à $\alpha=0.20$ et en présence de 0.5M de Na^+ . Les lignes continues sont des guides pour l'œil.

En résumé, D_2O conduit, dans le cas du copolymère tribloc TH50, à :

- une augmentation de la concentration d'association des unimères impliquant une diminution de la concentration de percolation,
- une diminution du nombre d'agrégation des micelles,
- une accélération de la cinétique d'échange des unimères.

La différence de structure et de dynamique d'échange dans D_2O par rapport à H_2O ne peut être expliquée que par les liaisons hydrogène puisque les autres propriétés physico-chimiques des solvants sont pratiquement identiques. Il est donc probable que l'ionisation du cœur soit différente dans les deux solvants. Nos résultats sont en accord avec les changements structuraux observés pour des protéines dans D_2O par rapport à H_2O ⁹¹. Ainsi, l'utilisation de D_2O pour des analyses en SANS est à prendre avec précaution.

Références

1. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2006.
2. Aniansso.Ea; Wall, S. N. *Journal of Physical Chemistry* **1974**, 78, (10), 1024-1030.
3. Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* **1989**, 22, (5), 2403-2412.
4. Booth, C.; Yu, G. E.; Nace, V. M., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-assembly and Applications*. 2000.
5. Altinok, H.; Yu, G. E.; Nixon, S. K.; Gorry, P. A.; Attwood, D.; Booth, C. *Langmuir* **1997**, 13, (22), 5837-5848.
6. Balsara, N. P.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1991**, 24, (8), 1975-1986.
7. Alexandridis, P.; Lindman, B., *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*. Elsevier Amsterdam ed.; 2000.
8. Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D. *Macromolecules* **1997**, 30, (17), 4952-4958.
9. Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Langmuir* **2009**, 25, (1), 515-521.
10. Mistry, D.; Annable, T.; Yuan, X. F.; Booth, C. *Langmuir* **2006**, 22, (7), 2986-2992.
11. Liu, T. B.; Zhou, Z. K.; Wu, C. H.; Nace, V. M.; Chu, B. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (16), 2875-2882.
12. Beaudoin, E.; Hiorns, R. C.; Borisov, O.; Francois, J. *Langmuir* **2003**, 19, (6), 2058-2066.
13. Jacquin, M.; Muller, P.; Cottet, H.; Theodoly, O. *Langmuir* **2010**, 26, (24), 18681-18693.
14. Lafleche, F.; Durand, D.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2003**, 36, (4), 1331-1340.
15. Lafleche, F.; Nicolai, T.; Durand, D.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2003**, 36, (4), 1341-1348.
16. Serero, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, (25), 5584-5587.
17. Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Potemkin, I.; Khokhlov, A. *Macromolecules* **2000**, 33, (5), 1741-1746.
18. Yu, G.; Krumnow, A. A. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, 222, U334-U335.
19. Xu, B.; Li, L.; Yekta, A.; Masoumi, Z.; Kanagalingam, S.; Winnik, M. A.; Zhang, K. W.; Macdonald, P. M. *Langmuir* **1997**, 13, (9), 2447-2456.

20. Serero, Y.; Jacobsen, V.; Berret, J. F.; May, R. *Macromolecules* **2000**, 33, (5), 1841-1847.
21. Xu, B.; Yekta, A.; Li, L.; Masoumi, Z.; Winnik, M. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 112, (2-3), 239-250.
22. Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M.; Berret, J. F.; Serero, Y. *Macromolecules* **2003**, 36, (2), 449-457.
23. Rufier, C.; Collet, A.; Viguier, M.; Oberdisse, J.; Mora, S. *Macromolecules* **2008**, 41, (15), 5854-5862.
24. Grassl, B.; Billon, L.; Borisov, O.; Francois, J. *Polymer International* **2006**, 55, (10), 1169-1176.
25. Winnik, M. A.; Yekta, A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, 2, (4), 424-436.
26. Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W. *Macromolecules* **1996**, 29, (14), 5026-5035.
27. Semenov, A. N.; Joanny, J. F.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1995**, 28, (4), 1066-1075.
28. Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibault, J. C.; Lau, W. *Macromolecules* **1999**, 32, (9), 2996-3005.
29. Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; Francois, J. *Macromolecules* **1996**, 29, (6), 2229-2243.
30. Raspaud, E.; Lairez, D.; Adam, M.; Carton, J. P. *Macromolecules* **1996**, 29, (4), 1269-1277.
31. Konak, C.; Fleischer, G.; Tuzar, Z.; Bansil, R. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, 38, (10), 1312-1322.
32. Chassenieux, C.; Johannsson, R.; Durand, D.; Nicolai, T.; Vanhoorne, P.; Jerome, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 112, (2-3), 155-162.
33. Nie, H. F.; Li, M. H.; Bansil, R.; Konak, C.; Helmstedt, M.; Lal, J. *Polymer* **2004**, 45, (26), 8791-8799.
34. Michel, E.; Filali, M.; Aznar, R.; Porte, G.; Appell, J. *Langmuir* **2000**, 16, (23), 8702-8711.
35. Hietala, S.; Mononen, P.; Strandman, S.; Jarvi, P.; Torkkeli, M.; Jankova, K.; Hvilsted, S.; Tenhu, H. *Polymer* **2007**, 48, (14), 4087-4096.
36. Stavrouli, N.; Aubry, T.; Tsitsilianis, C. *Polymer* **2008**, 49, (5), 1249-1256.
37. Sfika, V.; Tsitsilianis, C. *Macromolecules* **2003**, 36, (13), 4983-4988.

38. Bossard, F.; Sfika, V.; Tsitsilianis, C. *Macromolecules* **2004**, *37*, (10), 3899-3904.
39. Bossard, F.; Tsitsilianis, C.; Yannopoulos, S. N.; Petekidis, G.; Sfika, V. *Macromolecules* **2005**, *38*, (7), 2883-2888.
40. Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. third ed.; 1980.
41. Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D. *Journal of Rheology* **1993**, *37*, (4), 695-726.
42. Le Meins, J. F.; Tassin, J. F. *Colloid and Polymer Science* **2003**, *281*, (3), 283-287.
43. Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C.; Lau, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, (15), 5139-5146.
44. Green, M. S.; Tobolsky, A. V. *Journal of Chemical Physics* **1946**, *14*, (2), 80-92.
45. Jin, N. X.; Woodcock, J. W.; Xue, C. M.; O'Lenick, T. G.; Jiang, X. G.; Jin, S.; Dadmun, M. D.; Zhao, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (9), 3556-3566.
46. Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguiier, M. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, (3), 296-306.
47. Tae, G. Y.; Kornfield, J. A.; Hubbell, J. A.; Lal, J. S. *Macromolecules* **2002**, *35*, (11), 4448-4457.
48. He, Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, (1), 167-174.
49. Miasnikova, A.; Laschewsky, A.; De Paoli, G.; Papadakis, C. M.; Muller-Buschbaum, P.; Funari, S. S. *Langmuir* **2012**, *28*, (9), 4479-4490.
50. Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. *Soft Matter* **2011**, *7*, (22), 10824-10833.
51. Kellarakis, A.; Yuan, X. F.; Mai, S. M.; Yang, Y. W.; Booth, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, (12), 2628-2634.
52. Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Yuan, X. F.; Kellarakis, A.; Booth, C. *Soft Matter* **2005**, *1*, (2), 138-145.
53. Tam, K. C.; Jenkins, R. D.; Winnik, M. A.; Bassett, D. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, (13), 4149-4159.
54. Bossard, F.; Aubry, T.; Gotzamanis, G.; Tsitsilianis, C. *Soft Matter* **2006**, *2*, (6), 510-516.
55. Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2011**, *16*, (1), 18-26.
56. Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, (14), 3111-3118.
57. Lund, R.; Willner, L.; Monkenbusch, M.; Panine, P.; Narayanan, T.; Colmenero, J.; Richter, D. *Physical Review Letters* **2009**, *102*, (18), 188301-188305.

58. Johnson, B. K.; Prud'homme, R. K. *Physical Review Letters* **2003**, 91, (11), 118302.
59. Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; Dormidontova, E. E. *Macromolecules* **2006**, 39, (13), 4566-4575.
60. Lund, R.; Willner, L.; Pipich, V.; Grillo, I.; Lindner, P.; Colmenero, J.; Richter, D. *Macromolecules* **2011**, 44, (15), 6145-6154.
61. Lund, R.; Willner, L.; Stellbrink, J.; Richter, D. *Physica B: Condensed Matter* **2006**, 385, 735-737.
62. Choi, S. H.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. *Physical Review Letters* **2010**, 104, (4), 047802-047806.
63. Choi, S. H.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2011**, 44, (9), 3594-3604.
64. Choucair, A.; Eisenberg, A. *European Physical Journal E* **2003**, 10, (1), 37-44.
65. Bhargava, P.; Zheng, J. X.; Li, P.; Quirk, R. P.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D. *Macromolecules* **2006**, 39, (14), 4880-4888.
66. Yu, Y. S.; Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, (4), 1144-1154.
67. Colombani, O.; Ruppel, M.; Schubert, F.; Zettl, H.; Pergushov, D. V.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2007**, 40, (12), 4338-4350.
68. Jacquin, M.; Muller, P.; Talingting-Pabalan, R.; Cottet, H.; Berret, J. F.; Futterer, T.; Theodoly, O. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 316, (2), 897-911.
69. Hietala, S.; Strandman, S.; Jarvi, P.; Torkkeli, M.; Jankova, K.; Hvilsted, S.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2009**, 42, (5), 1726-1732.
70. Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I.; Ducouret, G. *Macromolecules* **2000**, 33, (8), 2936-2943.
71. Katsampas, I.; Tsitsilianis, C. *Macromolecules* **2005**, 38, (4), 1307-1314.
72. Kimerling, A. S.; Rochefort, W. E.; Bhatia, S. R. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, (21), 6885-6889.
73. He, Y. Y.; Boswell, P. G.; Buhlmann, P.; Lodge, T. P. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, (18), 4645-4652.
74. Zhang, S. P.; Lee, K. H.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2011**, 44, (4), 940-949.
75. Tsitsilianis, C.; Katsampas, I.; Sfika, V. *Macromolecules* **2000**, 33, (24), 9054-9059.
76. Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I. *Macromolecules* **2002**, 35, (9), 3662-3667.
77. Tsitsilianis, C.; Aubry, T.; Iliopoulos, I.; Norvez, S. *Macromolecules* **2010**, 43, (18), 7779-7784.
78. Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Ma, Y. H.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. P.; Lewis, A. L. *Langmuir* **2004**, 20, (10), 4306-4309.

79. Tian, M. M.; Qin, A. W.; Ramireddy, C.; Webber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z.; Prochazka, K. *Langmuir* **1993**, 9, (7), 1741-1748.
80. Halperin, A. *Macromolecules* **2011**, 44, (13), 5072-5074.
81. Kriz, J.; Masar, B.; Pospisil, H.; Plestil, J.; Tuzar, Z.; Kiselev, M. A. *Macromolecules* **1996**, 29, (24), 7853-7858.
82. van Stam, J.; Creutz, S.; De Schryver, F. C.; Jerome, R. *Macromolecules* **2000**, 33, (17), 6388-6395.
83. Wang, D.; Yin, J.; Zhu, Z. Y.; Ge, Z. S.; Liu, H. W.; Armes, S. P.; Liu, S. Y. *Macromolecules* **2006**, 39, (21), 7378-7385.
84. Hurtrez, G.; Dumas, P.; Riess, G. *Polymer Bulletin* **1998**, 40, (2-3), 203-210.
85. Simone, P. M.; Lodge, T. P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, (4), 339-348.
86. Meli, L.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2009**, 42, (3), 580-583.
87. Meli, L.; Santiago, J. M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2010**, 43, (4), 2018-2027.
88. Ge, Z. S.; Cai, Y. L.; Yin, J.; Zhu, Z. Y.; Rao, J. Y.; Liu, S. Y. *Langmuir* **2007**, 23, (3), 1114-1122.
89. Wang, Y. M.; Balaji, R.; Quirk, R. P.; Mattice, W. L. *Polymer Bulletin* **1992**, 28, (3), 333-338.
90. McQueenmason, S.; Cosgrove, D. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1994**, 91, (14), 6574-6578.
91. Sheu, S. Y.; Schlag, E. W.; Selzle, H. L.; Yang, D. Y. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, (5), 797-802.
92. Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Lindner, P. *Journal of Applied Crystallography* **2007**, 40, S327-S331.
93. Lund, R.; Willner, L.; Stellbrink, J.; Lindner, P.; Richter, D. *Physical Review Letters* **2006**, 96, (6), 068302-068306.
94. Willner, L.; Poppe, A.; Allgaier, J.; Monkenbusch, M.; Richter, D. *Europhysics Letters* **2001**, 55, (5), 667-673.
95. Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1997**, 30, (17), 4911-4919.
96. Wang, Y. M.; Kausch, C. M.; Chun, M. S.; Quirk, R. P.; Mattice, W. L. *Macromolecules* **1995**, 28, (4), 904-911.
97. Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, (7), 1672-1680.

98. He, Y. Y.; Li, Z. B.; Simone, P.; Lodge, T. P. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (8), 2745-2750.
99. Colombani, O.; Ruppel, M.; Burkhardt, M.; Drechsler, M.; Schumacher, M.; Gradzielski, M.; Schweins, R.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2007**, 40, (12), 4351-4362.
100. Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Leermakers, F. A. M.; Mueller, A. H. E. *Advances in Polymer Science* **2011**, 241, 57-129.
101. Jacquin, M.; Muller, P.; Cottet, H.; Crooks, R.; Theodoly, O. *Langmuir* **2007**, 23, (20), 9939-9948.
102. Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 112, (2-3), 97-116.
103. Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Shepherd, P.; Whittlestone, D. *Langmuir* **1994**, 10, (4), 1060-1070.
104. Hamley, I. W., *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*. 2005.
105. Vangeyte, P.; Leyh, B.; Auvray, L.; Grandjean, J.; Misselyn-Bauduin, A. M.; Jerome, R. *Langmuir* **2004**, 20, (21), 9019-9028.
106. Bronstein, L. M.; Chernyshov, D. M.; Timofeeva, G. I.; Dubrovina, L. V.; Valetsky, P. M.; Khokhlov, A. R. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 230, (1), 140-149.
107. Bronstein, L. M.; Chernyshov, D. M.; Timofeeva, G. I.; Dubrovina, L. V.; Valetsky, P. M.; Obolonkova, E. S.; Khokhlov, A. R. *Langmuir* **2000**, 16, (8), 3626-3632.
108. Bronstein, L. M.; Chernyshov, D. M.; Vorontsov, E.; Timofeeva, G. I.; Dubrovina, L. V.; Valetsky, P. M.; Kazakov, S.; Khokhlov, A. R. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (38), 9077-9082.
109. Nordskog, A.; Egger, H.; Findenegg, G. H.; Hellweg, T.; Schlaad, H.; von Berlepsch, H.; Bottcher, C. *Physical Review E* **2003**, 68, (1), 011406-011410.
110. Nordskog, A.; Futterer, T.; von Berlepsch, H.; Bottcher, C.; Heinemann, A.; Schlaad, H.; Hellweg, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, (12), 3123-3129.
111. Castro, E.; Taboada, P.; Barbosa, S.; Mosquera, V. *Biomacromolecules* **2005**, 6, (3), 1438-1447.
112. Taboada, P.; Castro, E.; Mosquera, V. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (49), 23760-23770.
113. Kelley, E. G.; Smart, T. P.; Jackson, A. J.; Sullivan, M. O.; Epps, T. H. *Soft Matter* **2011**, 7, (15), 7094-7102.

114. Lund, R.; Willner, L.; Stellbrink, J.; Radulescu, A.; Richter, D. *Macromolecules* **2004**, 37, (26), 9984-9993.
115. Seo, Y. S.; Kim, M. W.; Ou-Yang, D. H.; Peiffer, D. G. *Polymer* **2002**, 43, (21), 5629-5638.
116. Lund, R.; Pipich, V.; Willner, L.; Radulescu, A.; Colmenero, J.; Richter, D. *Soft Matter* **2011**, 7, (4), 1491-1500.
117. Bednar, B.; Karasek, L.; Pokorny, J. *Polymer* **1996**, 37, (23), 5261-5268.
118. Groger, S.; Geschke, D.; Karger, J.; Stallmach, F.; Konak, C. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, (10), 1015-1018.
119. Konak, C.; Helmstedt, M. *Macromolecules* **2001**, 34, (17), 6131-6133.
120. Konak, C.; Helmstedt, M. *Macromolecules* **2003**, 36, (12), 4603-4608.
121. Plestil, J.; Konak, C.; Hu, X. S.; Lal, J. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, (2), 231-241.
122. Seitz, M. E.; Burghardt, W. R.; Faber, K. T.; Shull, K. R. *Macromolecules* **2007**, 40, (4), 1218-1226.
123. Booth, C.; Attwood, D.; Price, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, (31), 3612-3622.
124. Altinok, H.; Nixon, S. K.; Gorry, P. A.; Attwood, D.; Booth, C.; Kellarakis, A.; Havredaki, V. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces* **1999**, 16, (1-4), 73-91.
125. Chaibundit, C.; Mai, S. M.; Heatley, F.; Booth, C. *Langmuir* **2000**, 16, (24), 9645-9652.
126. Mingvanish, W.; Chaibundit, C.; Booth, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, (5), 778-784.
127. Thuresson, K.; Nilsson, S.; Kjoniksen, A. L.; Walderhaug, H.; Lindman, B.; Nystrom, B. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, (9), 1425-1436.
128. Pioge, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S. *Macromolecules* **2009**, 42, (12), 4262-4272.
129. Tsitsilianis, C. *Soft Matter* **2010**, 6, (11), 2372-2388.
130. Tsitsilianis, C.; Gotzamanis, G.; Iatridi, Z. *European Polymer Journal* **2011**, 47, (4), 497-510.
131. Dimitrov, I.; Trzebicka, B.; Muller, A. H. E.; Dworak, A.; Tsvetanov, C. B. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (11), 1275-1343.
132. Schilli, C. M.; Zhang, M. F.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2004**, 37, (21), 7861-7866.

133. Andre, X.; Zhang, M. F.; Muller, A. H. E. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, (7), 558-563.
134. Zhang, W. Q.; Shi, L. Q.; Wu, K.; An, Y. G. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5743-5747.
135. Convertine, A. J.; Lokitz, B. S.; Vasileva, Y.; Myrick, L. J.; Scales, C. W.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2006**, 39, (5), 1724-1730.
136. He, Y. Y.; Lodge, T. P. *Chemical Communications* **2007**, (26), 2732-2734.
137. Butun, V.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.; Tuzar, Z.; Rankin, A.; Eastoe, J.; Heenan, R. K. *Macromolecules* **2001**, 34, (5), 1503-1511.
138. Gohy, J. F.; Antoun, S.; Jerome, R. *Macromolecules* **2001**, 34, (21), 7435-7440.
139. Liu, S. Y.; Armes, S. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, (8), 1413-1416.
140. Liu, S. Y.; Armes, S. P. *Langmuir* **2003**, 19, (10), 4432-4438.
141. Liu, S. Y.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, (12), 2328-2331.
142. Ueki, T.; Watanabe, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2009**, 42, (4), 1315-1320.
143. Jiang, X.; Lavender, C. A.; Woodcock, J. W.; Zhao, B. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2632-2643.
144. Jiang, X. G.; Zhao, B. *Macromolecules* **2008**, 41, (23), 9366-9375.
145. Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96, (1-2), 1-46.
146. Kellarakis, A.; Yang, Z.; Pousia, E.; Nixon, S. K.; Price, C.; Booth, C.; Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Fundin, J. *Langmuir* **2001**, 17, (26), 8085-8091.
147. Armstrong, J. K.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J.; Leharne, S. A. *Langmuir* **1998**, 14, (8), 2004-2010.
148. Mortensen, K. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, 3, (1), 12-19.
149. Mortensen, K.; Pedersen, J. S. *Macromolecules* **1993**, 26, (4), 805-812.
150. Brown, W.; Schillen, K.; Hvidt, S. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, (14), 6038-6044.
151. Theodoly, O.; Jacquin, M.; Muller, P.; Chhun, S. *Langmuir* **2009**, 25, (2), 781-793.
152. Li, C. M.; Buurma, N. J.; Haq, I.; Turner, C.; Armes, S. P.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Lewis, A. L. *Langmuir* **2005**, 21, (24), 11026-11033.
153. Hietala, S.; Nuopponen, M.; Kalliomaki, K.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2627-2631.

154. Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Vacher, A.; Airiau, M. *Macromolecules* **2003**, 36, (19), 7289-7295.
155. Bendejacq, D. D.; Ponsinet, V. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (27), 7996-8009.
156. Bendejacq, D. D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M. *Langmuir* **2005**, 21, (5), 1712-1718.
157. Lejeune, E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Progress in Colloid and Polymer Science* **2011**, 138, 7-16.
158. Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Muller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* **2010**, 43, (6), 2667-2671.
159. Dutertre, F.; Boyron, O.; Charleux, B.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 33, (9), 753-759.
160. Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. *Soft Matter* **2012**, 8, (29), 7649-7659.
161. Laruelle, G.; Francois, J.; Billon, L. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, (21), 1839-1844.
162. Lejeune, E. Synthèse, caractérisation et mis en oeuvre de copolymères diblocs amphiphiles : vers des assemblages à dynamique stimulable. Université du Maine, 2010.
163. Odian, G., *Principles of Polymerization*. Fourth ed.; 2004.
164. Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (9), 2921-2990.
165. Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, 38, (12), 2274-2283.
166. Pocker, Y.; Green, E. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, (1), 113-119.
167. Colombani, O.; Lejeune, E.; Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Nicolai, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, (25), 7560-7565.
168. Nilsson, M.; Hakansson, B.; Soderman, O.; Topgaard, D. *Macromolecules* **2007**, 40, (23), 8250-8258.
169. Gao, Z. S.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, 26, (26), 7353-7360.
170. Regalado, E. J.; Selb, J.; Candau, F. *Macromolecules* **1999**, 32, (25), 8580-8588.
171. Potemkin, I. I.; Vasilevskaya, V. V.; Khokhlov, A. R. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, (6), 2809-2817.
172. Zaroslov, Y. D.; Fytas, G.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Philippova, O. E.; Khokhlov, A. R. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, (1), 173-179.

173. Carnahan, N. F.; Starling, K. E. *Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, (2), 635.
174. Klenin, V. J., *Thermodynamics of Systems Containing Flexible-Chain Polymers*. Elsevier: Amsterdam ed.; 1999.
175. Duri, A.; Cipelletti, L. *Europhysics Letters* **2006**, 76, (5), 972-978.
176. Trappe, V.; Pitard, E.; Ramos, L.; Robert, A.; Bissig, H.; Cipelletti, L. *Physical Review E* **2007**, 76, (5), 051404-051411.
177. Jasper, J. J. *Journal of Physical Chemistry* **1972**, 1, data page 949.
178. Wolk, J.; Strey, R. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (47), 11683-11701.
179. Vidulich, G. A.; Evans, D. F.; Kay, K. L. *Journal of Physical Chemistry* **1967**, 71, (3), 656-662.

Publications

- 1) C. Charbonneau, C. Chassenieux, O. Colombani and T. Nicolai, **Controlling the dynamics of self-assembled triblock copolymer networks via the pH**, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4487-4495
- 2) C. Charbonneau, C. Chassenieux, O. Colombani and T. Nicolai, **Progressive freezing-in of the junctions in self-assembled triblock copolymer hydrogels during ageing**, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1025–1030
- 3) O. Colombani, E. Lejeune, C. Charbonneau, C. Chassenieux and T. Nicolai, **Ionization of amphiphilic acid block copolymers**, *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 7560-7565
- 4) C. Charbonneau, M. De Souza Lima, C. Chassenieux, O. Colombani and T. Nicolai, **Structure of pH sensitive self-assembled amphiphilic di- and triblock copolyelectrolytes**, soumise à *Physical Chemistry Chemical Physics*

Controlling the dynamics of self-assembled triblock copolymer networks via the pH

Céline Charbonneau, Christophe Chassenieux, Olivier Colombani and Taco Nicolai

LUNAM Université, Laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces, UMR CNRS 6120 -
Université du Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

ABSTRACT: Triblock copolymers were synthesized by ATRP with a poly(acrylic acid) (PAA) central block and random copolymer end blocks containing both AA and *n*-butyl acrylate (*n*BA) units. Self-assembly in aqueous solution was investigated over a wide range of concentrations. The degree of ionisation of the AA units (α) was varied between 0.1 and 0.9 by varying the pH. The dynamic mechanical properties of the systems were investigated using oscillatory shear measurements. With increasing pH a transition from frozen hydrogels to dynamic networks was observed at pH=5.2 ($\alpha=0.30$). The dynamic polymer networks behaved as visco-elastic liquids with a terminal relaxation time that decreased over 7 decades with increasing pH. This remarkable feature enables fine tuning and control of the rheology.

I. Introduction

Triblock copolymers of BAB type self-assemble into multiplets when dissolved in a selective solvent for block A. The properties of these systems have been investigated extensively in the past and are well understood when the association is dynamic¹⁻⁶. We will briefly review this situation first. The multiplets are constituted of a dense core containing n_a B blocks surrounded by a corona of solvated A blocks. In highly diluted solutions, the chains form loops and the multiplets are flower-like. When the concentration is increased, the B blocks of a single chain may enter the cores of two different multiplets which become bridged by an A block. With increasing concentration the multiplets connect into larger aggregates until at a critical percolation concentration (C_p) a space spanning network is formed⁷⁻⁹, see figure 1. As a consequence the viscosity rises sharply with increasing concentration above C_p , but it does not diverge because the bonds break and reform spontaneously.

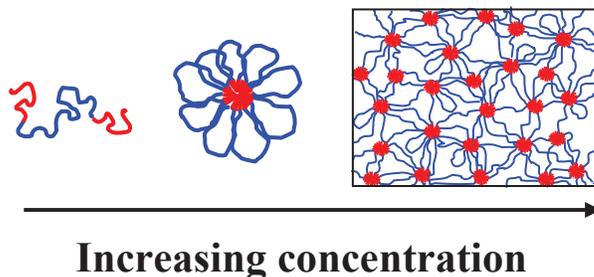


Figure 1. Schematic drawing of the aggregation of associating polymers, the associating blocks B are red and the solvophilic block A is blue.

The rheological properties of the transient network depend both on the amount and the lifetime of the bridges. The high frequency elastic shear modulus (G_e) is well described by the theory of rubber elasticity at least if the bridging chains are flexible and not entangled¹⁰. Mechanical strain relaxes by the spontaneous exchange of B blocks between multiplets and the relaxation is often characterized by a single relaxation time so that the frequency dependence can be well described by the Maxwell equation. If the relaxation time is very long the solution behaves like a gel. The chemical nature of both blocks has been varied in order to control the exchange rate of the B blocks between multiplets. Dynamic self assembly with fast exchange rates are found when the B blocks are very short^{5,11,12} or not very solvophobic¹³⁻¹⁵.

The description given above is valid only if the self-assembly is dynamic. However, for many systems the exchange rate is imperceptibly small and the systems are kinetically frozen¹⁶⁻²⁰. In the case of triblock copolymers, absence of exchange may lead to the formation of gels that display no viscoelasticity and whose properties depend on the preparation method²¹⁻²⁴. For such systems the viscosity is found to become immeasurably large above a critical concentration. The frozen character of block copolymers can be explained by the fact that the energy barrier that needs to be overcome for a block to escape from the core is $E \propto N^{2/3}\gamma$, where N is the polymerization degree of the B block and γ its surface tension with respect to the solvent²⁵. In aqueous solutions the high value of γ for typical hydrophobic blocks such as polystyrene or poly(*n*-butyl acrylate) prevents any exchange between the multiplets even for small values of N ^{26,27}.

One way to decrease γ is to incorporate solvophilic units within the solvophobic blocks as was reported earlier by our research group for diblock copolymers based on acrylic acid (AA) and *n*-butyl acrylate (*n*BA)^{28,29}. When dissolved in water, P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₉₉-*b*-PAA₉₈, containing 50% AA units in the moderately hydrophobic block, forms polymeric micelles whose aggregation number varies reversibly with varying pH²⁹, whereas P*n*BA₉₀-*b*-PAA₁₀₀, consisting of a pure P*n*BA hydrophobic block, forms frozen aggregates³⁰. pH dependent self assembly was also reported for so-called bis-hydrophilic diblock copolymers for which one of the blocks becomes solvophobic when the pH is changed³¹⁻³³.

Here we report an investigation of triblock copolymers with a pure poly(acrylic acid) (PAA) A block and B blocks that contained both hydrophobic *n*-butyl acrylate and hydrophilic acrylic acid units incorporated in a controlled manner. In water, these polymers form viscoelastic liquids or hydrogels. The objective of this study was to demonstrate that including acidic units into the hydrophobic block renders the system dynamic in a controlled manner and allows control of the rheology via the pH. The viscoelastic properties of the networks will be discussed in detail as a function of the ionisation degree and the polymer concentration and we will show how they can be easily tuned by varying the pH. Our investigation demonstrates that dynamic mechanical measurements are a convenient way to determine the exchange rate of self assembled block copolymers and to establish whether they are equilibrated or kinetically frozen.

II. Materials and methods

1. Materials. *n*-butyl acrylate (*n*BA) and *tert*-butyl acrylate (*t*BA) (Acros, 99%) were stirred overnight with hydroquinone (Prolabo) on calcium hydride (Acros, 93%) and distilled under vacuum. Copper bromide (CuBr, Acros, 98%) was stirred overnight in glacial acetic acid (CH₃COOH, Aldrich, 99.7%), filtered, and rinsed successively with acetic acid, ethanol, and ether to remove traces of CuBr₂. N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, Acros, 99%), dimethyl 2,6-dibromoheptandioate (DMDBHD, Aldrich, 97%), acetone (Aldrich, 99.5%), copper II bromide (CuBr₂, Acros, 99%), *n*-decane (Acros, 99%), SiO₂ (63-200 μm, Fluka, chromatography grade), chloroform (Aldrich, 99.8%), methanol (Aldrich, 99%), trifluoroacetic acid (CF₃COOH, Acros, 99%), dichloromethane (Aldrich, 99.5%), sodium hydroxide 0.1M (VWR) and 1M (Lab-online), and chlorhydric acid 1M (VWR) were used as received.

2. Synthesis. For the bifunctional macroinitiator Br-*Pt*BA₂₀₄-Br, Cu(II)Br₂ (0.044g, 1.95×10⁻⁴mol), PMDETA (0.71g, 4.1×10⁻³mol) and acetone (50g) were introduced in a 500mL round bottom flask. After complete dissolution of the copper complex, *n*-decane (20g), DMDBHD (1.34g, 3.9×10⁻³mol) and *t*BA (200g, 1.56mol) were added. The flask was closed with a screw cap equipped with a septum and the solution was degassed by argon bubbling for 10min. CuBr (0.56g, 3.9×10⁻³mol) was introduced in a second 500mL round bottom flask. The latter values correspond to the molar ratio [*t*BA]:[DMDBHD]:[CuBr]:[PMDETA]=400:1:1:1.05. The flask was closed with a screw cap equipped with a septum and degassed by a flow of argon for 15min. The content of the first flask was transferred in the second one under pressure of argon using a double-tipped needle. A few drops of the solution were taken as sample *t*₀ and the flask was dipped in an oil bath at 60°C.

Samples were withdrawn throughout the reaction to follow the kinetics as reported elsewhere^{29,30}. The conversion was determined by gas chromatography using *n*-decane as internal standard^{29,34}. Number (*M_n*) and weight (*M_w*) averaged molar mass were determined after copper removal using size exclusion chromatography (SEC) in THF calibrated with polystyrene (PS) standards (see below). The reaction was stopped at 51% conversion by cooling the flask to 0°C (ice-water) and opening it to air. The polymer was purified by column chromatography (SiO₂/CHCl₃) followed by precipitation in methanol/water (90/10 vol/vol), yielding a viscous yellowish liquid: *M_n* (calculated from the

conversion)= 2.6×10^4 g/mol, M_n (SEC, PS-equivalent)= 2.4×10^4 g/mol, dispersity M_w/M_n (SEC)=1.16,

For the triblock copolymer Br-P(*n*BA_{50%-stat-*t*}BA_{50%})₁₀₁-*b*-P*t*BA₂₀₄-*b*-P(*n*BA_{50%-stat-*t*}BA_{50%})₁₀₁-Br, a similar procedure was used with the following amounts of reagents: Cu(II)Br₂ (0.028g, 1.25×10^{-4} mol), PMDETA (0.46g, 2.6×10^{-3} mol), acetone (16.1g), *n*-decane (6.5g), Br-P*t*BA₂₀₄-Br (33.4g, 1.26×10^{-3} mol), *t*BA (32.3g, 2.52×10^{-1} mol), *n*BA (32.3g, 2.53×10^{-1} mol), Cu(I)Br (0.362g, 2.53×10^{-3} mol). The latter values correspond to the molar ratio [*t*BA]:[DMDBHD]:[CuBr]:[PMDETA]=400:1:2:2.10²⁹. The reaction was stopped at 50% conversion. M_n (calculated)= 5.2×10^4 g/mol, M_n (SEC, PS-equivalent)= 4.9×10^4 g/mol, dispersity M_w/M_n (SEC)=1.10.

The Br-P(*n*BA_{50%-stat-*t*}BA_{50%})₁₀₁-*b*-P*t*BA₂₀₄-*b*-P(*n*BA_{50%-stat-*t*}BA_{50%})₁₀₁-Br triblock copolymer was dissolved in dichloromethane (C~150g/L) and stirred at room temperature for 48 h with 5 equivalents of trifluoroacetic acid relative to the amount of *t*BA units³⁰. The polymer was collected after rotating evaporation of the solvent and the trifluoroacetic acid. The elimination of the residual CF₃COOH was achieved by three cycles of redissolution in methanol/dichloromethane mixture (1/10 v/v), rotating evaporation, and vacuum pumping. ¹³C NMR revealed the absence of significant quantities of residual trifluoroacetic acid after drying as already published for P*n*BA-*b*-PAA diblocks³⁰.

3. Sample preparation. Every sample was prepared independently using the following procedure. The quantity of NaOH required to reach the desired ionization degree of the AA units (α) was calculated from the chemical structure of the polymer and considering that all AA units could be ionized (as was verified by potentiometric titration). The polymer was dissolved in demineralised water (Millipore) containing the required amount of NaOH. The polymer solutions were homogenized while stirring during at least one day. The samples were degassed under vacuum for 3-5 minutes. This procedure led to homogeneous and perfectly transparent solutions except at higher concentrations and low α where the system remained a strong gel even at 80°C. The difficulty to homogenize strong gels limited the range of concentrations that could be explored.

4. Methods.

4.1. Potentiometric titrations were performed at room temperature with an automatic titrator (TIM 856, Radiometer Analytical) controlled by the TitraMaster 85 software.

4.2. Dynamic mechanical measurements were carried out with two controlled-stress rheometers equipped with a cone-plate geometry: AR2000 (angle=4-1-0.58°, diameter=20-40-60mm depending on the viscosity of the sample) and MCR301 (angle=1°, diameter=24mm). To prevent water evaporation, the geometry was covered with silicon oil. The temperature was controlled with a Peltier system. Oscillatory shear measurements were done in the linear response regime. Samples were loaded onto the rheometer and it was verified that the system was stable before the frequency dependence of the storage (G') and loss (G'') shear moduli was measured.

The viscosity of the solutions (η) was determined by oscillatory shear or by shear flow measurements. A controlled-speed rheometer (Low Shear 40) equipped with a couette geometry (din 412) was used to determine the viscosity of solutions with low viscosities ($10^{-3} < \eta < 10^{-2}$ Pa.s). The temperature was controlled by a thermostated bath.

4.3. Size exclusion chromatography (SEC) was performed using a PL-gel Mixed C, 5 μ m, 60cm column with THF as eluent (flow rate = 1.0 mL/min), at room temperature, and using refractometry for detection (Shodex RI 71 refractometer, Showa Denko). The number-average molecular weight (M_n) and dispersity (M_w/M_n) were determined using polystyrene standards for calibration. It should be noted that this conventional calibration of SEC yields apparent values of M_n , M_w and dispersity (M_w/M_n)³⁵. However, the Mark-Houwink-Sakurada (MHS) parameters for PS, *Pn*BA and *Pt*BA in THF are very similar^{36,37} so that the molecular weights and dispersities estimated from SEC may be used to prove the good control of the polymerization^{30,34,38}. The molecular weights of the final polymers were calculated from the conversion assuming that termination and transfer reactions were negligible. They are close to the values measured by SEC, as expected given the MHS parameters.

III. Results

1. Synthesis.

The $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-PAA}_{204}\text{-}b\text{-P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}$ triblock copolymer, noted henceforth TH50, was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). The three-step procedure shown in figure 2 was similar to what was already reported for a $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{99}\text{-}b\text{-PAA}_{98}$ diblock copolymer²⁹ except that a difunctional initiator (dimethyl 2,6-dibromoheptandioate)³⁹ was used instead of a monofunctional one. First, the Br-*Pt*BA₂₀₄-Br difunctional macroinitiator was prepared by polymerisation of *t*BA initiated by dimethyl 2,6-dibromoheptandioate (figure 2a). The Br-*Pt*BA₂₀₄-Br block ($M_n=2.6 \times 10^4$ g/mol,

$M_w/M_n=1.16$) was purified and used to initiate the copolymerization with *t*BA and *n*BA to form the two $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}$ outer blocks (figure 2b), yielding a $P(nBA_{50\%}\text{-stat-tBA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}$ triblock copolymer ($M_n=5.2\times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n=1.10$). Finally, the targeted $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-}PAA_{204}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}$ ($M_n=3.3\times 10^4$ g/mol) was obtained by trifluoroacetic acid-catalyzed elimination of isobutylene from the *t*BA units of the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-tBA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-tBA}_{50\%})_{101}$ (figure 2c).

The synthesis of this triblock was very similar to what was already reported for the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{99}\text{-}b\text{-}PAA_{98}$ diblock copolymer²⁹, thus detailed kinetic studies are not presented here. They revealed that the first two ATRP steps proceeded in a controlled manner. The triblock copolymer is narrowly distributed in terms of molecular weight and chemical composition. Moreover, it contains no significant trace of residual $\text{Br-PtBA}_{204}\text{-Br}$, indicating an efficiency of the macroinitiator close to 100%. Furthermore, copolymerization of *t*BA and *n*BA units was purely statistical, leading to a random distribution of these units in the B blocks. Finally, the third step of the synthesis was already shown to be quantitative and selective, implying that it transforms all *t*BA units into AA without affecting the *n*BA units, nor the ester linkages of the difunctional initiator³⁰.

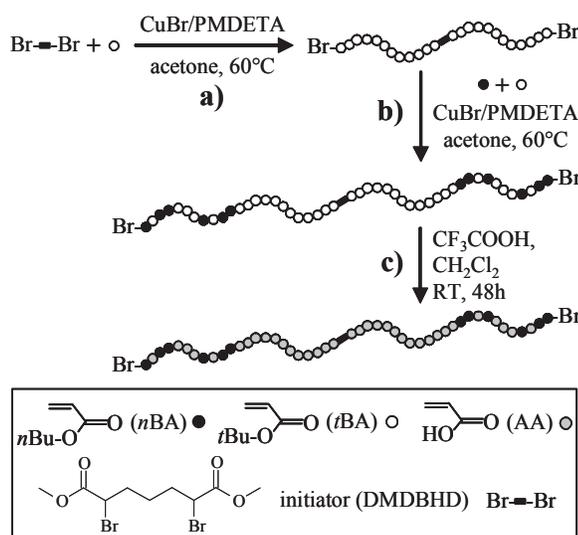


Figure 2. Steps of the polymerization of the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-}PAA_{204}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}$ triblock copolymer (TH50) by atom transfer radical polymerization (ATRP): a) synthesis of the $\text{Br-PtBA}_{204}\text{-Br}$ precursor b) synthesis of the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-tBA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-tBA}_{50\%})_{101}$ triblock copolymer and c) acidolysis into TH50.

2. Potentiometric titration. A solution of TH50 at $C=2.5\text{g/L}$ was brought to $\text{pH}\sim 11$ using an excess of NaOH and subsequently titrated by HCl (inset of figure 3). The concentration of sodium acrylate units determined by titration was in agreement with the value calculated from the chemical structure of the polymer within the experimental error, indicating that all AA units of the three blocks could be ionized. The degree of ionisation (α) of the acrylic acid units (AA) was calculated as a function of the pH , see figure 3. Borukhov et al.⁴⁰ showed that titration of polyelectrolytes depends on the polymer concentration at low concentrations. We verified that the results obtained at a higher concentration were the same.

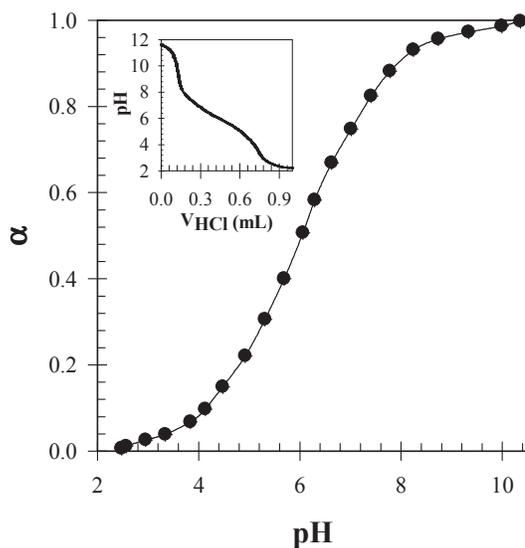


Figure 3. Evolution of α as a function of the pH for a TH50 solution at $C=2.5\text{g/L}$. The inset shows the evolution of the pH as a function of the volume of added 1M HCl.

3. Viscosity. Figure 4a shows the evolution of the viscosity relative to that of water (η_r) as a function of the concentration for different ionisation degrees at $T=20^\circ\text{C}$. For $\alpha < 0.3$, η_r increased steeply with increasing concentration above a characteristic value of the latter until it became too high to be determined experimentally. For larger α the sharp increase was followed by a much weaker increase at higher concentrations. The latter behaviour is expected for transient networks formed by triblock copolymers above the percolation threshold, as was mentioned in the introduction.

We will define the percolation concentration (C_p) as the concentration where the viscosity starts to increase strongly. Good superposition was obtained when η_r is plotted as a function

of C/C_p (see figure 4b) except at large α where C_p is large and the viscosity is already significantly increased before the transient network is formed. The dependence of C_p on α is shown in figure 5. Between $\alpha=0.1$ and 0.3, C_p was relatively small and only weakly dependent on α , but at higher ionisation degrees C_p increased strongly with increasing α from about 5.5g/L at $\alpha=0.32$ to 100g/L at $\alpha=0.9$.

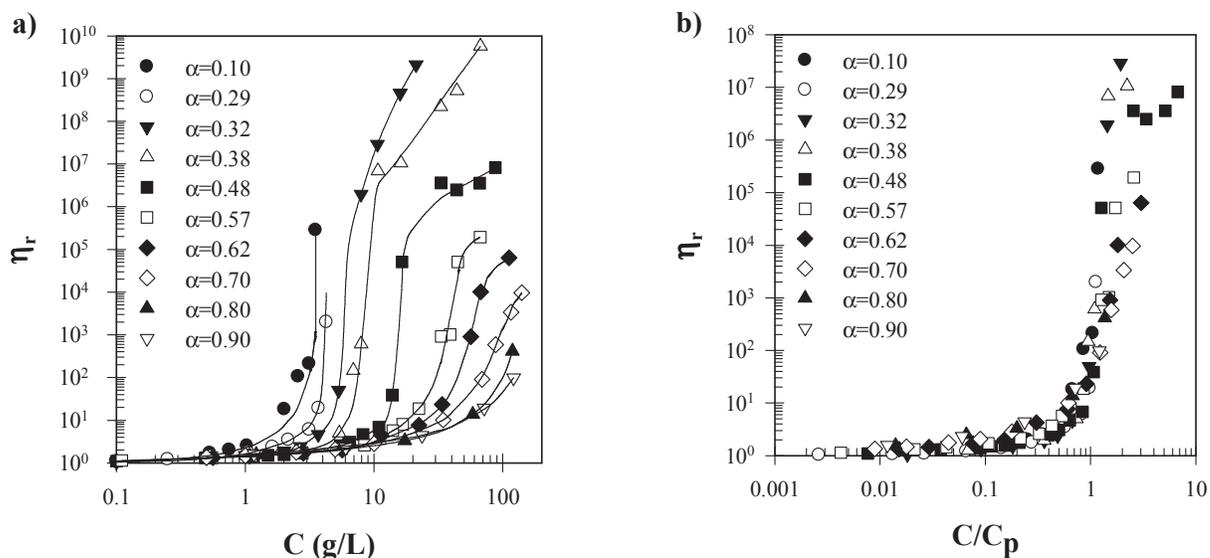


Figure 4. a) Dependence of the relative viscosity (η_r) of TH50 as a function of the concentration at different ionisation degrees (α), at $T=20^\circ\text{C}$. The solid lines are guides to the eye. b) Evolution of η_r as a function of C/C_p at different α .

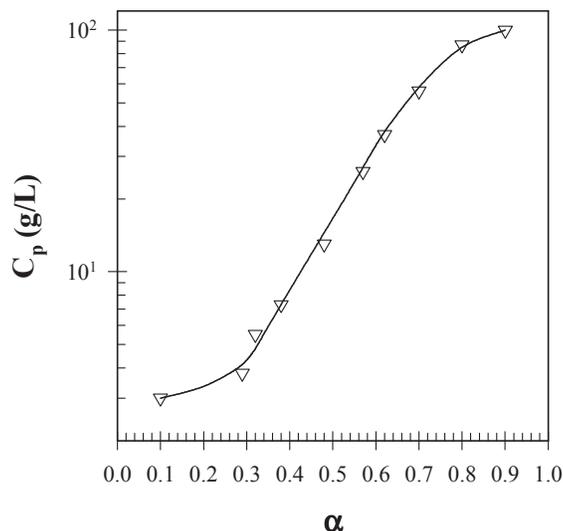


Figure 5. Dependence of the percolation concentration on the ionisation degree.

4. Frequency dependence of the shear moduli.

4.1. Effect of the temperature. In figure 6a, the frequency dependences of G' and G'' at temperatures between 20 and 55°C are plotted for a solution at $C=87\text{g/L}$ and $\alpha=0.48$. At all temperatures, the system behaved as a viscoelastic fluid, demonstrating that the end-groups exchanged spontaneously between multiplets. The terminal relaxation time decreased strongly with increasing temperature, but the results at different temperatures could be superimposed using horizontal shift factors, see figure 6b. Vertical shifts were also used, but they were small for all systems (less than a factor of two). Comparison with the Maxwell model shows that the transient network studied here was characterized by a broad distribution of relaxation times (see the solid line in figure 6b).

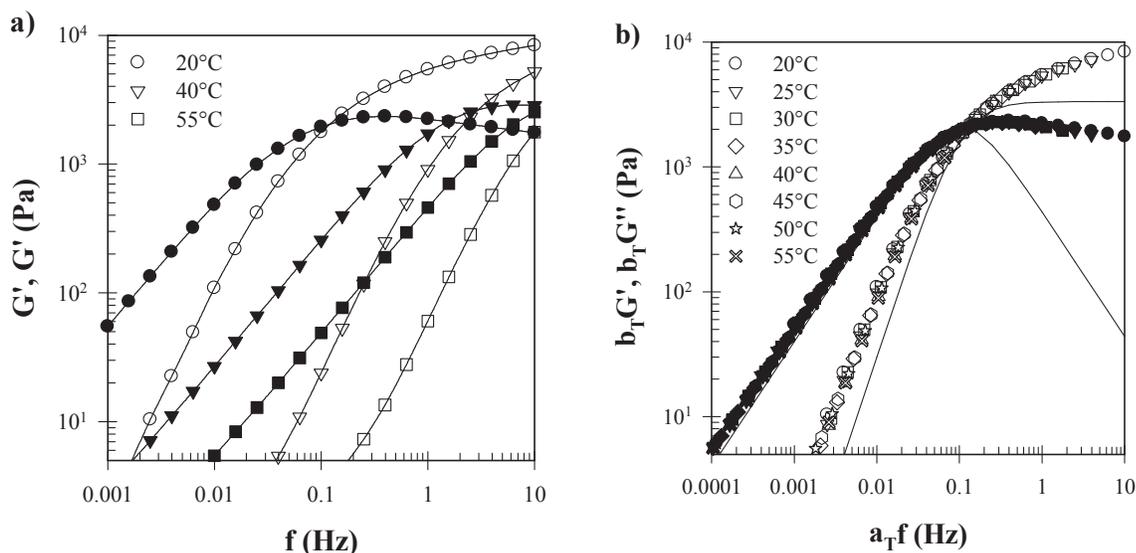


Figure 6. a) Frequency dependence of the storage (open symbols) and loss (filled symbols) shear moduli at different temperatures for $C=87\text{g/L}$ and $\alpha=0.48$. b) Same data as in figure 6a after frequency-temperature superposition at $T_{ref}=20^\circ\text{C}$. The solid lines represent the Maxwell model.

We will define a characteristic average relaxation time (τ) as the inverse of the radial frequency ($\omega=2\pi f$) where G' and G'' cross. We found that the temperature dependence of τ could be described by the Arrhenius law: $\tau \propto \exp(E_a/RT)$, where R is the gas constant with activation energy $E_a \approx 110\text{kJ/mol}$. The same activation energy was found at all concentrations

and ionisation degrees where τ could be determined, see figure 7. The elastic modulus (G_e) was estimated from G' at high frequencies (100 times the cross-over frequency).

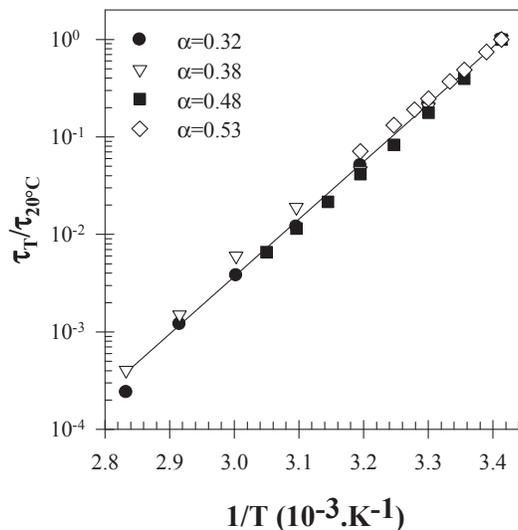


Figure 7. Evolution of τ normalized by its value at 20°C ($\tau_{20^\circ\text{C}}$) as a function of $1/T$ and at different ionisation degrees. The solid line represents a linear least squares fit.

4.2. Effect of the concentration. In figure 8a, the frequency dependence of G' , G'' is plotted at concentrations between 16g/L and 87g/L at $\alpha=0.48$ and 20°C . Viscoelastic behaviour was observed at each concentration. At low concentrations ($C < 27\text{g/L}$), the elastic modulus increased strongly with increasing concentration, while the relaxation time increased more weakly. At higher concentrations ($C > 27\text{g/L}$), G' increased more slowly with the concentration and the relaxation time became constant.

We attempted to superimpose the results at different concentrations using horizontal and vertical shift factors. Good superposition could be obtained for the highest concentrations, but not at lower concentrations (see figure 8b) where the width of the relaxation distribution increased. However, good time-temperature superposition was obtained for a given concentration even at lower concentrations. We will discuss the origin of this phenomenon below. Similar observations were made at other degrees of ionisation for $\alpha > 0.30$. The effect of the concentration and α on G_e and τ (Figure 10-11), will be discussed below.

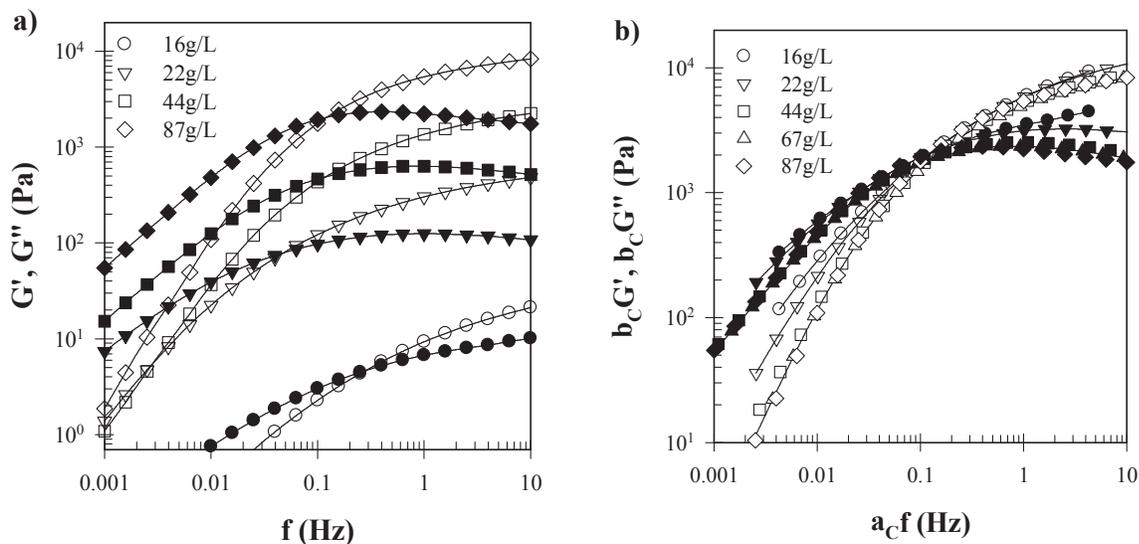


Figure 8. a) Frequency dependence of the storage (open symbols) and loss (filled symbols) shear moduli at different concentrations at $T=20^\circ\text{C}$ and $\alpha=0.48$. b) Same data as in figure 8a after frequency-concentration superposition at $C_{ref}=87\text{g/L}$. The solid lines are guides to the eye.

4.3. Effect of the ionisation degree. In figure 9a, the frequency dependence of the shear moduli is plotted for different α between 0.48 and 0.62 at $C=67\text{g/L}$ and $T=20^\circ\text{C}$. For these values of α , the system behaved as a viscoelastic fluid with a terminal relaxation time that decreased strongly with increasing α . The results could be superimposed using horizontal and vertical shifts and a master curve was obtained with $\alpha_{ref}=0.48$, see figure 9b. Similar results were obtained at other concentrations. We conclude that results obtained at all temperatures, concentrations and degrees of ionisation could be superimposed to form a single master curve as long as $\alpha>0.30$ and the concentration was significantly larger than C_p . The situation at $\alpha<0.30$ was quite different and will be discussed below.

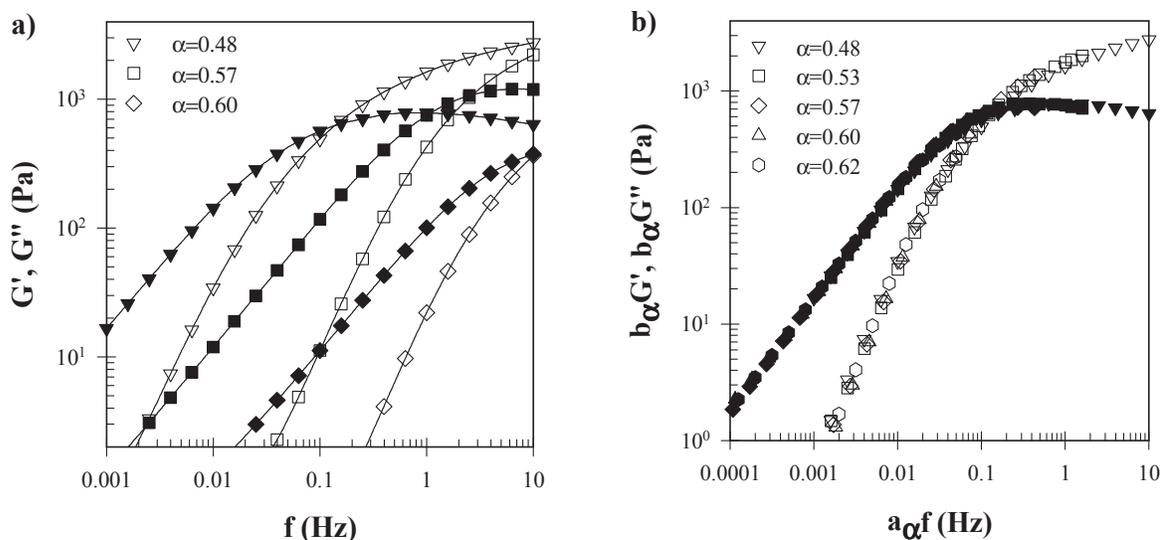


Figure 9. a) Frequency dependence of the storage (open symbols) and loss (filled symbols) shear moduli and of the relaxation time at $C=67\text{g/L}$ for TH50 at different α , $T=20^\circ\text{C}$. b) Master curve of the frequency dependence of the storage (open symbols) and loss (filled symbols) shear moduli for systems at $C=67\text{g/L}$, $\alpha>0.30$, $\alpha_{ref}=0.48$.

5. Elastic modulus. The concentration dependence of G_e is plotted at different ionisation degrees in figure 10a. For most values of α , G_e increased sharply with increasing concentration starting from C_p followed by a weaker increase at higher concentrations. However, at $\alpha=0.32$ and 0.38 the increase was more gradual. If the elasticity is determined purely by the entropy then $G_e=vRT$, where v is the molar concentration of elastically active network strands⁴¹. For a fully developed network, all chains are elastically active and $v=C/M_n$, where M_n is the number average molar mass of the polymers. The solid line in figure 10a shows $G_e=RT.C/M_n$, which describes the experimental results obtained at higher concentrations, within the experimental error. The transition from a liquid to a fully formed transient network can be clearly seen if G_e is normalised by $RT.C/M_n$ and C by C_p , see figure 10b. The results are similar in this representation with the exception of those obtained at $\alpha=0.32$ and 0.38 .

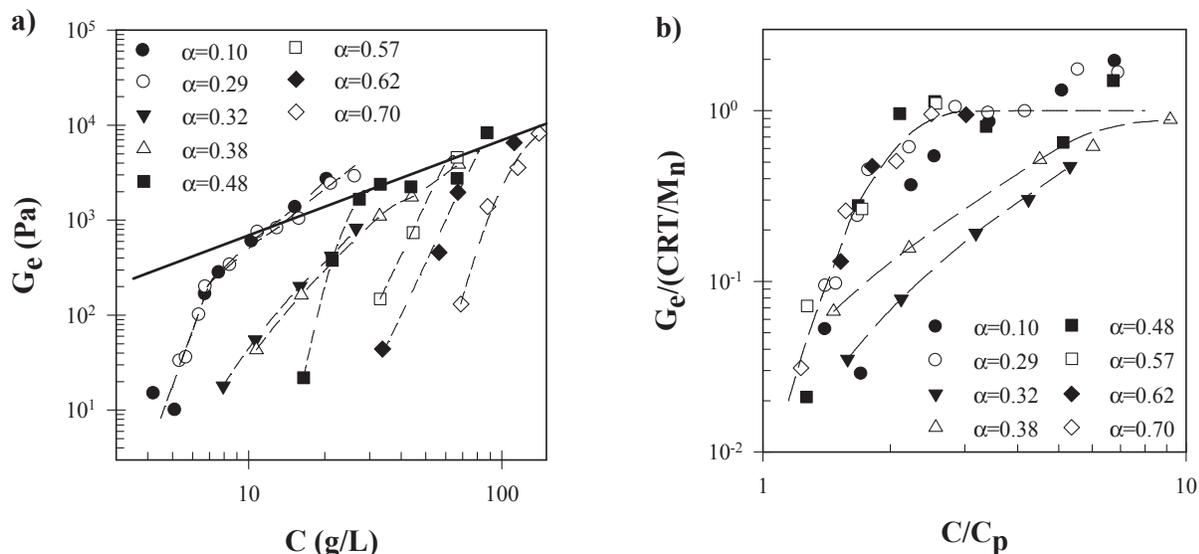


Figure 10. a) Concentration dependence of G_e for solutions at $0.10 < \alpha < 0.70$, $T=20^\circ\text{C}$. The dotted lines are guides to the eye whereas the solid line represents the prediction for a fully formed rubber elastic network, i.e. $G_e = CRT/M_n$. b) Evolution of $G_e/(CRT/M_n)$ as a function of C/C_p at different α . The dotted lines are guides to the eye.

6. Relaxation time. The dependence of the relaxation time at 20°C on the degree of ionisation is shown in figure 11 for different concentrations. For $\alpha > 0.30$, τ decreased exponentially over 7 decades (from about 10^4 s to 10^{-3} s) with increasing α up to $\alpha \approx 0.70$, and levelled off at higher ionisation degrees. At most ionisation degrees there was no systematic effect of the concentration on τ , except very close to C_p . However, we found that τ increased significantly with the concentration at $\alpha=0.38$ and even more at $\alpha=0.32$.

A dramatic slowdown of the relaxation was observed between $\alpha=0.32$ and $\alpha=0.29$. This is illustrated in figure 12 that shows master curves of G' and G'' at $T_{\text{ref}}=80^\circ\text{C}$ for ionisation degrees between 0.10 and 0.48. The moduli were normalized by G_e in order to facilitate comparison of data that were obtained at different concentrations. Even at this high temperature no cross-over was observed at $\alpha=0.29$ down to $f=10^{-3}\text{Hz}$, while at $\alpha=0.32$ it occurred at about 0.1Hz for $C=21\text{g/L}$. By comparing the frequency dependence at $\alpha=0.29$ with that at $\alpha=0.32$ and assuming that the relaxation time distributions are the same, we may estimate that relaxation at $\alpha=0.29$ was about 3 orders of magnitude slower than at $\alpha=0.32$. Remarkably, the frequency dependence appears to become independent of the ionisation degree for $\alpha < 0.3$.

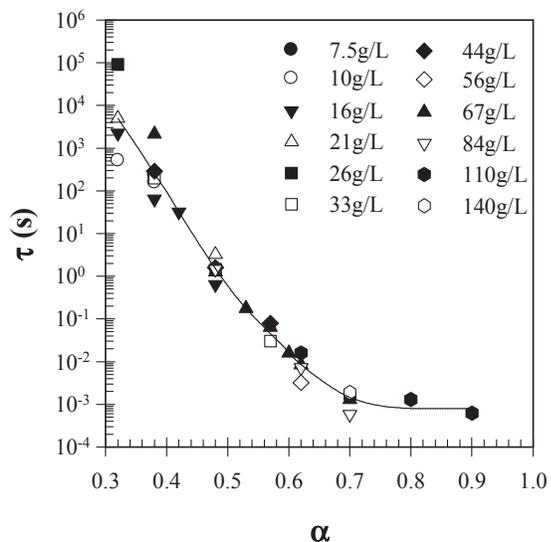


Figure 11. Evolution of the average relaxation time as function of the ionisation degree at different concentrations, $T=20^{\circ}\text{C}$. The solid line is a guide to the eye.

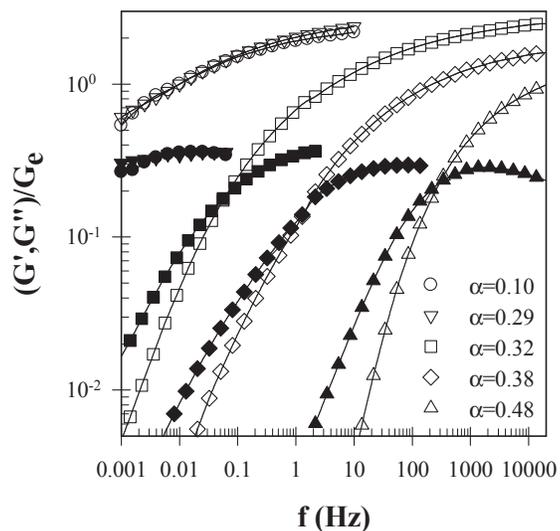


Figure 12. Master curves of the normalized storage (open symbols) and loss (filled symbols) shear moduli with $T_{ref}=80^{\circ}\text{C}$ for different degrees of ionisation indicated in the figure. For clarity not all data points are shown.

IV. Discussion

The rheology of TH50 shows that for $\alpha \geq 0.32$, the self-assembly of this polymer is dynamic. This result is in stark contrast with the behavior of block copolymers consisting of pure PAA and PnBA blocks that form frozen aggregates in aqueous solution^{17,27}. We thus demonstrated that incorporating hydrophilic units into the hydrophobic block(s) of an amphiphilic block copolymers can transform a frozen system into a dynamic one.

In addition, the associative polymer system described here has the originality that its rheology can be controlled by the pH due to the introduction of the right amount of hydrophilic, pH-sensitive AA monomers into the hydrophobic block. Remarkably, the same solutions showed both the behaviour of kinetically frozen and dynamic triblock copolymers at low and high pH, respectively. The transition between these two kinds of behaviour occurs over a small range of α between 0.29 and 0.32. We will first discuss the behaviour of the dynamic systems at ionisation degrees above 0.32 and then speculate on the features of the frozen system at smaller values of α .

IV. 1. Dynamic systems. In aqueous solution at $\alpha \geq 0.32$ the hydrophobic end-blocks of the triblock copolymers associated into multiplets, whereas the hydrophilic central block either formed loops or bridged two multiplets. Bridging led to aggregation of the multiplets and above a critical concentration to the formation of a system spanning, percolating network⁷⁻⁹. A consequence of the formation of a transient network was that the viscosity started to increase sharply and the system responded elastically to deformation at high oscillation frequencies. Close to the percolation concentration the elastic modulus measured at high frequencies was small, because only a small fraction of the polymers was part of the network and the network itself contained many defects. With increasing concentration an increasing fraction of chains was integrated into the network and the amount of defects decreased, which led to an increase of G_e ⁴². Defects of the network also explain why the relaxation time distribution was broader and τ was smaller close to C_p . At high concentrations the sol fraction and the amount of defects became negligibly small and the elastic modulus was close to that expected for an ideal rubber-elastic network where all chains are elastically active⁴¹.

The behaviour described above was earlier studied in detail for PEO end-capped with (fluoro)alkyl groups^{3,5,11,43}. For these systems the terminal relaxation of the shear modulus is characterized by a single well-defined relaxation time contrary to the system investigated here, which showed a broad distribution of relaxation times. Broad relaxation distributions have earlier been observed for systems with longer and less mobile hydrophobic blocks^{6,9,44}.

Relaxation of the shear modulus occurs by escape of a bridging hydrophobic group from a multiplet, which may schematically be described in three steps: 1) retraction of the chain to the interface with the corona; 2) entering of the corona; 3) diffusion through the corona^{13,45}. A single relaxation time implies that the escape rate is determined by a single rate limiting process, which is generally thought to be step 2. However, when the diffusion of the chains is restricted, step 1 may become rate limiting, which leads to a broad distribution of relaxation times. A different possible origin of a broad relaxation process is the polydispersity of the hydrophobic blocks both in length and composition, regardless of whether step 1 or step 2 is rate limiting.

The energy barrier that the hydrophobic block has to overcome to exit the core and enter the corona is proportional to the interfacial tension between the core and the corona as well as to the length of the hydrophobic block^{13,25}. Therefore the relaxation time increases with increasing hydrophobicity of the associating block. This explains for instance the strong increase of τ with increasing length of the hydrophobic group and the increase that is observed if normal alkyl is replaced by fluorinated alkyl^{5,11}. However, for a range of systems an Arrhenius temperature dependence was observed with similar activation energies to that observed here^{4,46-50} in spite of the fact that the terminal relaxation times were very different. Here we have found for the same system a strong variation of the relaxation time with α , but nevertheless the same activation energy. Clearly the absolute exchange rate of endgroups between multiplets is not correlated to the activation energy that appears in the Arrhenius equation.

The most striking feature of the system studied here was the exponential decrease of the relaxation time with decreasing ionisation degree between $\alpha=0.32$ and 0.7. The implication is that the energy barrier for the escape of an end-block decreases linearly with the charge density in this range. Interestingly, while the relaxation time varied by about 7 orders of magnitude, the width of the relaxation time distribution remained the same. This suggests that the escape of the end-blocks is rate limited by step 2 and that the broad relaxation time distribution is a consequence of the polydispersity that does not change with α . At larger ionisation degrees the relaxation time no longer depended strongly on α indicating that either the effective charge density no longer increased due to counterion condensation or that a further increase of the electrostatic interaction no longer strongly influenced the escape process.

Not only the relaxation, but also the propensity to form a system spanning network depended on α . The percolation concentration increased with increasing α and reached values

as high as 100g/L at $\alpha=0.9$, see figure 5. At such high concentrations, the polymer chains started to overlap and one may argue that the increase of the viscosity could be caused by entanglements. However, the viscosity of pure PAA chains with higher molar mass is much smaller⁵¹ and we may therefore safely conclude that even at $\alpha=0.9$ the chains associate at sufficiently high concentrations. The increase of C_p with increasing α may have several causes. If the aggregation number increases with increasing α fewer multiplets are formed so that more polymer is needed to fill up the space. However, this is counter-intuitive as the polymer becomes more charged and thus less hydrophobic at higher α . Moreover, an investigation of the corresponding diblocks referred to in the introduction showed that the aggregation number decreased with increasing α ²⁹. A second possibility is that the corona size decreases with increasing α . This is also unlikely since the charge density of the corona increases with increasing α and thus one would expect, if anything, that the corona increases in size with increasing α . The remaining explanation is that the fraction of polymers that associates at a given concentration decreases with increasing α .

For a monodisperse diblock or triblock copolymer, association is a cooperative process akin to micellisation of surfactants that starts at a critical association concentration (CAC). CAC depends on the hydrophobicity of the B blocks^{52,53} and is therefore expected to increase with increasing α . For a polydisperse system the transition is more gradual, but still with increasing concentration an increasing fraction of the polymers associates^{54,55}. Indeed, in spite of the well-controlled synthesis the TH50 chains are somewhat polydisperse both in molar mass and chemical composition. The increase of C_p with increasing α can thus be understood by the increase of the association concentration. At sufficiently high polymer concentrations most polymers are associated and elastically active for all values of α .

IV. 2. Frozen systems. For $\alpha \leq 0.29$ no flow behaviour was observed for $C > C_p$ in oscillating shear measurements down to 10^{-3} Hz even at 80°C and the viscosity was immeasurably large. By comparing the frequency dependence of the shear moduli of these systems with that at larger α , we may estimate $\tau=10^7$ s at 20°C assuming that the activation energy remains the same. Thus on the time scales that are experimentally accessible these systems were frozen with negligible exchange of end-blocks between multiplets. Nevertheless, the elastic modulus was comparable within experimental error to that expected for a rubber-elastic network. When the systems were forced to flow they showed strong shear thinning, but after cessation of flow, gel-like behaviour was recovered immediately. Similar

behaviour has been reported for other triblock copolymers that did not show a measurable relaxation time^{21-24,56-58}.

For not too high concentrations, homogeneous perfectly transparent gels could be obtained within a day even below $\alpha=0.3$, which means that we can exclude that a network is formed by very slow exchange of end-groups. In addition, when the gel is loaded onto the rheometer a system spanning network is necessarily broken-up. Nevertheless, the response was elastic over the whole frequency range immediately after loading. The rapid recovery after cessation of shear flow also shows that the system is elastic before the network had time to heal. This behaviour can be explained by considering that the network is broken-up into a suspension of close-packed micro-gels. When small oscillatory stress is applied the stress is carried by the micro-gels. The elastic modulus of such a system is therefore not expected to be very different from the unperturbed network in the linear response regime.

The question remains why the relaxation does not continue to slow down exponentially with decreasing α , but becomes practically arrested at $\alpha\approx 0.3$. We have as yet no answer to this question and can only speculate that below this ionisation degree a different, much stronger, type of interaction between the hydrophobic blocks occurs. Possibly, the strong increase of the relaxation time observed for $\alpha=0.32$ at higher concentrations is also due to a transition between the two types of behaviour. A better understanding of this transition can perhaps be obtained by varying the fraction of AA segments in the hydrophobic block. We have observed that P(*n*BA-*stat*-AA)-*b*-PAA diblocks containing 80 mol% AA units in the hydrophobic block instead of 50 mol% self-assemble more weakly²⁸. Therefore we expect that increasing the fraction of AA segments will lead to a decrease of the relaxation time at a given pH, and to a systematic shift of the pH dependence of τ to lower pH. Thus by simply varying the fraction of AA segments it will be possible to adjust the strongly pH dependent rheology to different pH ranges.

V. Conclusions

Triblock BAB copolymers can form a system spanning network by self-assembly above a critical percolation concentration. For many aqueous systems exchange of B-blocks is extremely slow so that the structure is frozen on experimental time-scales. Here we have demonstrated for the first time that the association can be rendered dynamic by incorporating hydrophilic monomers into the hydrophobic endblocks. In addition, we showed that by introducing acidic units the dynamics and thus the rheological properties of the system can be fine tuned and controlled by the pH.

For TH50 a transition was observed with increasing pH between frozen hydrogels at $\text{pH} < 5.2$ and visco-elastic solutions at higher pH. The terminal relaxation time and thus the viscosity decreases sharply with increasing pH. In the state diagram of the polymer concentration versus the pH we may distinguish four regions, see figure 13. For $C > C_p$ and $\text{pH} > 5.2$ ($\alpha > 0.3$), the polymers form a transient network and the system behaves as a visco-elastic liquid with a viscosity that strongly depends on the pH and C . For $C < C_p$ and $\text{pH} > 5.2$ ($\alpha > 0.30$), the solutions contains free polymers, micelles and clusters of micelles and the viscosity is low except close to C_p . For $C > C_p$ and $\text{pH} < 5.2$ ($\alpha < 0.30$), the system is dynamically frozen and behaves as an elastic solid on the time scales of the experiment. It probably consists of densely packed microgels. Finally, for $C < C_p$ and $\text{pH} < 5.2$ ($\alpha < 0.30$) the system forms a very low viscosity liquid containing aggregates. Notice that the line separating frozen from dynamic systems is not necessarily exactly vertical.

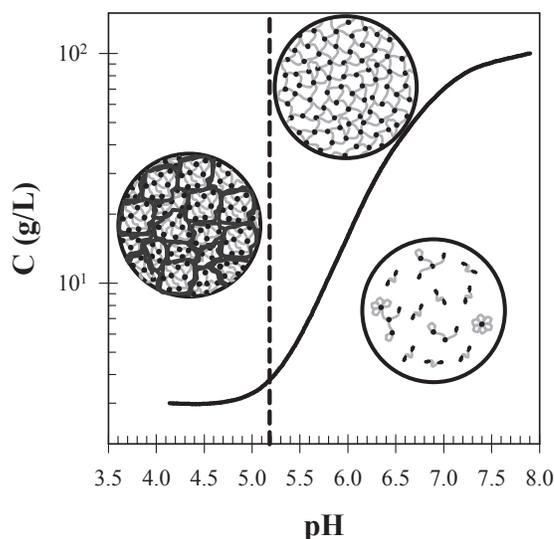


Figure 13. State diagram of the concentration versus the pH for TH50. The solid line indicates the percolation concentration and the dotted line indicates the transition between frozen and dynamic assemblies at lower pH and higher pH, respectively. The drawings are schematic representations of the systems in different regions of the state diagram, see text.

ACKNOWLEDGMENT: This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the framework ANR-09-BLAN-0174-01. The authors thank Magali Martin for the SEC analysis.

REFERENCES

- (1) Bossard, F.; Tsitsilianis, C.; Yannopoulos, S. N.; Petekidis, G.; Sfika, V. *Macromolecules* 2005, *38*, 2883-2888.
- (2) Bossard, F.; Aubry, T.; Gotzamanis, G.; Tsitsilianis, C. *Soft Matter* 2006, *2*, 510-516.
- (3) Tam, K. C.; Jenkins, R. D.; Winnik, M. A.; Bassett, D. R. *Macromolecules* 1998, *31*, 4149-4159.
- (4) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F. *Physical Review Letters* 1998, *81*, 5584-5587.
- (5) Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C.; Lau, W. *Macromolecules* 1999, *32*, 5139-5146.
- (6) Seitz, M. E.; Burghardt, W. R.; Faber, K. T.; Shull, K. R. *Macromolecules* 2007, *40*, 1218-1226.
- (7) Winnik, M. A.; Yekta, A. *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* 1997, *2*, 424-436.
- (8) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Shepherd, P.; Whittlestone, D. *Langmuir* 1994, *10*, 1060-1070.
- (9) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* 2011, *16*, 18-26.
- (10) Larson, R. G. *The structure and rheology of complex fluids*; Oxford University Press: New York, 1999.
- (11) Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2003, *8*, 296-306.
- (12) Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Langmuir* 2009, *25*, 515-521.
- (13) Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* 2010, *6*, 3111-3118.
- (14) Popescu, M.-T.; Athanasoulas, I.; Tsitsilianis, C.; Hadjiantoniou, N. A.; Patrickios, C. S. *Soft Matter* 2010, *6*, 5417-5424.
- (15) Zana, R.; Marques, C.; Johner, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006, *123-126*, 345-351.
- (16) Meli, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 2009, *42*, 580-583.

- (17) Colombani, O.; Ruppel, M.; Burkhardt, M.; Drechsler, M.; Schumacher, M.; Gradzielski, M.; Schweins, R.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* 2007, 40, 4351-4362.
- (18) Bendejacq, D.; Joanicot, M.; Ponsinet, V. *Eur. Phys. J. E.* 2005, 17, 83-92.
- (19) Petrov, P. D.; Drechsler, M.; Müller, A. H. E. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 4218-4225.
- (20) Théodoly, O.; Jacquin, M.; Muller, P.; Chhun, S. *Langmuir* 2009, 25, 781-793.
- (21) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I.; Ducouret, G. *Macromolecules* 2000, 33, 2936-2643.
- (22) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I. *Macromolecules* 2002, 35, 3662-3667.
- (23) Stavrouli, N.; Aubry, T.; Tsitsilianis, C. *Polymer* 2008, 49, 1249-1256.
- (24) Angelopoulos, S. A.; Tsitsilianis, C. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 2188-2194.
- (25) Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* 1989, 22, 2403-2412.
- (26) Stam, J. V.; Creutz, S.; De Schryver, F. C.; Jérôme, R. *Macromolecules* 2000, 33, 6288-6395.
- (27) Jacquin, M.; Muller, P.; Talingting-Pabalan, R.; Cottet, H.; Berret, J. F.; Futterer, T.; Théodoly, O. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 316, 897-911.
- (28) Lejeune, E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Accepted in Prog. Coll. Poly. Sc.*
- (29) Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Müller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* 2010, 43, 2667-2671.
- (30) Colombani, O.; Ruppel, M.; Schubert, F.; Zettl, H.; Pergushov, D. V.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* 2007, 40, 4338-4350.
- (31) Dimitrova, I.; Trzebickab, B.; Müller, A. H. E.; Dworak, A.; Tsvetanova, C. B. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 1275-1343.
- (32) Bütün, V.; Liu, S.; Weaver, J. V. M.; Bories-Azeau, X.; Cai, Y.; Armes, S. P. *React. Funct. Polym.* 2006, 66, 157-165.

- (33) Arotçaréna, M.; Heise, B.; Ishaya, S.; Laschewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 3787-3793.
- (34) Colombani, O.; Langelier, O.; Martwong, E.; Castignolles, P. *J. Chem. Educ.* 2011, *88*, 116-121.
- (35) Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1996, *34*, 1707-1713.
- (36) Beuermann, S.; Paquet, D. A. J.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* 1996, *29*, 4206-4215.
- (37) Castignolles, P.; Graf, R.; Parkinson, M.; Wilhelm, M.; Gaborieau, M. *Polymer* 2009, *50*, 2373-2383.
- (38) Guillaneuf, Y.; Castignolles, P. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2008, *46*, 897-911.
- (39) Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, *38*, 2274-2283.
- (40) Borukhov, I.; Andelman, D.; Borrega, R.; Cloitre, M.; Leibler, L.; H., O. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 11027-11034.
- (41) Green, M. S.; Tobolsky, A. V. *J. Chem. Phys.* 1946, *14*, 80-92.
- (42) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D. *J. Rheol.* 1993, *37*, 695-726.
- (43) Tae, G.; Kornfield, J. A.; Hubbell, J. A.; Lal, J. *Macromolecules* 2002, *35*, 4448-4457.
- (44) Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Lindner, P. *J. Appl. Crystallogr.* 2007, *40*, s327-s331.
- (45) Tian, M.; Qin, A.; Ramireddy, C.; Webber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z.; Prochazka, K. *Langmuir* 1993, *9*, 1741-1748.
- (46) Séréro, Y.; Jacobsen, V.; Berret, J. F. *Macromolecules* 2000, *33*, 1841-1847.
- (47) Wang, J.; Benyahia, L.; Chassenieux, C.; Tassin, J. F.; Nicolai, T. *polymer* 2010, *51*, 1964-1971.

- (48) Petit, F. In *Université Paris VI: Paris*; University Paris 6: Paris, 1996.
- (49) Bednar, B.; Karasek, L.; Pokorny, J. *Polymer* 1996, *37*, 5261-5268.
- (50) Wang, Y.; Kausch, C. M.; Chun, M.; Quirk, R. P.; Mattice, W. L. *Macromolecules* 1995, *28*, 904-911.
- (51) Perrin, P.; Lafuma, F. *J. Colloid Interface Sci.* 1998, *197*, 317-326.
- (52) Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1995, *96*, 1-46.
- (53) Jacquin, M.; Muller, P.; Cottet, H.; Théodoly, O. *Langmuir* 2010, *26*, 18681-18693.
- (54) Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* 1993, *26*, 7353-7360.
- (55) Nilsson, M.; Håkansson, B.; Soderman, O.; Topgaard, D. *Macromolecules* 2007, *40*, 8250-8258.
- (56) Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Ma, Y.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. P. *Langmuir* 2004, *20*, 4306-4309.
- (57) He, Y.; Boswell, P. G.; Bühlmann, P.; Lodge, T. P. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 4645-4652.
- (58) Hietala, S.; Nuopponen, M.; Kalliomäki, K.; Tenhu, H. *Macromolecules* 2008, *41*, 2627-2631.

Progressive freezing-in of the junctions in self-assembled triblock copolymer hydrogels during ageing

Céline Charbonneau, Christophe Chassenieux, Olivier Colombani and Taco Nicolai

LUNAM Université, Laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces, UMR CNRS 6120 -
Université du Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

ABSTRACT: The evolution with time was investigated for self-assembled networks formed by triblock copolymers in aqueous solution. The polymers consisted of a central hydrophilic poly(acrylic acid) block and two hydrophobic end-blocks formed by random copolymers of 50% acrylic acid and 50% *n*-butyl acrylate units. The rheological properties of the systems at steady state were strongly influenced by the degree of ionisation (α) and thus by the pH. This allows one to obtain systems ranging from low viscosity solutions to hydrogels just by varying α . However, steady state was not reached instantaneously when α was changed, but proceeded through a slow progressive increase of the viscosity. The rate at which the systems aged was independent of α and of the polymer concentration and is attributed to slow reorganisation of the cores formed by the self-assembled hydrophobic blocks.

I. Introduction

Triblock copolymers (BAB) self-assemble when dissolved in a selective solvent for the block A. In dilute solutions, flower-like multiplets are formed with a dense core containing the B-blocks and a corona of back looping solvated A-blocks. When the concentration is increased, B blocks of the same chain increasingly enter different cores and bridge two multiplets¹⁻⁴. As a consequence, the multiplets connect into aggregates with increasing size until at a critical percolation concentration (C_p) a system spanning network is formed. The rheological properties of the network depend on the concentration and the lifetime of the bridges^{5,6}.

Dynamic self-assembly with fast exchange rates of B-blocks between multiplets is found when the B-blocks are very short^{3,7,8} or not very solvophobic⁹⁻¹¹. However, for many systems the exchange rate is extremely slow and may be considered kinetically frozen¹²⁻¹⁵. Often the properties of these systems depend on the preparation method¹⁶⁻¹⁸. The frozen character of block copolymers is related to the high activation energy that the B-block needs to overcome in order to escape from the core: $E_a \propto N^{2/3}\gamma$, where N is the polymerisation degree of the B block and γ is the interfacial tension between the B block and the solvent^{9,19}. Consequently, in aqueous solution the high value of γ for typical hydrophobic blocks such as polystyrene or poly(*n*-butyl acrylate) inhibits exchange even for small values of N ^{18,20,21}.

One way to decrease γ is to incorporate hydrophilic units into the hydrophobic blocks. This was done for diblock copolymers with an acrylic acid (AA) A-block and an *n*-butyl acrylate (*n*BA) B-block into which AA monomers were incorporated. It was shown that dynamic polymer micelles were formed when the B-block contains 50% AA units²², whereas particles formed with pure *n*-butyl acrylate (*n*BA) B-block were kinetically frozen^{12,21}. Recently, we reported an investigation of the equivalent triblock copolymer: P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₁-*b*-PAA₂₀₄-*b*-P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₁²³. We demonstrated that by incorporating hydrophilic units into the hydrophobic blocks dynamic networks could be generated. The introduction of acidic monomers allowed control of the dynamics by varying the pH and thus the degree of ionization of the AA units (α). This has also been observed recently for triblock copolymers²⁴ based on styrene and acrylic acid. However, in these, the incorporation of the hydrophilic units within the hydrophobic blocks was not random.}}

The critical percolation concentration was low (about 3g/L) at low ionisation degrees, but increased for $\alpha > 0.30$. For $C > C_p$ a transition from frozen to dynamic networks was observed as a function of α . At $\alpha > 0.30$ the systems behaved as viscoelastic fluids with a terminal

relaxation time (τ) that strongly decreased with increasing α or increasing temperature. At $\alpha < 0.30$ the systems behaved as soft solids on the time scale of the experiment.

Remarkably, direct dissolution of the polymer in the presence of NaOH led to homogeneous transparent gels within one day even for $\alpha < 0.30$, although the terminal relaxation time was immeasurably long. Similar observations have been earlier reported for frozen triblock copolymer systems^{10,16,25-27}. The objective of this study was to investigate in more detail the formation of networks in particular for systems where the exchange rate is extremely slow in order to understand how the polymer can form transparent and homogeneous gels in spite of an almost complete lack of exchange. We have studied the dynamic mechanical properties of the systems during the formation of the networks by decreasing α in-situ. The effects of the final ionisation degree, the concentration and the temperature were investigated systematically. The results show that, when α is decreased, the exchange time of the B-blocks increases progressively with time after the network is formed. The increase continues long after the target value of α is reached until finally steady state is attained. Even for low final values of α , the network is initially highly dynamic and then locks-in progressively. These results explain why homogeneous transparent gels could be formed even if the system is ultimately kinetically frozen at steady state. Such an ageing of networks formed by triblock copolymers in selective solvents has been observed earlier for poly(methyl methacrylate)-*block*-poly(terbutyl acrylate)-*block*-poly(methyl methacrylate) dissolved in alcohols²⁸. We believe that investigating the network formation in situ will improve understanding of the behavior of amphiphilic triblock copolymers in solution.

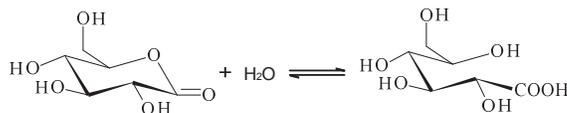
II. Materials and Methods.

1. Materials. The P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₁-*b*-PAA₂₀₄-*b*-P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₁ (BAB) triblock copolymer, noted henceforth TH50, was synthesized by ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) as described previously²³. TH50 is narrowly distributed in terms of molecular weight ($M_n = 3.3 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n = 1.10$) and chemical composition. Furthermore, the copolymerization of *t*BA, which is the precursor of AA units, and *n*BA units was purely statistical, leading to a random distribution of these units in the B blocks. Sodium hydroxide 1M (Lab-online) and D-glucono- δ -lactone (GDL) (Fluka, ~99%) were used as received.

2. Sample preparation. Samples were initially prepared at an ionization degree of the AA units (α) close to unity. The quantity of NaOH required to reach $\alpha = 1$ was calculated from the

chemical structure of the polymer considering that all AA units could be ionized, which was verified by potentiometric titration²³. The amount of excess NaOH was kept low (pH=9) in order to avoid hydrolysis of *n*BA units. The polymer was first dissolved in demineralised water (Millipore) containing 50-70% of the required amount of NaOH while stirring overnight. Then, the remaining quantity of NaOH was added in order to completely ionize the AA units and the solution was stirred for several hours. This procedure led to homogeneous transparent solutions. The degree of ionisation was decreased in-situ to the desired value by adding the required amount of D-glucono- δ -lactone (GDL) powder to the solutions while vigorously stirring. The samples were degassed under vacuum for 2-3 minutes prior to loading on the rheometer.

3. Hydrolysis of D-glucono- δ -lactone. GDL is used in the food industry as an additive and in biological systems as sequestering agent. In water, GDL hydrolyses to D-gluconic acid following the equilibrium showed in the equation 1.



Equation 1. Hydrolysis of the D-glucono- δ -acid in D-gluconic acid.

The hydrolysis of GDL leads to progressive release of protons and therefore to a reduction of the pH. Figure 1 shows the evolution of pH as a function of time for GDL solutions at 0.01, 0.1 and 1M. These concentrations correspond to the range used here. Complete hydrolysis requires around 10^4 s at 20°C and is practically independent on the GDL concentration. The rate of the hydrolysis can be accelerated by heating from 10^4 to 300s between 20 and 70°C and is characterized by an activation energy of 58kJ/mol²⁹. GDL has $pK_a=3.6$ at 20°C²⁹, which is low enough to consider that all AA units become neutralized in the range of ionisation degree used in this study. The ionisation degree of the AA units (α) depends on the molar concentration of GDL [GDL] and the total amount of AA $[AA]_{tot}$ according to : $\alpha=1-[GDL]/[AA]_{tot}$

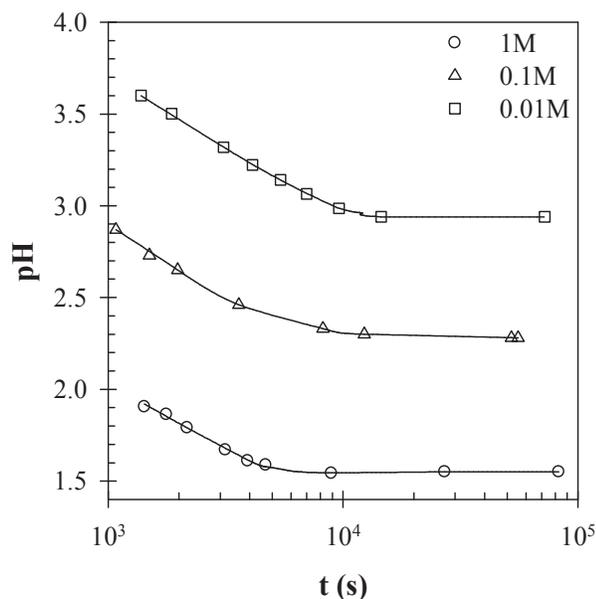


Figure 1. Evolution of pH as a function of time for solutions of GDL at different concentrations and 20°C. The solid lines are guides to the eye.

4. Methods.

4.1. Dynamic mechanical measurements were carried out with a controlled-strain rheometer equipped with a plate-plate geometry (gap=0.25mm, diameter=20mm): ARES (Rheometric Scientific). To prevent water evaporation, the geometry was covered with silicon oil. The temperature was controlled with a thermostatic bath. Oscillatory shear measurements were done in the linear response regime. The isochronal frequency dependence of the storage (G') and loss (G'') moduli at different observation times was obtained by interpolation of the time dependence of G' and G'' at different frequencies.

Gels that were formed separately in glass vials and carefully loaded onto the rheometer gave the same results as in-situ prepared gels for all α . However, at low α values where the systems exhibit very slow dynamics, break-up of the gel into small pieces by stirring before loading onto the rheometer led to a decrease of G' by an order of magnitude. At larger α where the systems are highly dynamic, the gels self-healed rapidly when treated similarly.

III. Results

Fully ionized TH50 at $\alpha=1$ does not self-assemble in aqueous solution except perhaps at very high concentrations. Reducing the α leads to association of the B-blocks and the formation of a system spanning network. If a strong acid such as HCl is used, the solution becomes turbid and large flocs are formed that are visible to the naked eye, probably due to

the excessive local drop of the pH. Therefore the pH was decreased progressively using GDL as described in the Materials and Methods section, which led to transparent and homogenous solutions.

1. Ageing. In figure 2a, the frequency dependence of G' and G'' at different times (t) after the addition of GDL are represented for a solution at $C=32\text{g/L}$, $\alpha=0.38$ and $T=20^\circ\text{C}$. Reliable measurements could be obtained after 10^4s , i.e. when the GDL was fully hydrolysed (see figure 1) and α had reached the steady state value of 0.38. At all times the system behaved as a viscoelastic fluid, demonstrating that the B-blocks exchanged spontaneously between multiplets. However, the terminal relaxation time of the system increased with time indicating that the exchange slowed down progressively although the ionization degree does not change anymore after 10^4 s. The increase of the relaxation time after 10^4 s is thus solely due to an ageing of the system and is not related to any change of α .

The results at different times could be superimposed using horizontal and vertical shifts, see figure 2b. The horizontal shift factors were important, but the vertical shifts were small for all systems (less than a factor of 3).

The relaxation of the shear modulus is characterized by a broad distribution of relaxation times, which has also been observed for systems with longer and less mobile hydrophobic blocks^{2,6,30}. In our case, we explain the origin of the broad relaxation process by the fact that even a weak polydispersity of the hydrophobic blocks both in length and composition can lead to a broad relaxation time distribution^{31,32}. A polydispersity of the number of associated blocks within the cores may also contribute to the broadening of the relaxation. The fact that a master curve could be obtained implies that even though the relaxation systematically slows down with ageing, the distribution remains the same, because the polydispersity remains the same.

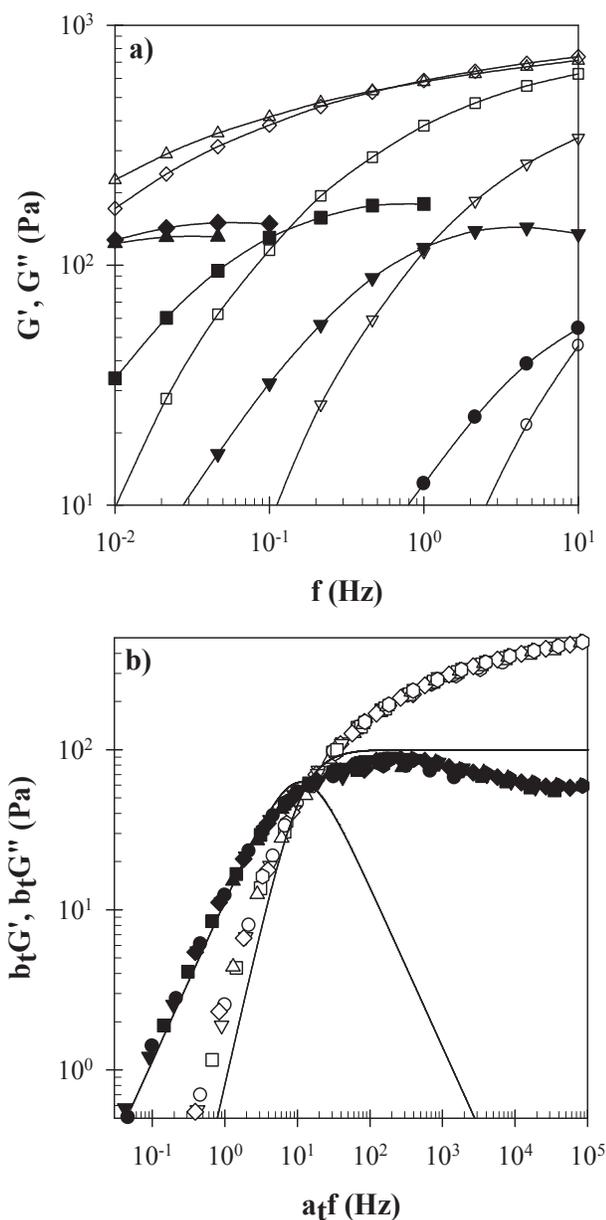


Figure 2. a) Frequency dependence of the storage (open symbols) and loss (filled symbols) shear moduli at different times of observation for $C=32\text{g/L}$ and $\alpha=0.38$ (\circ $t=1.0 \times 10^4\text{s}$, ∇ $t=1.6 \times 10^4\text{s}$, \square $t=2.5 \times 10^4\text{s}$, \diamond $t=6.4 \times 10^4\text{s}$ and \triangle $t=1.1 \times 10^5\text{s}$). The solid lines are guides to the eye. b) Master curve obtained by frequency-time superposition at $t_{ref}=1.0 \times 10^4\text{s}$ of results obtained at a range of ageing times including those shown in figure 2a. The solid line represents a single exponential relaxation process (Maxwell model).

We defined the characteristic average relaxation time (τ) as the inverse of the radial frequency ($\omega=2\pi f$) where G' and G'' cross. The elastic modulus (G_e) was estimated from G' at high frequencies (100 times the cross-over frequency). From the frequency-time

superposition, the evolution of τ could be obtained as a function of the observation time even at times when the cross-over could not be measured directly. We found that τ increased by 4 orders of magnitude between $t=10^4$ and 10^5 s and then stabilized at a value of $\tau_\infty=144$ s, see figure 3. We may conclude that the system aged for more than a day and then reached steady state.

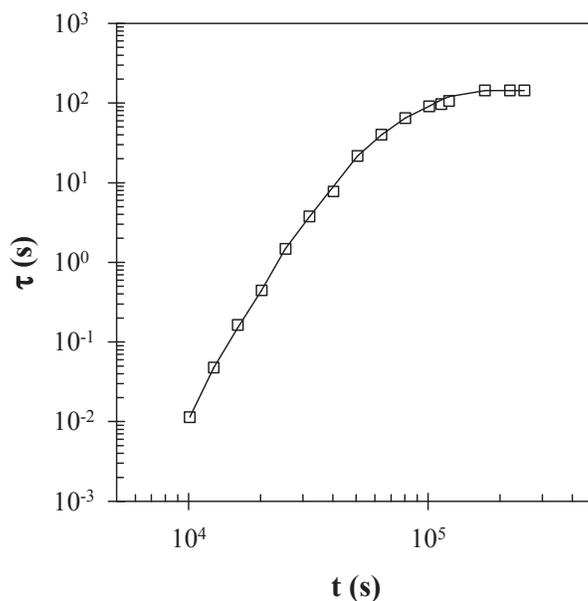


Figure 3. Evolution of the average relaxation time (τ) during ageing for $C=32\text{g/L}$ $\alpha=0.38$.

2. Effect of the ionisation degree. Ageing at different values of α was studied at $C=30\text{g/L}$. Figure 4 shows the evolution of τ as a function of time after reducing α from unity to different values between 0.10 and 0.57 at $T=20^\circ\text{C}$. Systems at $\alpha>0.57$ were not investigated because they did not form a system spanning network at $C=30\text{g/L}$ as was shown in reference ²³. τ_∞ increased strongly with decreasing α from 3×10^{-2} s at $\alpha=0.57$ to 2×10^8 s at $\alpha=0.10$. However, surprisingly, the steady state was reached after about the same time ($t_{st}=10^5$ s) independently of α .

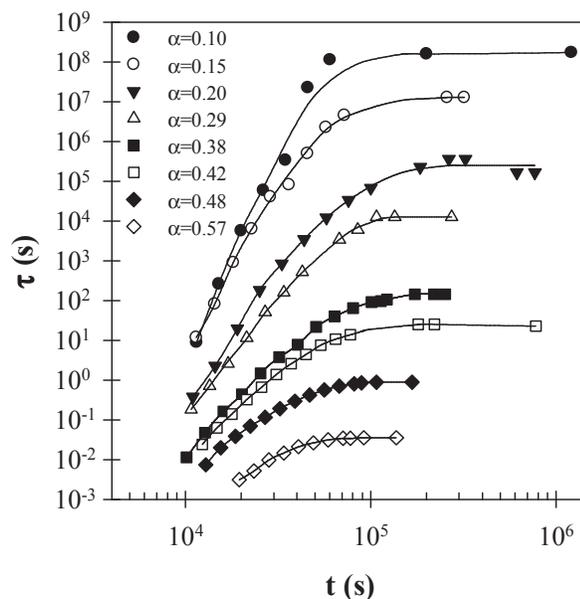


Figure 4. Evolution of τ as function of time at $C=30\text{g/L}$ and $T=20^\circ\text{C}$ for different α as indicated in the figure. The solid lines are guides to the eye.

We also looked at the ageing process when starting from different values of α . The ageing time was the same when α was decreased from 1 to 0.57, from 0.57 to 0.38 or directly from 1 to 0.38, see figure 5. This implies that the ageing time does not depend on the initial and final values of α when α is decreased. However, when α was increased from 0.38 back to 0.57, steady state was reached very rapidly, see figure 5. We note that the viscosity at steady state at $\alpha=0.57$ was larger after the passage to $\alpha=0.38$, because the adjustment of α leads to an increase of the ionic strength, which has an influence on the viscosity.

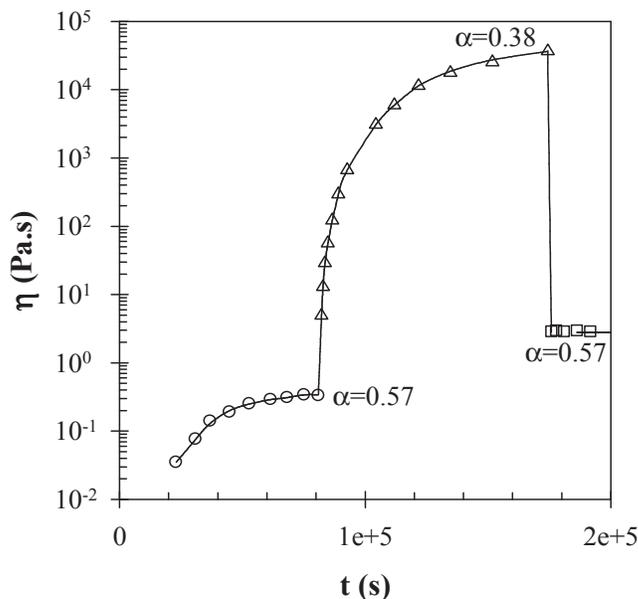


Figure 5. Evolution of η as function of time at $C=20\text{g/L}$ and $T=20^\circ\text{C}$ after α was decreased from 1 to 0.57 at $t=0$, then to 0.38 at $t=8\times 10^4\text{s}$ and finally increased back to 0.57 at $t=1.7\times 10^5\text{s}$. The solid lines are guides to the eye.

The evolution of τ_∞ as a function of α is plotted in the figure 6 at different concentrations (filled symbols) and compared to the average results obtained from our previous study²³ (open symbols). For our previous study the samples were prepared directly at different α by dissolving the polymers in water containing the required amount of NaOH.

For $\alpha > 0.30$, both preparation methods lead to the same value of the relaxation time at steady-state. This is consistent with the formation of a dynamic system able to reach thermodynamic equilibrium independently of the preparation pathway. However, solutions formed by direct dissolution of the polymer in the presence of NaOH at 20°C got trapped in steady states with immeasurably long relaxation times for $\alpha < 0.30$. Interestingly, the method presented in this paper allowed us to extend the measurement of the terminal relaxation time to values of α down to 0.2. For this ionisation range, the same values of τ_∞ were obtained by directly dissolving the polymer in water containing NaOH if the solutions were kept at 70°C for several days (see crosses in figure 6) which indicate that an equilibrium state was reached.

τ_∞ decreased exponentially with increasing α from about 10^8s at $\alpha=0.10$ to 10^{-3}s at $\alpha=0.70$. At $\alpha \geq 0.70$, τ_∞ became almost independent of α suggesting that further increase of the charge density of the B-block no longer influenced the exchange rate. Remarkably, the time needed to reach steady state was almost independent of α and thus was not correlated to the terminal

relaxation time at steady state. τ_{∞} could even be orders of magnitude larger than the ageing time (see solid line in figure 6). The ageing process observed when GDL is used to decrease α explains why transparent and homogeneous gels are formed at low values of α in a much shorter time than the terminal relaxation time of the gel. Initially, the exchange dynamics is fast which allows for the formation of a homogeneous transient network that subsequently progressively locks-in over time.

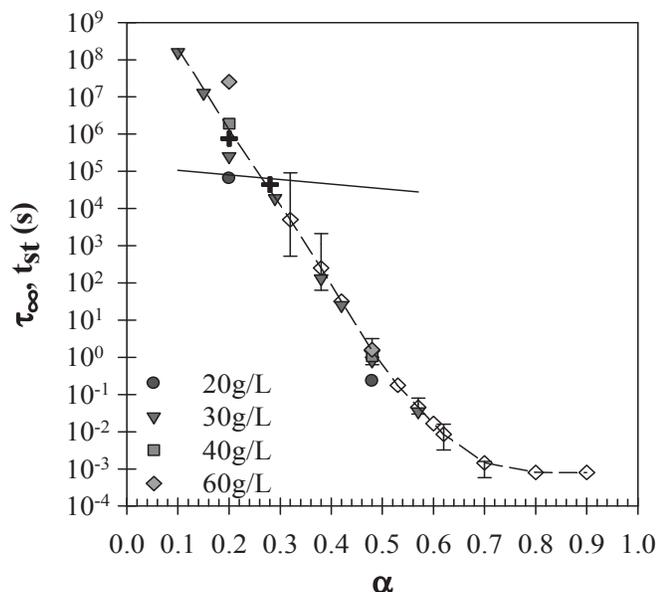


Figure 6. Evolution of τ_{∞} measured after in-situ decreasing of the ionisation degree as a function of α at $T=20^{\circ}\text{C}$ (filled symbols) for different concentrations as indicated in the figure. The open symbols correspond to the average results obtained in our previous study²³ after direct dissolution of the polymer in water containing NaOH at 20°C . The error bars indicate the variation of the results obtained at different concentrations. The crosses represent τ_{∞} of systems obtained by direct dissolution of the polymer in water containing NaOH and kept for several days at 70°C . The dotted line is a guide to the eye while the solid line represents the dependence of t_{st} on α .

3. Effect of the temperature. As was mentioned in the Materials and Methods section, GDL hydrolyses faster at higher temperatures, which means that the required ionisation degree is reached sooner at higher temperatures. Figure 7 shows τ as function of time at different temperatures for a solution at $C=32\text{g/L}$ after α had reached the target value of 0.38. Clearly, the subsequent ageing process is also faster at higher temperatures. The temperature

dependence of the time needed to reach t_{st} is plotted in an Arrhenius representation in figure 8, showing that ageing of the system investigated here is a thermally activated process with an activation energy of about 60 kJ/mol.

Interestingly, once steady state was reached at a given temperature the system no longer aged after subsequent modification of the temperature. Moreover, the same steady state was found at a given temperature independently of the temperature at which the system was aged. Thus steady state at low temperatures can be obtained more rapidly by ageing at elevated temperatures and subsequently cooling.

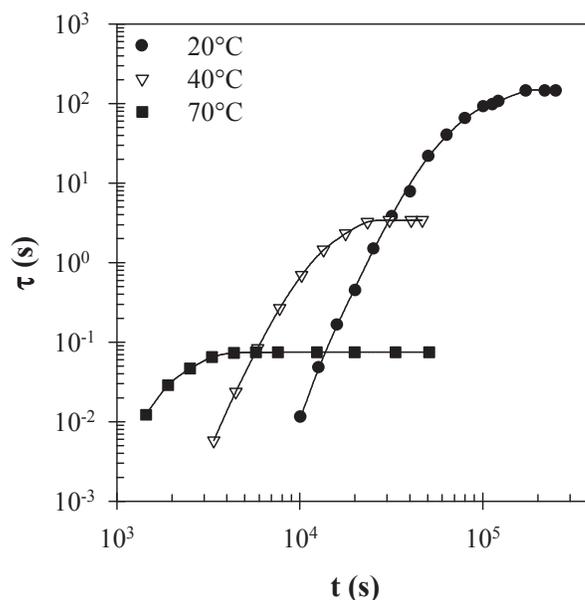


Figure 7. Evolution of the average relaxation time as function of time at different temperatures for a solution at $C=32\text{g/L}$ and $\alpha=0.38$. The solid lines are guides to the eye.

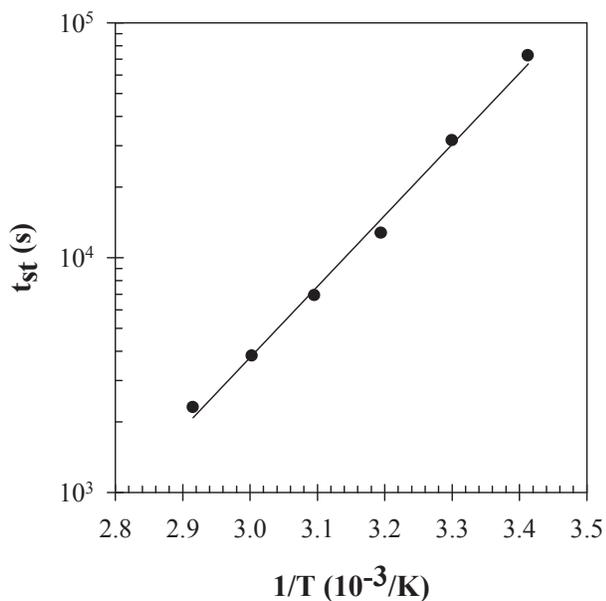


Figure 8. Arrhenius representation of the temperature dependence of t_{st} . The solid line represents a linear least squares fit.

4. Effect of the concentration. The effect of the polymer concentration on ageing was studied at $T=20^\circ\text{C}$ for $\alpha=0.48$, see figure 9. The time needed to reach steady state was almost independent of the polymer concentration, which strongly suggests that the ageing is related to restructuring of individual multiplets as will be discussed below. The terminal relaxation time at steady state increases with increasing concentration, but stabilizes for $C>30\text{g/L}$ at $\alpha=0.48$. A similar observation was already reported at other values of α in reference ²³ and was related to defects in the network (loops and superbridges) close to C_p .

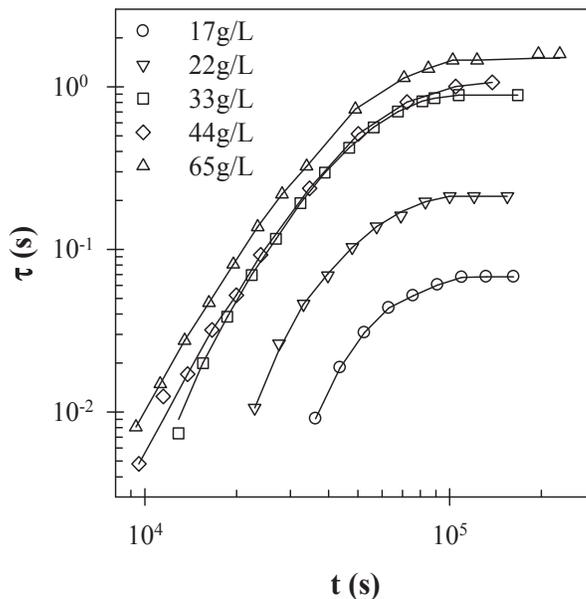


Figure 9. Evolution of the average relaxation time as function of time for solutions at $\alpha=0.48$ and $T=20^\circ\text{C}$ at different concentrations as indicated in the figure. The solid lines are guides to the eye.

IV. Discussion

Oscillatory shear measurements revealed that, at $C > C_p$, TH50 forms a system spanning network that ages after in-situ decrease of the ionisation degree before reaching a steady state. The time needed to reach steady state was independent of α and the concentration, but could be accelerated by heating. In the following we focus on the phenomenon of ageing during which the terminal relaxation time increases progressively while α remains constant. The dynamic mechanical properties at steady state and their dependence on α , T and C were already discussed elsewhere²³. We only mention that the present results obtained at steady state with a different preparation method confirm and extend our earlier results. In particular, we showed here that the relaxation time continues to increase exponentially with decreasing α down to $\alpha=0.10$.

In order to relax the shear stress the B-blocks must exchange between multiplsets. The escape of a B-block from the core is a localized process and therefore the exchange rate is expected to be independent of the polymer concentration. Schematically the escape of a B-block involves two steps: (1) retraction of the hydrophobic chain to the interface with the hydrophilic corona, (2) entering and diffusion through the corona^{19,32,33}. The first step is controlled by the mobility of the B-blocks in the core. The second step involves the formation

of an interface with the hydrated corona and thus depends on the length of the B-block and its interfacial tension with water.

Depending on the system, either step 1 or step 2 can be rate limiting. If step 1 is the rate limiting step one would expect that the viscosity of bulk B-blocks depends as strongly on α as τ_{∞} . In order to test this hypothesis we have measured the viscosity of neat B-blocks at different values of α , see supplementary information. The viscosity increased with decreasing α , but the dependence was much smaller than for τ_{∞} . We conclude that step 1 is probably not the rate limiting step.

If we consider that step 2 is the rate limiting step, then the progressive slow down of the exchange during ageing corresponds to an increasing difficulty for the B-block to enter the water phase. We speculate that this is caused by a progressive local decrease of the degree of ionisation of the B-blocks and a concomitant dehydration of the cores. We found that neat B-blocks are significantly hydrated and that the equilibrium water content of neat B-block melts increased with increasing α , see supplementary information. The reorganisation of the structure of the core leads to a decrease of the mobility of B-blocks in the cores (step 1), but more importantly it leads to an increase of the energy barrier to enter the water phase (step 2). The reorganisation does not depend on the exchange dynamics and therefore on the exchange rate, which explains why ageing is independent of α but is faster at higher temperatures. No ageing was observed upon increase of α , which means that hydration of the cores is much faster than dehydration. We did not observe a systematic change of the elastic modulus during ageing even close to C_p . This implies that during the reorganisation of the cores the aggregation number of the multiplets does not change much, which is corroborated by the observation that the aggregation number of micelles formed by the equivalent diblocks stabilized within minutes when α was decreased (data not shown).

V. Conclusions

The triblock copolymer TH50 forms a system spanning network by self-assembly above a critical percolation concentration. It was already reported²³ that its shear rheology is characterized by a broad distribution of relaxation times with a terminal relaxation time that increases exponentially with decreasing degree of ionization. The present article focuses on the time-evolution of the rheological properties of the system upon a change of the ionization degree. It was observed that the terminal relaxation time continues to increase with time well after the ionization degree has reached its target value, until steady state was reached. The

time needed to reach steady state was almost independent of the ionization degree and the polymer concentration. It took more than a day at room temperature, but decreased with increasing temperature. Remarkably, the time needed to reach steady state is not related to the terminal relaxation time of the system, which was up till 3 orders of magnitude slower at $\alpha=0.1$. Ageing in these systems is probably caused by slow reorganisation of the hydrophobic cores involving dehydration and local reduction of the ionisation degree of the associated B-blocks.

At low ionisation degrees the average relaxation time was extremely long so that the systems no longer flowed when tilted and behaved as irreversibly cross-linked hydrogels. Nevertheless homogeneous transparent gels could be formed, because the systems were initially dynamic and became kinetically frozen only after the network was formed. These findings may explain why many BAB triblock copolymers studied in the literature can form homogeneous gels while their exchange dynamics is immeasurably slow. It would be interesting to apply the strategy described in this article to study in situ the time-evolution of the rheological properties of other pH-sensitive amphiphilic block copolymer networks described in the literature.

ACKNOWLEDGMENT: This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the framework ANR-09-BLAN-0174-01. The authors thank Jean-Luc Monéger for the TGA analysis.

REFERENCES

- (1) Bossard, F.; Aubry, T.; Gotzamanis, G.; Tsitsilianis, C. *Soft Matter* 2006, 2, 510-516.
- (2) Seitz, M. E.; Burghardt, W. R.; Faber, K. T.; Shull, K. R. *Macromolecules* 2007, 40, 1218-1226.
- (3) Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C.; Lau, W. *Macromolecules* 1999, 32, 5139-5146.
- (4) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F. *Physical Review Letters* 1998, 81, 5584-5587.

- (5) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Shepherd, P.; Whittlestone, D. *Langmuir* 1994, 10, 1060-1070.
- (6) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* 2011, 16, 18-26.
- (7) Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguiier, M. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2003, 8, 296-306.
- (8) Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Langmuir* 2009, 25, 515-521.
- (9) Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* 2010, 6, 3111–3118.
- (10) Popescu, M.-T.; Athanasoulis, I.; Tsitsilianis, C.; Hadjiantoniou, N. A.; Patrickios, C. S. *Soft Matter* 2010, 6, 5417-5424.
- (11) Tsitsilianis, C. *Soft Matter* 2010, 6, 2372-2388.
- (12) Colombani, O.; Ruppel, M.; Burkhardt, M.; Drechsler, M.; Schumacher, M.; Gradzielski, M.; Schweins, R.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* 2007, 40, 4351-4362.
- (13) Bendejacq, D.; Joanicot, M.; Ponsinet, V. *Eur. Phys. J. E.* 2005, 17, 83-92.
- (14) Meli, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 2009, 42, 580-583.
- (15) Théodoly, O.; Jacquin, M.; Muller, P.; Chhun, S. *Langmuir* 2009, 25, 781-793.
- (16) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I. *Macromolecules* 2002, 35, 3662-3667.
- (17) Stavrouli, N.; Aubry, T.; Tsitsilianis, C. *Polymer* 2008, 49, 1249-1256.
- (18) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I.; Ducouret, G. *Macromolecules* 2000, 33, 2936-2643.
- (19) Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* 1989, 22, 2403-2412.
- (20) Stam, J. V.; Creutz, S.; De Schryver, F. C.; Jérôme, R. *Macromolecules* 2000, 33, 6388-6395.
- (21) Jacquin, M.; Muller, P.; Talingting-Pabalan, R.; Cottet, H.; Berret, J. F.; Futterer, T.; Théodoly, O. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 316, 897-911.

- (22) Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Muller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* 2010, 43, 2667-2671.
- (23) Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T. *Macromolecules* 2011, 44, 4487–4495.
- (24) Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. *Soft Matter* 2011, 7, 10824-10833.
- (25) Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Ma, Y.; Bories-Azeau, X.; Armes, S. P. *Langmuir* 2004, 20, 4306-4309.
- (26) Katsampas, I.; Tsitsilianis, C. *Macromolecules* 2005, 38, 1307-1314.
- (27) Tsitsilianis, C.; Katsampas, I.; Sfika, V. *Macromolecules* 2000, 33, 9054-9059.
- (28) Drzal, P. L.; Shull, K. R. *Macromolecules* 2003, 36, 2000-2008.
- (29) Pocker, Y.; Green, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 113-119.
- (30) Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Lindner, P. J. *Appl. Crystallogr.* 2007, 40, s327-s331.
- (31) Choi, S. H.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. *Physical Review Letters* 2010, 104, 047802.
- (32) Choi, S. H.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. *Macromolecules* 2011, 44, 3594-3604.
- (33) Lund, R.; Willner, L.; Richter, D. *Macromolecules* 2006, 39, 4566-4575.

SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH

Characterisation of bulk B-blocks

Neat B-blocks (MH50), $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$, were prepared by ATRP in two steps. The first step was the synthesis of the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-}tBA_{50\%})_{100}$ precursor as described in ref ²². The second step was the quantitative and selective trifluoroacetic acid-assisted acidolysis of the *t*BA units into AA ¹².

MH50 was soluble in water at $\alpha=1$. Its ionisation degree was decreased by addition of the required amount of HCl. Light scattering experiments showed that in dilute solution MH50 associated into small particles for $\alpha<0.8$ (results not shown). At high concentrations larger flocs were formed that were sedimented by centrifugation (7600 rpm). The sediment was either transparent or slightly turbid depending on α and T. The bulk MH50 was left to equilibrate with the aqueous phase for at least 1 day. In this way bulk MH50 was prepared at $\alpha=0, 0.10, 0.20, 0.25$ and 0.30 . It is important to realize in this context that in solutions of TH50 the degree of ionisation of the B-blocks is less than the overall value as was shown by titration measurements that will be presented elsewhere. Therefore ionisation degrees of MH50 between 0 and 0.30 correspond to average ionisation degrees of TH50 between 0.10 and 0.50.

The water content of bulk MH50 at equilibrium at 20°C was determined using thermogravimetric analysis using a temperature ramp from 20 to 300°C (TGA-Q500, TA-Instruments). Figure S1 shows that the water content increased with increasing α from 23% at $\alpha=0$ to 60% at $\alpha=0.30$. The effect of α on the viscosity at 20°C is shown in figure S2. The zero shear viscosity at $\alpha=0$ ($\eta=10^4$ Pa.s) was much higher than that of pure *Pn*BA chains with the same polymerisation degree ($\eta=50$ Pa.s). It decreased with increasing increasing α from 800 Pa.s at $\alpha=0.10$ to 200 Pa.s at $\alpha=0.30$.

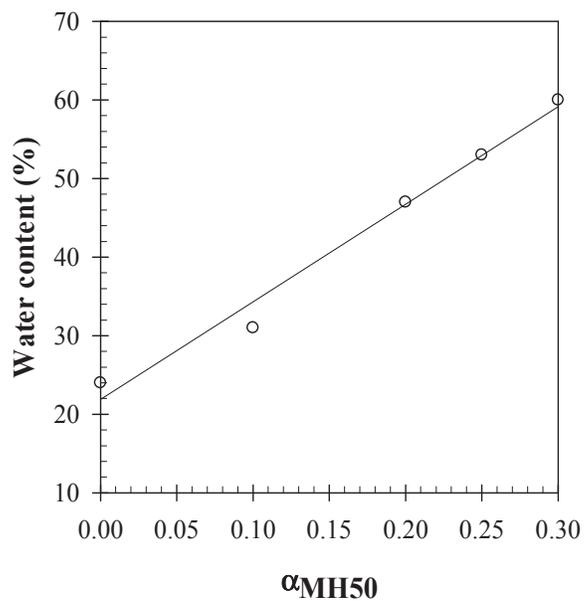


Figure S1. Water content of MH50 at different α , $T=20^{\circ}\text{C}$.

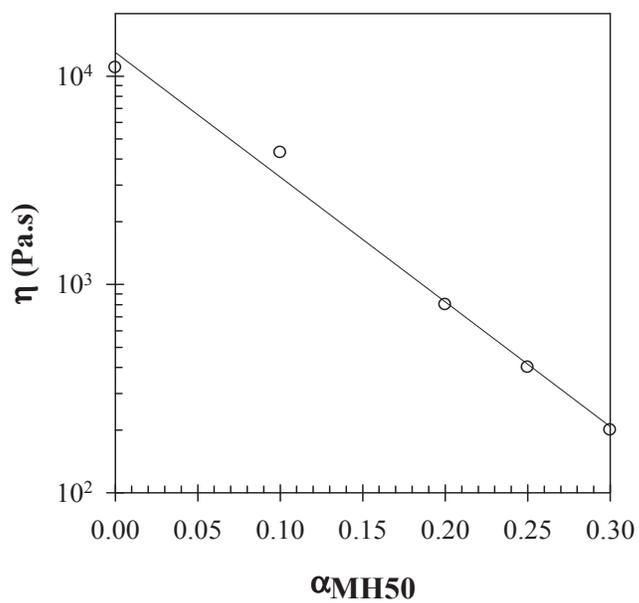


Figure S2. Viscosity of MH50 at different α , $T=20^{\circ}\text{C}$.

Ionization Of Amphiphilic Acidic Block Copolymers

*Olivier Colombani, Elise Lejeune, Céline Charbonneau, Christophe Chassenieux
and Taco Nicolai*

PRES LUNAM, Université du Maine, IMMM UMR CNRS 6283, Département PCI, Avenue
Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 09, France.

ABSTRACT: The ionization behavior of an amphiphilic diblock copolymer poly(*n*butyl acrylate_{50%}-*stat*-acrylic acid_{50%})₁₀₀-*block*-poly(acrylic acid)₁₀₀ (P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀-*b*-PAA₁₀₀, DH50) and of its equivalent triblock copolymer P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀-*b*-PAA₂₀₀-*b*-P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀ (TH50) were studied by potentiometric titration either in pure water or in 0.5M NaCl. These polymers consist of a hydrophilic acidic block (PAA) connected to a hydrophobic block, P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀, whose hydrophobic character has been mitigated by copolymerization with hydrophilic units. We show that all AA units, even those in the hydrophobic block could be ionized. However, the AA units within the hydrophobic block were less acidic than those in the hydrophilic block, resulting in the preferential ionization of the latter block. The preferential ionization of PAA over that of P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀ was stronger at higher ionic strength. Remarkably, the covalent bonds between the PAA and P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀ blocks in the diblock or the triblock did not affect the ionization of each block although the self-association of the block copolymers into spherical aggregates modified the environment of the PAA blocks compared to when PAA was molecularly dispersed.

I. Introduction

In selective solvents, amphiphilic block copolymers self-assemble into nano-scaled aggregates in order to protect their solvophobic blocks from the surrounding medium while exposing their solvophilic blocks ¹. In this respect, the behavior of amphiphilic block copolymers resembles that of molecular surfactants ². However, a major difference exists between the two systems. Molecular surfactants lead to thermodynamically equilibrated, or “dynamic”, structures with rapid exchange of single molecules (unimers) between the aggregates, whereas amphiphilic block copolymers often form out-of-equilibrium, or “frozen”, structures with immeasurably slow unimer exchange ^{3,4}.

The main reason for the latter behavior is that unimers need to become exposed to a hydrophilic environment in order to exchange between aggregates. This happens only if they can overcome an energy barrier proportional both to the length of the hydrophobic block and to the interfacial tension between the hydrophobic block and the solvent ^{3,5}. The latter parameter is usually high, especially in water, and many amphiphilic block copolymers therefore form frozen aggregates ⁴. As a consequence, their self-assembly is not only thermodynamically, but also kinetically controlled as has been predicted theoretically ⁶ and shown experimentally for poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(acrylic acid) ^{7,8}, poly(*n*-butyl acrylate)-*b*-poly(ethylene oxide) ⁹, poly(propylene sulfide)-*b*-poly(ethylene oxide) ^{10,11} or poly(styrene)-*b*-poly(acrylic acid) ¹² (PS-*b*-PAA) in water, or for poly(butadiene)-*b*-poly(ethylene oxide) ^{13,14} and poly(styrene)-*b*-poly(ethylene oxide) ¹⁴ in ionic liquids for example. This means that the structure of the aggregates depends on the method used for their preparation ^{3,4,6-14}. This latter aspect may not be a drawback and has even been shown to allow the formation of original metastable structures ⁴, but requires a very precise control of the preparation method. Moreover, even though frozen aggregates may still undergo morphological transitions in some cases ^{10,12-14}, the transitions are never reversible, contrary to what would be expected for dynamic aggregates in thermodynamic equilibrium with their unimers.

Recently, we investigated a strategy consisting in incorporating hydrophilic units into the hydrophobic block of amphiphilic block copolymers in order to form dynamic aggregates. We replaced the purely hydrophobic poly(*n*butyl acrylate) (*Pn*BA) block of poly(*n*butyl acrylate)-*b*-poly(acrylic acid) (*Pn*BA-*b*-PAA), which forms frozen aggregates in water ^{8,15}, by a statistical copolymer of hydrophobic *n*BA units and pH-sensitive hydrophilic AA units ¹⁶⁻¹⁹, yielding P(*n*BA-*stat*-AA)-*b*-PAA block copolymers (Figure 1). It was shown that when the hydrophobic blocks contained 50%mol of AA units, the exchange of hydrophobic blocks

between hydrophobic cores was dynamic and that the aggregation number of the aggregates of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ (DH50) depended reversibly on the ionization degree, α , of the AA units (see equation 1). The same strategy was used for other block copolymers^{20,21}.

Our studies on a $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ triblock copolymer (TH50) revealed that the overall ionization degree of the AA units was the key parameter controlling the dynamic of its self-assembly^{18,19}. However, so far, little is known about the ionization behaviour of such block copolymers which might be complex for three main reasons. Already, the ionization behavior of homopolyelectrolytes is not simple²²⁻²⁵. As the ionization degree (α) increases, more charges are created along the polyelectrolyte backbone rendering further increase of α more difficult. As a consequence, the apparent pKa of a polyacid increases with α . The pKa of polyelectrolytes is also influenced by the addition of salt or by the polymer concentration because these parameters influence the strength of the electrostatic interactions^{22,23,25,26}. Secondly, the ionisation of the AA units in the hydrophobic block is probably very different from that in the pure PAA block. In fact, the ionization has been observed to depend on the hydrophobicity of the surrounding environment in polyelectrolytes^{27,28}, on the distribution of the acidic units in copolymers of hydrophobic and acidic monomers^{21,25,29} and on the proximity of the charges along the backbone in acidic³⁰⁻³² or basic³³⁻³⁵ polyelectrolytes. Finally, the covalent connection between the blocks may also affect their ionization because the hydrophobic $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ block drives self-assembly of DH50^{17,36} and TH50³⁶ into spherical aggregates, which forces the PAA blocks to gather into a dense corona. This may influence the ionization of the AA units of the PAA block compared to when neat PAA blocks are dispersed molecularly in solution as was observed by Bendejacq et al.²¹ for a poly(styrene_{58%}-stat-acrylic acid_{42%})₉₂-b-poly(acrylic acid)₁₃₃ diblock.

In this article, we report a study of the ionization of the diblock copolymer $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ and the triblock copolymer $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$. We compared the ionization of the block copolymers with that of their neat $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA_{200} blocks (Figure 1) as Bendejacq et al.²¹ did. The ionization was investigated at two different ionic strengths and a quantitative relationship between the ionization of the neat blocks and that of DH50 or TH50 was obtained.

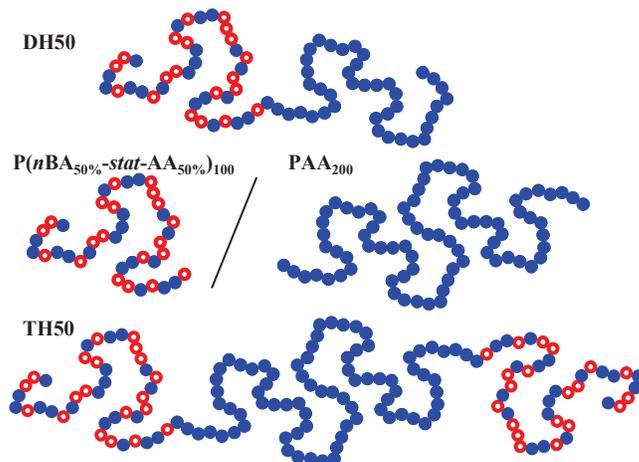


Figure 1. Schematic representation of the block copolymers, $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ (DH50) and $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ (TH50), and of their constituting neat blocks, $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA_{200} . The blue filled circles correspond to AA hydrophilic units, whereas the red empty ones correspond to hydrophobic nBA units.

II. Materials and Methods.

1. Materials. All aqueous solutions were prepared using Millipore water (deionized water, resistance $> 18\text{ M}\Omega$). Sodium chloride (extra pure, Prolabo) and hydrochloric acid (HCl 1M, Prolabo) were used as received. Sodium hydroxide (NaOH 1M, Prolabo) was back titrated with HCl 1M before use.

2. Polymers. The syntheses of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$,¹⁹ $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ ¹⁷ and $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-}P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ ¹⁸ were reported elsewhere. The subscripts correspond to the molar percentage of nBA and AA units in the hydrophobic block or to number averaged degrees of polymerization of the blocks. The polymers used in this study were the same batches as those used for our previous studies. Briefly, *n*-butyl acrylate (nBA) and *tert*-butyl acrylate (*t*BA) were (co)polymerized by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and subsequently the *t*BA units were transformed into AA units by quantitative and selective acidolysis with trifluoroacetic acid³⁷. PAA_{200} was prepared by acidolysis of a $PtBA_{200}$ precursor synthesized by ATRP as reported elsewhere¹⁸. All polymers presented a low dispersity (polydispersity index ~ 1.1) and the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ blocks were shown to be random copolymers^{17,18}.

3. Thermogravimetric analysis was performed on a TGA Q500 apparatus (TA Instrument) from 20°C to 1000°C at a rate of 50°C/min and under nitrogen flow. The analyses indicated that the acidolyzed polymers, including PAA₂₀₀, contained between 3 and 10% by weight of water.

4. Preparation of the solutions. P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ was insoluble below $\alpha \sim 0.15$ in water and below $\alpha \sim 0.45$ in 0.5 M NaCl. Similarly, TH50 was insoluble below $\alpha \sim 0.10$ either in water or NaCl 0.5 M. Finally, DH50 became insoluble in 0.5 M NaCl at α close to 0. DH50, TH50 and P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ were therefore dissolved in the presence of 1.1 equivalent NaOH relative to the total amount of AA units, which was calculated from the chemical structure of the polymer and taking into account the fact that the ionization degree α of the polymers in their solid form was close to 0. The solutions were back-titrated with HCl, as described below, either in the presence of 0.5 M NaCl, or without added NaCl. After equilibration for at least one night, the polymers were fully dispersed resulting in transparent solutions. For solutions prepared at 0.5 M NaCl, the NaCl concentration was adjusted by adding aliquots of a 4M NaCl solution. DH50 and TH50 solutions were prepared at a final polymer concentration of 5.0 g/L ([AA] = 4.4×10^{-2} mol/L). A mixture of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ at 2.9 g/L ([AA] = 1.5×10^{-2} mol/L) and PAA₂₀₀ at 2.1 g/L ([AA] = 2.9×10^{-2} mol/L) was also prepared, mimicking the amount of each block in the solutions of DH50 and TH50. Finally, P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ and PAA₂₀₀ were titrated individually at 2.9 and 2.1 g/L respectively in the presence of 0.5 M NaCl or at 8.7 g/L ([AA] = 4.4×10^{-2} mol/L) and 3.1 g/L ([AA] = 4.4×10^{-2} mol/L) in the absence of added salt. For the titration of the neat blocks in the absence of salt, their respective concentrations had to be modified in order to keep the overall concentration of AA units, and therefore the ionic strength, identical compared to the conditions used for the titration of DH50, TH50 or the P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀/PAA₂₀₀ mixture. It was found that electrostatic interactions strongly affected the potentiometric titration data in the absence of added salt. In the presence of 0.5 M NaCl, the initial ionic strength was sufficiently high to suppress any effects due to small variations of the AA concentration.}}}}}

5. Titration experiments. 30 mL of solution was used for each potentiometric titration experiment. Potentiometric titration was performed at room temperature with an automatic titrator (TIM 856, Radiometer Analytical) controlled by the TitrMaster 85 software. The

addition of titrant (HCl 1M) was done at a constant speed of either 0.1 mL/min or 0.01 mL/min, leading to experiments lasting about 15 min or several hours, respectively. The titration curves and the amount of titrated AA units did not depend significantly on the rate of titrant addition for DH50, TH50 and PAA₂₀₀. However, about 15% of the AA units of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ were not titrated at a rate of 0.01 mL/min, whereas at 0.1 mL/min or 0.2 mL/min, the amount of AA units titrated corresponded to the value expected from the chemical structure of the polymer. As P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ precipitates at low ionization degrees, we believe that if the titration is done too slowly, some of the AA⁻ units with their Na⁺ counterions get trapped in the precipitated polymer and can no longer be titrated by HCl. Consequently, results obtained at a rate of 0.1 mL/min are reported here.}}

Raw titration data yielded the evolution of the pH of the solution as a function of the volume of titrant. From these data, the total amount of titrable AA units was determined and the evolution of the pH of the solution and of the apparent pK_a of the polymer as a function of its ionization degree α was plotted. Using α instead of the volume of titrant as a variable made comparison of the results for the different polymers easier. Details of the data treatment are given in the Supporting Information.

III. Results and Discussion

1. Titration in the presence of 0.5 M NaCl.

A first series of experiments was conducted with an initial NaCl concentration of 0.5 M so that all effects of ionic strength variations during the titration could be neglected. Since the pK_a of weak polyacids is known to depend strongly on the salt concentration^{22,23,25,26}, variation of this parameter during the titration would have made the interpretation of the results more complex.

1.1. Accessibility of the AA units. DH50, TH50, P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀, PAA₂₀₀ and a P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀/PAA₂₀₀ mixture whose proportions mimicked the ratio of the blocks in DH50 or TH50 were dissolved in water containing 0.5 M NaCl at an ionisation degree $\alpha = 1$ with a 10% excess of NaOH and back-titrated with HCl. Representative raw titration curves are given in the Supporting Information. From these experiments the amount of titrated AA units in the polymers could be determined. Taking into account the fact that the polymer powders contained 3-10%wt of water, the amount of titrated AA units corresponded with the total amount of AA units calculated from the chemical structure of the polymers. This result showed that all AA units were accessible, even those in the hydrophobic block.}}

1.2. Comparison of the acidic character of each block. The ionization degree (α) of the acrylic acid units and the apparent pKa values could be determined from the titration data (see Figure 2a) using equations 1 and 2:

$$AAH \leftrightarrow AA^- + H^+$$

$$\alpha = \frac{[AA^-]}{[AA^-] + [AAH]} = \frac{[AA^-]}{[AA]_{total}} \quad (1)$$

where $[AA^-]$ is the concentration of charged AA units, $[AAH]$ the concentration of protonated AA units and $[AA]_{total} = [AA^-] + [AAH]$ the total concentration of AA units.

$$pKa = pH - \log_{10} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad (2)$$

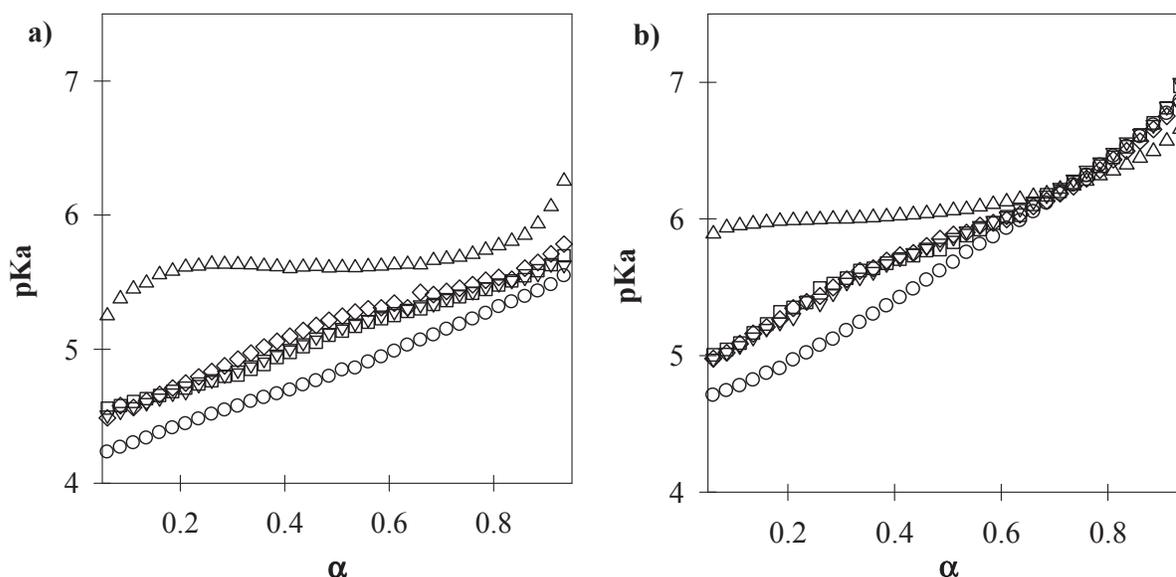


Figure 2. Evolution of the apparent pKa of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ (Δ), DH50 (∇), TH50 (\square), PAA₂₀₀ (\circ) and of a mixture of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA₂₀₀ (\diamond). a) 0.5 M NaCl, b) Without added salt. Polymer concentrations were chosen so that $[AA] = 4.4 \times 10^{-2}$ mol/L for all solutions, except for $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA₂₀₀ titrated alone at 0.5 M NaCl.

The evolution of the pKa of PAA₂₀₀ with α (Figure 2a) was typical for weak polyacids²³⁻²⁵ as discussed in the introduction. It increased with α because it became increasingly difficult to accumulate charges along the backbone. The case of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ was very different (Figure 2a). On one hand, the pKa of this polymer remained constant for $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$, indicating that the acidity of the AA units was hardly affected by the ionization of other sites on the polymer backbone. On the other hand, the pKa value of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ was much higher than that of PAA₂₀₀ over the whole range of ionization degrees. Both observations could be explained by the presence of *n*BA units statistically distributed in P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀. The *n*BA units weakened the acidic character of the AA ones, because it was more difficult to create charges in a less polar and more hydrophobic environment²⁷. Moreover, because of the low polarity of the environment in hydrophobic domains of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀, most Na⁺ counter-ions were probably condensed. As a consequence, the repulsive interactions responsible for a strong increase of the pKa as a function of α for PAA₂₀₀ were probably weakened.}}}}

1.3. Influence of the covalent connection between the blocks and of the association of the blocks. The evolution of pKa with α for DH50, TH50 and for the P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀/PAA₂₀₀ mixture (Figure 2a) fell between the curve of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ and PAA₂₀₀, indicating that their behavior was intermediate between these two extreme cases. Remarkably, the curves of DH50, TH50 and of the P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀/PAA₂₀₀ mixture almost superimposed. Considering that P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ self-assembles both as a neat block (data not shown) and when connected to PAA in DH50^{17,36} or TH50³⁶, it is difficult to draw any conclusion about the influence of the self-assembly of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ on the ionization of the AA units contained in this particular block. However, we may conclude that the self-assembly of the P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ block(s) of DH50 and TH50 did not affect the ionization of the PAA block.}}}}}}

Plamper et al.³⁸ observed only a very weak difference of acidity between star-like PAA polymers and linear PAA in agreement with the present findings. However, Bendejacq et al.²¹ concluded that the ionisation of the PAA block in a poly(styrene_{58%-stat-acrylic acid_{42%})_{92-b-poly(acrylic acid)}₁₃₃ diblock was affected by self-assembly into various morphologies in water. The different behavior of the two systems does not come from the fact that the polymers were titrated from $\alpha = 1$ to $\alpha = 0$ in our case, whereas Bendejacq et al. titrated them the other way around. Indeed, the titration curves of DH50 from $\alpha = 1$ to $\alpha = 0$ or from $\alpha = 0$}

to $\alpha = 1$ superposed (see Supporting Information). One reason for the differences observed between both systems is that poly(styrene_{58%}-*stat*-acrylic acid_{42%})₉₂-*b*-poly(acrylic acid)₁₃₃ self-assembled into lamellar aggregates at low ionization degrees ²¹, resulting in a higher density of PAA chains in the corona which might affect its ionization. Moreover, the present system formed thermodynamically equilibrated structures undergoing reversible aggregation as a function of α ¹⁷, whereas poly(styrene_{58%}-*stat*-acrylic acid_{42%})₉₂-*b*-poly(acrylic acid)₁₃₃ was kinetically frozen. The effect of the morphology of poly(styrene_{58%}-*stat*-acrylic acid_{42%})₉₂-*b*-poly(acrylic acid)₁₃₃ on the ionization of the PAA block might thus be related to the frozen nature of the aggregates formed by this polymer.

1.4. Ionization of each block in DH50 and TH50. It is clear that although all AA units in DH50 and TH50 eventually became ionized, those in the hydrophilic block were more acidic than those in the hydrophobic block. The question is whether the pKa difference was strong enough to induce a sequential ionization of the PAA block followed by the ionization of P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀, or if both blocks ionized concomitantly albeit with a preferential ionization of the PAA block. Sequential ionization has already been observed in the case of maleic acid containing polymers ^{30,39}, poly(itaconic acid) ³¹ or in the case of highly charged dendrimers based on poly(amido amine) ³⁵ or poly(propylene imine) ³³.

The evolution of α with the pH is represented in figure 3 for DH50, TH50, PAA₂₀₀, P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀ and the P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀/PAA₂₀₀ mixture. For a given pH, the ionization degree follows the order $\alpha_{\text{P}(\text{nBA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}} < \alpha_{\text{DH50}} \sim \alpha_{\text{TH50}} \sim \alpha_{\text{mixture}} < \alpha_{\text{PAA}_{200}}$ as expected from their pKa. Moreover, the superposition of the data for DH50, TH50 and the mixture confirmed that the ionization of the PAA and P(*n*BA_{50%}-*stat*-AA_{50%})₁₀₀ blocks was not influenced by the covalent bond between the blocks in the block copolymers.

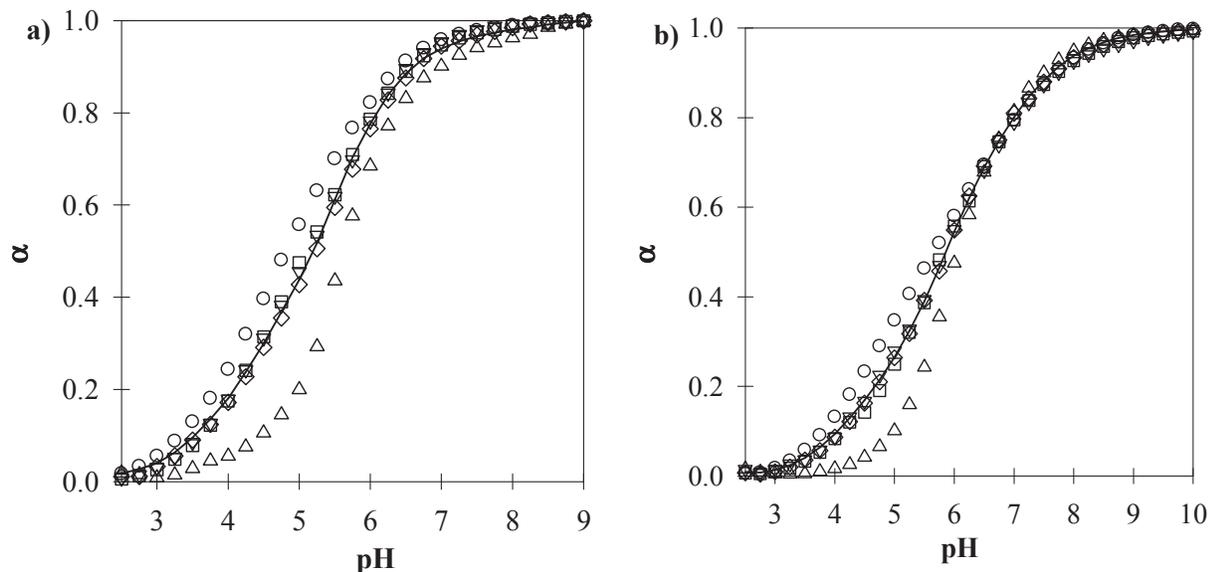


Figure 3. Evolution of α with the pH for $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ (Δ), DH50 (∇), TH50 (\square), PAA₂₀₀ (\circ) and of a mixture of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA₂₀₀ (\diamond). The continuous line corresponds to the theoretical average ionization degree α_{mean} calculated from $\alpha_{\text{PAA}_{200}}$ and $\alpha_{\text{P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}$ according to equation 3. a) 0.5 M NaCl. b) Without added salt. Polymer concentrations were chosen so that $[AA] = 4.4 \times 10^{-2}$ mol/L for all solutions, except for $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA₂₀₀ titrated alone at 0.5 M NaCl.

The results obtained for the individual blocks could be averaged and compared with the results obtained for the mixture and for the block copolymers. The corresponding average ionization degree α_{mean} was calculated from equation 3 (see the continuous line in Figure 3), which was derived from the definition of α (see equation 1), taking into account that for DH50, TH50 and the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ /PAA₂₀₀ mixture, 2/3 of the AA units were situated in the PAA block and 1/3 in $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ (see Supporting Information for details).

$$\alpha_{\text{mean}} = \frac{2}{3} \times \alpha_{\text{PAA}_{200}} + \frac{1}{3} \times \alpha_{\text{P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}} \quad (3)$$

The average corresponded perfectly with the results obtained for the copolymers. This remarkable observation implies that for each overall ionization degree of DH50 and TH50, the ionization degree of the neat blocks, $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and PAA, could be deduced. The evolutions of $\alpha_{\text{P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}$ and $\alpha_{\text{PAA}_{200}}$ as a function of α_{mean} are shown

in Figure 4. Since α_{DH50} , α_{TH50} and α_{mixture} were equal to α_{mean} , the former values were not shown for the sake of clarity.

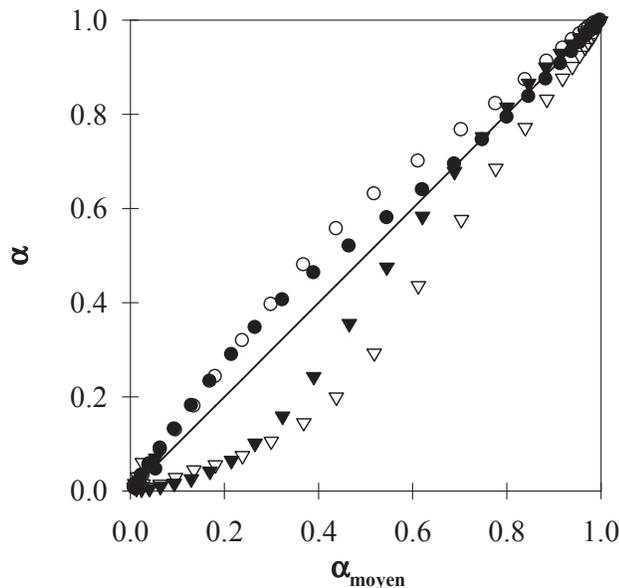


Figure 4. Evolution of α with α_{mean} (see text) for $P(n\text{BA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ (∇ , \blacktriangledown) and PAA_{200} (\circ , \bullet). a) 0.5 M NaCl, empty symbols; b) Without added NaCl, filled symbols. Data for DH50, TH50 and the $P(n\text{BA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}/\text{PAA}_{200}$ mixture fell within the experimental error on the straight line representing $\alpha = \alpha_{\text{mean}}$ and were omitted for clarity.

The data represented in Figure 4 quantitatively describe the ionization behavior of each block as a function of the overall ionization of DH50 and TH50. From these results, it is clear that the ionization of the AA units in each individual block did not happen sequentially but simultaneously. Indeed, $P(n\text{BA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ was already ionized, albeit weakly, for $\alpha_{\text{mean}} = 0.10$. This result can be explained by the fact that the difference of pKa between the AA units in PAA and in $P(n\text{BA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ was not very large. However, the ionization of the AA units in the PAA block was favoured over the ionization of those in $P(n\text{BA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ as $\alpha_{\text{PAA}_{200}} > \alpha_{\text{P}(n\text{BA}_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}$ for all α_{mean} .

These results differ from those obtained by Bendejacq et al.²¹ for poly(styrene_{58%}-stat-acrylic acid_{42%})₉₂-*b*-poly(acrylic acid)₁₃₃. The hydrophobic block of this polymer only started ionizing for an overall ionization degree larger than 0.23. The difference probably stems from the stronger hydrophobic character of poly(styrene) (PS) compared to PnBA. Indeed, the interfacial tension of PnBA versus water ($\gamma_{n\text{BA}/\text{water}} = 20 \text{ mN/m}$)⁴⁰ is much lower than that of

PS ($\gamma_{\text{PS/water}} = 32 \text{ mN/m}$)⁴⁰. Moreover, PnBA was reported to be able to absorb up to 1% by weight of water and to allow water to diffuse through it⁴¹. As a consequence, the neat P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ block was already swollen with 23% by weight water at $\alpha = 0$ and took up more water as α increased¹⁹. On the contrary, Bendejacq et al. indicated that for α lower than 0.23, no water entered the core of the aggregates²¹, which remained glassy. For $\alpha = 0.23-0.67$, small amounts of water could enter the hydrophobic cores, allowing them to become ionized. It is also possible that the high glass transition temperature of the poly(styrene_{58%-stat-acrylic acid_{42%})₉₂ block impeded ionization of this block at low α .}}

2. Titration without added NaCl.

Similar experiments were conducted without addition of NaCl to the polymer solutions. In this case, variation of AA or ion concentrations may influence the pKa of the systems²²⁻²⁵. Therefore particular care was taken to prepare polymer solutions with the same initial amount of excess NaOH and concentration of AA units to ensure that the variations of NaCl and AA concentrations were similar in all experiments. The experiments showed that all AA units in DH50 and TH50 ionize also at low ionic strength (data not shown). Again the behavior of the P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀/PAA₂₀₀ mixture did not significantly differ from that of DH50 or TH50, see Figure 3b, confirming the results in the presence of 0.5 M NaCl.}

However, differences were observed compared to the titration experiments realized in the presence of 0.5 M NaCl. First, the pKa of all polymers were lower in the presence of 0.5 M NaCl (Figure 2a) than without added salt (Figure 2b). Moreover, the pKa of PAA₂₀₀, DH50 and TH50 increased much more steeply without added salt. At low ionic strength, the pKa of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ was weakly affected by α for $\alpha > 0.5$, whereas it was almost constant in the presence of 0.5 M NaCl (Figure 2). These observations can be explained by the fact that charges are less efficiently screened at low ionic strength rendering it more difficult to increase the charge density^{23,25,26}. The ionic strength probably also affects the self-assembly of the hydrophobic block.}

Secondly, the increase of the pKa of PAA₂₀₀ became equivalent to that of P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ for $\alpha \geq 0.7$. As a consequence AA units in P(*n*BA_{50%-stat-AA_{50%})₁₀₀ and PAA₂₀₀ were equally ionized for $\alpha \geq 0.7$ in the absence of added salt (Figure 4).}}

III. Conclusion

All AA units of the acidic amphiphilic diblock copolymer $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ and of its equivalent triblock copolymer $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{200}\text{-}b\text{-P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ could be ionized either in 0.5M NaCl or in the absence of added salt. It was found that the ionization of the neat hydrophobic $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ and hydrophilic (PAA) blocks was the same as when the blocks were covalently connected to form TH50 or DH50 in spite of the fact that, for the latter, self-assembly of the hydrophobic block forced the hydrophilic blocks into the corona of aggregates. It follows that the degree of ionization of each block could be obtained as a function of the overall degree of ionization of the block copolymers DH50 or TH50. The PAA block ionized preferentially over $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$, but both blocks ionized concomitantly from the beginning of the titration. The preferential ionization of the PAA block over $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ was enhanced by adding NaCl.

ACKNOWLEDGMENT: This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the framework ANR-09-BLAN-0174-01. The authors thank Jean-Luc Monéger for the TGA analysis.

REFERENCES.

- (1) (a) Hamley, I. W. In *Block Copolymers in Solution*; Sons, J. W. a., Ed.: San Francisco, 2005; pp 173-214. (b) Hamley, I. W. In *Block Copolymers in Solution*; Sons, J. W. a., Ed.: San Francisco, 2005; pp 7-104. (c) Alexandridis, P.; Lindman, B. In *Amphiphilic Block Copolymers*; Alexandridis, P.; Lindman, B., Eds.; Elsevier: Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Singapore - Tokyo, 2000; pp 1-12. (d) Alexandridis, P.; Lindman, B. In *Amphiphilic Block Copolymers*; Alexandridis, P.; Lindman, B., Eds.; Elsevier: Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Singapore - Tokyo, 2000; pp 13-56. (e) Alexandridis, P.; Lindman, B. In *Amphiphilic Block Copolymers*; Alexandridis, P.; Lindman, B., Eds.; Elsevier: Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Singapore - Tokyo, 2000; pp 57-190. (f) Gohy, J.-F. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 65–136. (g) Rodriguez-Hernandez, J.; Chécot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 691–724.

- (2) (a) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. In *Surfactants And Polymers in Aqueous Solution*, 2nd Edition ed.; Sons, J. W., Ed.: Chichester (England), 2004; pp 1-38. (b) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. In *Surfactants And Polymers in Aqueous Solution*, 2nd Edition ed.; Sons, J. W., Ed.: Chichester (England), 2004; pp 39-66.
- (3) Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111-3118.
- (4) Hayward, R. C.; Pochan, D. J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3577–3584.
- (5) Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2403-2412.
- (6) Nyrkova, I. A.; Semenov, A. N. *Macromol. Theory Simul.* **2005**, *14*, 569–585.
- (7) Johnson, B. K.; Prud'homme, R. K. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 118301.
- (8) Colombani, O.; Burkhardt, M.; Drechsler, M.; Ruppel, M.; Schumacher, M.; Gradzielski, M.; Schweins, R.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4351-4362.
- (9) Petrov, P. D.; Drechsler, M.; Müller, A. H. E. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4218-4225.
- (10) Cerritelli, S.; Fontana, A.; Velluto, D.; Adrian, M.; Dubochet, J.; Maria, P. D.; Hubbell, J. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7845-7851.
- (11) Cerritelli, S.; O'Neil, C. P.; Velluto, D.; Fontana, A.; Adrian, M.; Dubochet, J.; Hubbell, J. A. *Langmuir* **2009**, *25*, 11328–11335.
- (12) Bendejacq, D. D.; Joanicot, M.; Ponsinet, V. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *17*, 83-92.
- (13) Meli, L.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 580-583.
- (14) Meli, L.; Santiago, J. M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2018–2027.
- (15) Jacquin, M.; Muller, P.; Talingting-Pabalan, R.; Cottet, H.; Berret, J.-F.; Futterer, T.; Théodoly, O. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 897-911.
- (16) Lejeune, E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2011**, *138*, 7-16.
- (17) Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Müller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2667-2671.

- (18) Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4487-4495.
- (19) Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1025-1030.
- (20) (a) Laruelle, G.; François, J.; Billon, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1839-1844. (b) Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10824-10833. (c) Bendejacq, D. D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 1712-1718. (d) Dutertre, F.; Boyron, O.; Charleux, B.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 753-759.
- (21) Bendejacq, D. D.; Ponsinet, V. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7996-8009.
- (22) Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D. In *Polyelectrolytes - Formation, Characterization and Application*; Verlag, C. H., Ed.; Hanser Publishers: Munich, Vienna, New York, 1994; pp 130-141.
- (23) (a) Mandel, M. *Eur. Polym. J.* **1970**, *6*, 807-822. (b) Ullner, M.; Woodward, C. E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7144-7156.
- (24) (a) Annenkov, V. V.; A., K. V.; Mazyar, N. L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 931-936. (b) Koper, G. J. M.; Borkovec, M. *Polymer* **2010**, *51*, 5649-5662. (c) Garcés, J. L.; Koper, G. J. M.; Borkovec, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10937-10950.
- (25) Borukhov, I.; Andelman, D.; Borrega, R.; Cloitre, M.; Leibler, L.; Orland, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11027-11034.
- (26) Nagasawa, M.; Murase, T.; Kondo, K. *J. Phys. Chem.* **1965**, *89*, 4005-4012.
- (27) Mehler, E. L.; Fuxreiter, M.; Simon, I.; Garcia-Moreno E, B. *Proteins* **2002**, *48*, 283-292.
- (28) Strauss, U. P.; Schlesinger, M. S. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 571-574.
- (29) (a) Wang, C.; Ravi, P.; Tam, K. C.; Gan, L. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1621-1627. (b) Christensen, M. L.; Keiding, K. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*

- Aspects* **2005**, 252, 61-69. (c) Hoare, T.; Pelton, R. *Langmuir* **2006**, 22, 7342-7350. (d) Hoare, T.; Pelton, R. *Macromolecules* **2004**, 37, 2544-2550.
- (30) (a) de Groot, J.; Koper, G. J. M.; Borkovec, M.; de Bleijser, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 4182-4188. (b) Delben, F.; Paoletti, S.; Porasso, R. D.; Benegas, J. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 2299-2310. (c) Dubin, P.; Strauss, U. P. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71. (d) Dubin, P.; Strauss, U. P. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2842-2847. (e) Kitano, T.; Kawaguchi, S.; Anazawa, N.; Minakata, A. *Macromolecules* **1987**, 20, 2498-2506.
- (31) Kawaguchi, S.; Nishikawa, Y.; Kitano, T.; Ito, K.; Minakata, A. *Macromolecules* **1990**, 23, 2710-2714.
- (32) Sauvage, E.; Amos, D. A.; Antalek, B.; Schroeder, K. M.; Tan, J. S.; Plucktaveesak, N.; Colby, R. H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2004**, 42, 3571-3583.
- (33) van Duijvenbode, R. C.; Borkovec, M.; Koper, G. J. M. *Polymer* **1998**, 39, 2657-2664.
- (34) Niu, Y.; Sun, L.; Crooks, R. M. *Macromolecules* **2003**, 36, 5725-5731.
- (35) Cakara, D.; Kleimann, J.; Borkovec, M. *Macromolecules* **2003**, 36, 4201-4207.
- (36) Charbonneau, C.; de Souza Lima, M.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T. **to be published.**
- (37) Colombani, O.; Ruppel, M.; Schumacher, M.; Pergushov, D.; Schubert, F.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2007**, 40, 4338-4350.
- (38) Plamper, F. A.; Becker, H.; Lanzendörfer, M.; Patel, M.; Wittemann, A.; Ballauff, M.; Müller, A. H. E. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1813-1825.
- (39) de Groot, J.; Hollander, J. G.; Leyte-Zuiderweg, L. H.; de Bleijser, J. *Macromolecules* **1999**, 32, 3118-3121.
- (40) Théodoly, O.; Jacquin, M.; Muller, P.; Chhun, a. S. *Langmuir* **2009**, 25, 781-793.
- (41) Poivet, S.; Fabre, P.; Nallet, F.; Schierhly, K.; Abraham, G.; Papon, E.; Gnanou, Y.; Ober, R.; Guerret, O.; El-Bounia, N.-E. *The European Physical Journal E* **2006**, 20, 273-287.

SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH

a) Treatment of the raw titration curves

Figure SI-1 represents a typical raw titration curve for PAA₂₀₀. The titration curves were very similar for the other polymers and are therefore not represented.

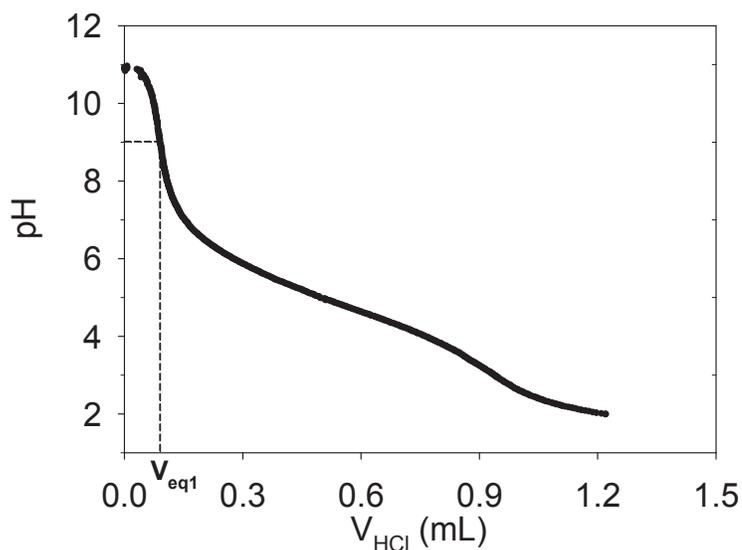


Figure SI-1. Potentiometric titration of PAA₂₀₀ (62.7 mg, [PAA] = 2.1 g/L) with HCl 1M (addition rate = 0.1 mL/min) at a NaCl concentration of 0.5 M and starting with ~10% excess of NaOH.

During this titration experiment, HCl could react in three different ways:

1) HCl could react with hydroxide ions according to: $HCl + OH^- \rightarrow H_2O + Cl^-$

This mainly happened at the beginning of the titration with the excess of sodium hydroxide used to ionize the polymer because sodium hydroxide is a strong base (and is therefore more basic than the AA⁻,Na⁺ units no matter α). The amount of HCl consumed through this reaction was noted n_1 .

2) HCl could also react with the AA⁻,Na⁺ units according to: $HCl + AA^- \rightarrow AAH + Cl^-$

This reaction was the actual titration reaction. The amount n_2 of HCl consumed through this reaction corresponded to the amount of titrated AA⁻ units which was equal to the amount of AAH formed, n_{AAH} .

3) HCl could finally simply dissociate: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

This happened when none of the two former reactions occurred. The amount of HCl consumed through this reaction was noted n_3 .

Since HCl is a strong acid, it could be assumed that no molecular HCl remained after each addition, meaning that $V_{\text{HCl}} \cdot [\text{HCl}] = n_1 + n_2 + n_3$, where $[\text{HCl}]$ was the starting concentration of HCl and V_{HCl} its added volume.

It can be shown that:

$$n_1 = V_{\text{start}} \cdot 10^{-14+\text{pH}_{\text{start}}} - (V_{\text{start}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-14+\text{pH}}$$

$$n_2 = n_{\text{AAH}}$$

$$n_3 = (V_{\text{start}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} - V_{\text{start}} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{start}}}$$

where V_{start} and pH_{start} correspond to the respective starting volume and starting pH of the solution, V_{HCl} corresponds to the added volume of HCl and pH corresponds to the pH of the solution after addition of V_{HCl} .

The amount of AAH formed upon addition of HCl could be deduced from equation SI-1 and n_{AAH} was plotted as a function of V_{HCl} , see Figure SI-2.

$$n_{\text{AAH}} = [\text{HCl}] \cdot V_{\text{HCl}} - \left[V_{\text{start}} \cdot 10^{-14+\text{pH}_{\text{start}}} - (V_{\text{start}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-14+\text{pH}} \right] - \left[(V_{\text{start}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} - V_{\text{start}} \cdot 10^{-\text{pH}_{\text{start}}} \right] \quad (\text{SI-1})$$

For some titration experiments, the value of n_{AAH} calculated from equation SI-1 increased from the beginning of the titration, which seemed to indicate that AA^-, Na^+ units reacted with HCl from the beginning of the titration, that is before the excess of NaOH was fully consumed (a representative series of experiments is given in Figure SI-2). This was highly improbable considering that the pK_a of the AA^-, Na^+ units was lower than 10 even at α close to 1. Moreover, with this treatment, the total amount of AAH accessible in the example given in Figure SI-2 (corresponding to the plateau at large V_{HCl} values) increased with the starting excess of NaOH and eventually became much higher than the maximum expected value (calculated from the weight of PAA used for the titration and the molecular weight of one AA unit, 72 g/mol). As these results made no sense, we concluded that the determination of n_{AAH} at high pH values was not always correct. We attributed this to the lack of accuracy of the pH measurement at high pH. Therefore, equation SI-1 cannot be used from $V_{\text{HCl}} = 0\text{mL}$.

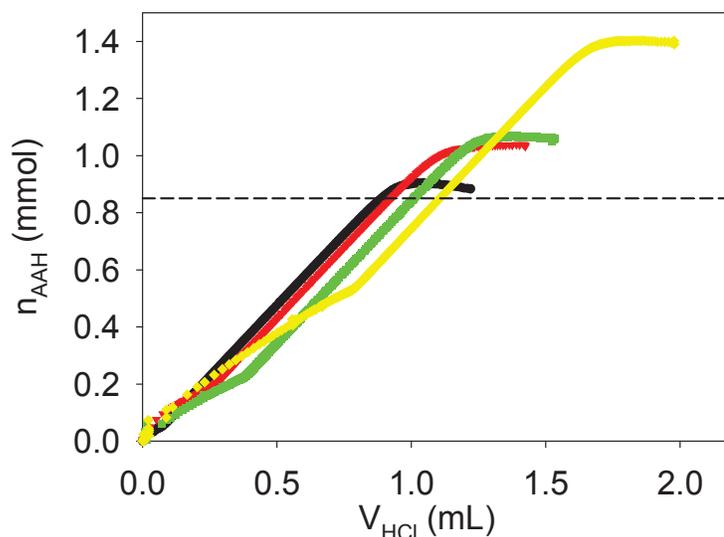


Figure SI-2. Treatment of the experimental data according to equation SI-1 for the potentiometric titration of a commercial PAA (~63 mg, $[PAA] = 2.1$ g/L) with HCl 1M (addition rate = 0.1 mL/min) at a NaCl concentration of 0.5 M and starting with NaOH excesses of (○) 10%, (▽) 30%, (□) 50% and (◇) 100%. The horizontal dashed-line corresponds to the theoretical amount of AAH.

Equation SI-1 was thus slightly modified into equation SI-2 by assuming that no AA^-, Na^+ units reacted with HCl before the first pH-jump (at V_{eq1} and $pH_{V_{eq1}}$), the latter corresponding to the end of the titration of the excess of NaOH. In equation SI-2, $n_{AAH} = 0$ mmol for $V_{HCl} = V_{eq1}$ and what happened at lower values of V_{HCl} was ignored. The values of V_{eq1} and $pH_{V_{eq1}}$ could be determined accurately from the raw titration curve (Figure SI-1) because a steep pH-jump was observed at $pH_{V_{eq1}} \sim 9$ for all polymers.

$$n_{AAH} = [HCl] \cdot (V_{HCl} - V_{eq1}) - \left[(V_{start} + V_{eq1}) \cdot 10^{-14+pH_{V_{eq1}}} - (V_{start} + V_{HCl}) \cdot 10^{-14+pH} \right] - \left[(V_{start} + V_{HCl}) \cdot 10^{-pH} - (V_{start} + V_{eq1}) \cdot 10^{-pH_{V_{eq1}}} \right] \quad (SI-2)$$

With equation SI-2, the total amount of AA titrated fitted with the expected values and did not depend anymore on the initial excess of NaOH, see Figure SI-3. These results confirmed that the titration of the AA^-, Na^+ units only began at V_{eq1} , that is once the excess of NaOH was fully consumed. Raw data were thus treated according to equation SI-2. The total amount of AA units which could be titrated, $n_{AAH-tot}$, corresponded to the value of n_{AAH} at the plateau for the largest V_{HCl} values.

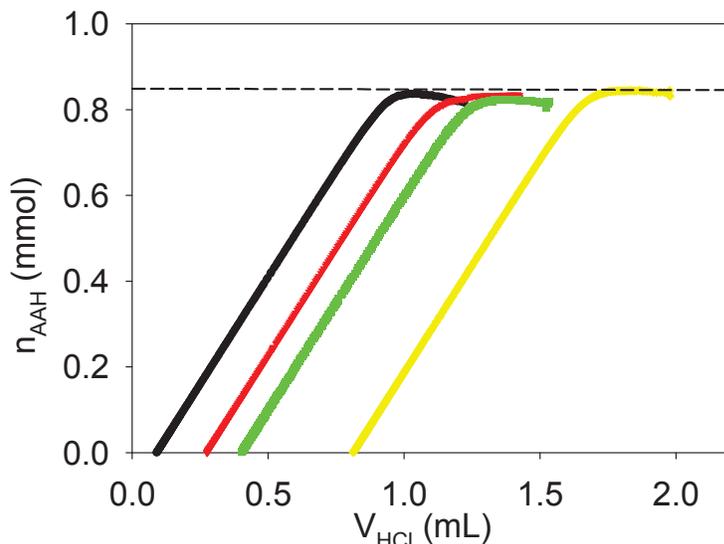


Figure SI-3. Treatment of the experimental data according to equation SI-2 for the potentiometric titration of a commercial PAA (~63 mg, $[PAA] = 2.1$ g/L) with HCl 1M (addition rate = 0.1 mL/min) at a NaCl concentration of 0.5 M and starting with NaOH excesses of (○) 10%, (▽) 30%, (□) 50% and (◇) 100%. The horizontal dashed-line corresponds to the theoretical amount of AAH.

From $n_{AAH} = f(V_{HCl})$ and from the value of $n_{AAH-tot}$, $\alpha = f(V_{HCl})$ and then $\alpha = f(pH)$ could be deduced using equation SI-3.

$$\alpha = \frac{[AA^-]}{[AAH] + [AA^-]} = \frac{[AA^-]}{[AA]_{total}} = 1 - \frac{n_{AAH}}{n_{AAH-tot}} \quad (SI-3)$$

b) Calculation of α_{mean}

α_{mean} corresponds to the average ionization degree of the AA units in the P($nBA_{50\%}$ -stat-AA $_{50\%}$) $_{100}$ and PAA $_{200}$ neat blocks for a given pH, which can be calculated assuming that this two blocks ionize exactly in the same way when titrated separately or together:

According to equation SI-3: $\alpha_{mean} = \frac{[AA^-]}{[AA]_{total}}$ (SI-4)

Similarly, applying equation SI-3 to $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ or to PAA_{200} , whose degrees of ionization were obtained from the titration experiments performed on each neat block independently, one obtains:

$$\alpha_{PAA200} = \frac{[AA^-]_{PAA200}}{[AA]_{total-PAA200}} \quad (SI-5)$$

and

$$\alpha_{P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}} = \frac{[AA^-]_{P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}}{[AA]_{total-P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}} \quad (SI-6)$$

As the AA units are either units from $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ or from PAA_{200} , equation SI-4 can be transformed into:

$$\alpha_{mean} = \frac{[AA^-]}{[AA]_{total}} = \frac{[AA^-]_{PAA200} + [AA^-]_{P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}}{[AA]_{total}} \quad (SI-7)$$

According to equations SI-5 and SI-6, equation SI-7 yields:

$$\alpha_{mean} = \frac{[AA]_{total-PAA200} \times \alpha_{PAA200} + [AA]_{total-P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}} \times \alpha_{P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}}{[AA]_{total-mean}} \quad (SI-8)$$

In DH50, TH50 or the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}/PAA_{200}$ mixture, 2/3 of the AA units are contained in the hydrophilic block and 1/3 are contained in the hydrophobic one(s) according to the chemical structure of the polymers. It then follows that:

$$\frac{[AA]_{total-PAA200}}{[AA]_{total-mean}} = \frac{2}{3} \quad (SI-9)$$

$$\text{and } \frac{[AA]_{total-P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}}}{[AA]_{total-mean}} = \frac{1}{3} \quad (SI-10)$$

According to equations SI-8, SI-9 and SI-10, it follows:

$$\alpha_{mean} = \frac{2}{3} \times \alpha_{PAA200} + \frac{1}{3} \times \alpha_{P(nBA50\%-stat-AA50\%)100} \quad (\text{SI-11})$$

c) Comparison of different rates of addition of HCl

As explained in the “Material and Methods” section of the paper, the polymer solutions were titrated with different rates of additions of HCl to assess the influence of this parameter on the results. The rate of addition had hardly any influence for DH50 in the range 0.01 mL/min - 0.1 mL/min, see Figure SI-4. The same was observed for TH50 and PAA₂₀₀. On the contrary, the faster was the rate of addition, the more AA⁻,Na⁺ were titrated in the case of P(nBA_{50%-stat-AA50%})₁₀₀, see Figure SI-5. For addition rates of 0.1 mL/min and 0.2 mL/min, the amount of AA⁻,Na⁺ units titrated did not change much and corresponded to the expected value with a fair agreement.

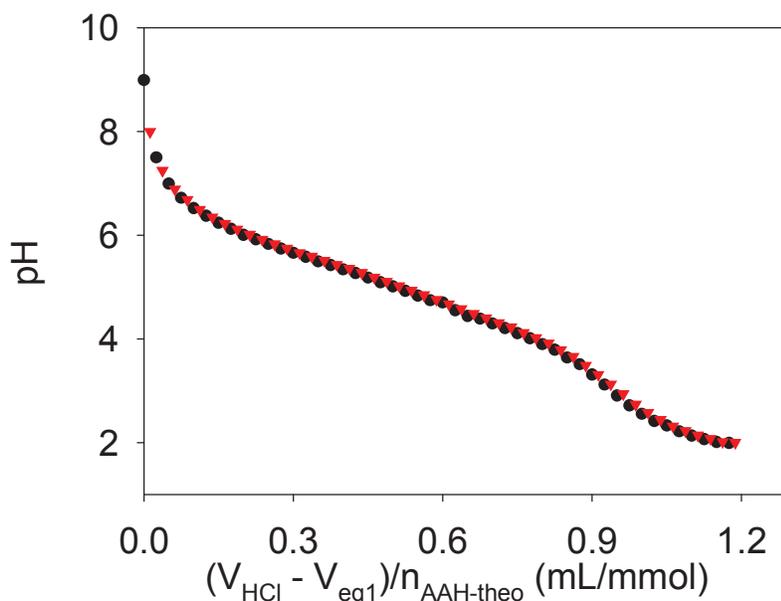


Figure SI-4. Potentiometric titration of TH50 (150 mg, [TH50] = 5 g/L) with HCl 1M at a NaCl concentration of 0.5 M and starting with ~10% excess of NaOH. Addition rate of HCl: (▼) 0.01 mL/min, (●) 0.1 mL/min. The titration curves were normalized by V_{eq1} and the theoretical molar content of AA units so that they could be compared more easily.

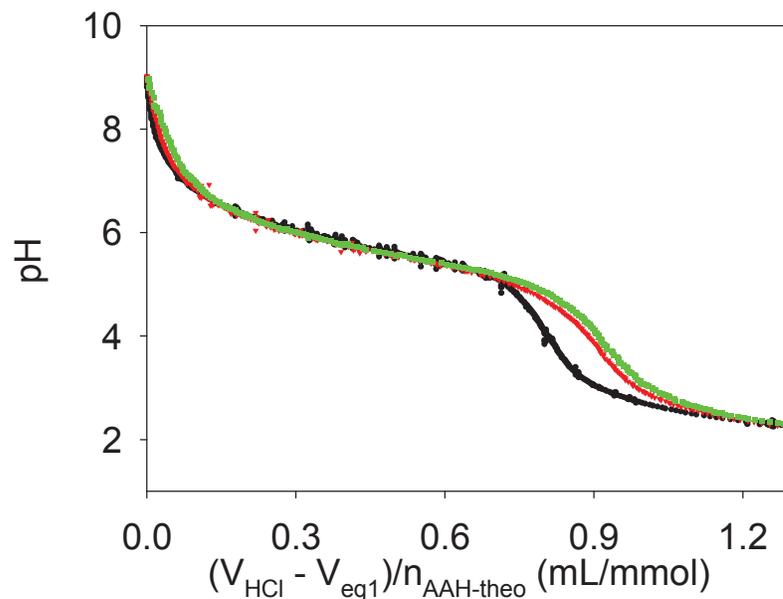


Figure SI-5. Potentiometric titration of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}$ (~ 88 mg, $[P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}] = 2.9$ g/L) with HCl 1M at a NaCl concentration of 0.5 M and starting with $\sim 10\%$ excess of NaOH. Addition rate of HCl: (○) 0.01 mL/min, (▽) 0.1 mL/min and (□) 0.2 mL/min. The titration curves were normalized by V_{eq1} and the theoretical molar content of AA units so that they can be compared more easily.

d) Comparison of the titration of DH50 from $\alpha = 1$ with HCl and from $\alpha = 0$ with NaOH

Figure SI-6 represents the titration curves of DH50 in the presence of 0.5 M titrated first with HCl from $\alpha = 1$ and then with NaOH from $\alpha = 0$.

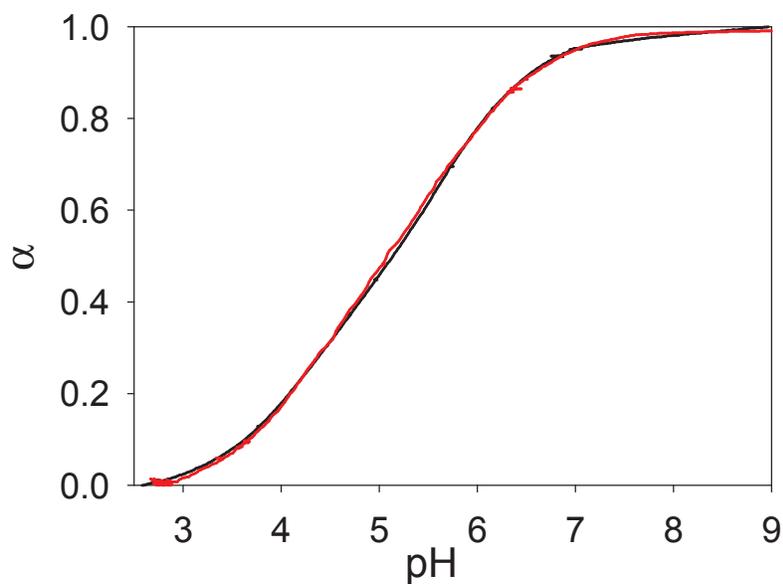


Figure SI-6. Potentiometric titration of $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ (~ 150 mg, $[DH50] = 5$ g/L) at a NaCl concentration of 0.5 M with HCl 1M starting from $\alpha = 1$ (—), with NaOH 1M starting from $\alpha = 0$ (—).

Structure of pH sensitive self-assembled amphiphilic di- and triblock copolyelectrolytes

Céline Charbonneau¹, Miriam De Souza Lima^{1,2}, Christophe Chassenieux¹, Olivier Colombani¹ and Taco Nicolai¹

¹LUNAM Université, Université du Maine, IMMM - UMR CNRS 6283, Département Polymères, Colloïdes et Interfaces, Université du Maine, av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

²DFA-LAFITEC, Laboratório de Fitoquímica e Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Estadual de Maringá-UEM, Paraná, Brasil

ABSTRACT: We have studied the self-assembly of aqueous dispersions of amphiphilic di- and triblock copolyelectrolytes, with hydrophobic blocks containing both ionisable and hydrophobic units using static and dynamic light scattering. The incorporation of ionisable units in the hydrophobic blocks caused the self-assembly to be strongly influenced by the pH and the ionic strength. Diblock copolymers self-assembled into star-like micelles whose aggregation number (N_{agg}) decreased reversibly with increasing pH while the onset of their micellization was shifted towards higher polymer concentration. At low concentrations, triblock copolymers self-assembled into flower-like micelles whose N_{agg} and micellization also varied reversibly with the pH. However, for the triblocks, bridging of the flowers occurred at higher concentrations leading to the formation of a system spanning network and even to phase separation at high ionic strengths. The structure of the systems could be quantitatively described by a model of purely repulsive spheres for the diblocks and attractive spheres for the triblocks.

I. Introduction

Diblock (AB) and triblock (BAB) copolymers self-assemble when dissolved in a selective solvent for the A blocks above a critical aggregation concentration (CAC). In dilute solution star-like or flower-like micelles are formed by di- and triblocks respectively¹⁻⁵ consisting of solvophobic cores made of the B blocks surrounded by a solvated corona made of A blocks, see figure 1. For the triblocks, a further increase of the concentration leads to bridging of flower-like micelles into larger aggregates^{1-3,5-9}. These aggregates grow in size with increasing concentration until at a critical percolation concentration a 3D spanning transient network is formed (figure 1). Phase separation may also occur if the strength of the effective attractive interaction caused by bridging is strong^{2,3,10,11}. From a theoretical point of view, the behavior of the micelles in solution can be described by considering them as spheres with either a purely repulsive interaction for star-like micelles formed by diblocks or with an additional attractive interaction for flower-like micelles formed by triblocks^{2,3,10}. This approach has been validated experimentally for amphiphilic diblock and triblock copolymers consisting of poly(ethylenoxyde) polymeric chains bearing short alkyl chains at one or both ends^{2,3,12,13}.

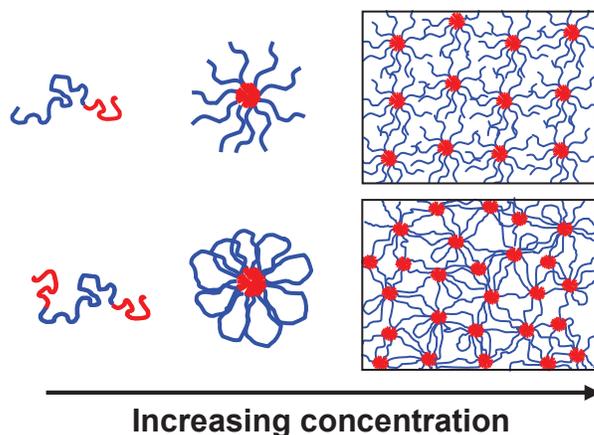


Figure 1. Schematic representation of the aggregation for amphiphilic diblock AB and triblock BAB copolymers. The associating blocks B are represented in red, and the solvophilic block A in blue.

The influence of the chemical nature of both A and B blocks on the aggregation have been studied by different research groups. It appeared that increasing the length of the solvophobic block caused a lowering of the CAC and an increase of the number of associated B-blocks in

the core (N_{agg})^{12,14-21}. A direct comparison of diblocks with the same composition as a triblock cut in half showed that CAC is lower for triblock copolymers²². Lafleche et al.^{2,3} studied mixtures of triblocks and diblocks with the same composition as the triblocks cut in half. They showed that in this case N_{agg} is the same for diblocks and triblocks as well as for mixtures of diblocks and triblocks.

For polyelectrolyte hydrophilic blocks, it has been predicted theoretically that the formation of flower-like micelles does not occur²³. It is thought that chain folding is unfavorable due to strong repulsive interactions of the polyelectrolyte chains within the corona, and that bridging is favored even at low concentrations²⁴⁻²⁸. The formation of finite size clusters is expected theoretically and has been observed experimentally²⁹. However, most of the amphiphilic block copolymers with a polyelectrolyte A-block that have been studied so far form frozen aggregates when dispersed in water. These frozen aggregates are unable to exchange polymer chains (unimers) between them so their association is kinetically rather than thermodynamically driven and depends on their preparation pathway³⁰. The frozen nature for most self-assemblies based on block copolymers is related to the high activation energy that B-blocks need to overcome in order to escape from the core^{31,32}. One way to render the system dynamic is to incorporate hydrophilic units within the hydrophobic blocks as shown by Bendejacq et al.^{33,34} and Borisova et al.³⁵ who have incorporated acrylic acid (AA) within a polystyrene (PS) block for a P(S-*stat*-AA)-*b*-PAA diblock.

We have incorporated acrylic acid within a poly(*n*-butyl acrylate) B-block for a P(*n*BA-*stat*-AA)-*b*-PAA diblock^{36,37} and its homologous triblock P(*n*BA-*stat*-AA)-*b*-PAA-*b*-P(*n*BA-*stat*-AA)^{38,39}. We have shown that pH-reversible micellisation occurred for a diblock with a B-block that contained 50 mol% of AA³⁶, whereas self-assembled diblocks with pure poly(*n*-butyl acrylate) (*n*BA) B-blocks were shown to be frozen^{40,41}. Moreover, we have directly probed the dynamics of the arm exchange by investigating the rheological properties of hydrogels formed by the homologous triblock and showed that it can be reversibly tuned from solid-like to liquid-like by varying the pH^{38,39}. At low ionization degree, the systems become kinetically frozen, but can still reach thermodynamic equilibrium because the freezing-in occurs over a period of hours³⁹.

The objective of the present study was to investigate the self-assembled structure of these diblock and triblock copolyelectrolytes in aqueous solution as a function of the degree of ionization and the ionic strength over a wide range of polymer concentrations. We will show that in dilute solutions the copolymers self-assembled into micelles whose aggregation number decreased reversibly with increasing the pH with a CAC that shifted towards higher

polymer concentration. At higher concentrations, the structure of the systems could be quantitatively described by a model of purely repulsive spheres for the diblocks and attractive spheres for the triblocks. The effective attractive interaction in the latter system increased with decreasing degree of ionization or increasing ionic strength leading to phase separation at higher ionic strengths.

II. Materials and Method

1. Materials. The $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}\text{-}b\text{-PAA}_{204}\text{-}b\text{-P}(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{101}$ (BAB) triblock copolymer and the $P(nBA_{50\%}\text{-stat-AA}_{50\%})_{100}\text{-}b\text{-PAA}_{100}$ (BA) diblock copolymer used for the present investigation were the same batches as those used in earlier studies^{36,38,39,42}. They are noted henceforth as DH50 and TH50 for the diblock and triblock copolymer, respectively. Sodium hydroxide 1M (Lab-online), D-glucono- δ -lactone (GDL) (Fluka, ~99%) and sodium chloride (Labonline, >99%) were used as received.

2. Sample preparation. The samples were dissolved in demineralised water (Millipore) with the required amount of NaOH to reach $\alpha=1$. The solutions were filtered through 0.2 μ m pore size Acrodisc filters. Small amounts of sodium chloride were added to obtain the required concentration of Na⁺. The molar concentration of Na⁺ in the system, [Na⁺], is the sum of the amount of NaOH added to reach $\alpha=1$ and the amount of added NaCl :

$$[\text{Na}^+] = \frac{x_{AA} \cdot C}{x_{AA} \cdot M_{AA} + x_{nBA} \cdot M_{nBA}} + [\text{NaCl}] \quad (1)$$

where C is the weight concentration of polymer, $x_{AA}=0.75$ and $x_{nBA}=0.25$ are the molar fractions of each monomer and $M_{AA}=72\text{g/mol}$ and $M_{nBA}=128\text{g/mol}$ are the molar masses of AA and nBA units, respectively. For most systems studied here, the fraction of counter-ions was small compared to the total Na⁺ concentration.

The target degree ionisation was obtained by adding D-glucono- δ -lactone (GDL). For details of the preparation, see³⁹.

3. Method. Light scattering measurements were done using an ALV-CGS3 system operating with a vertically polarized laser with wavelength $\lambda=632\text{nm}$. The measurements

were done at 20°C over a wide range of scattering wave vectors ($q=4\pi \times n \times \sin(\theta/2)/\lambda$, with θ the angle of observation and n the refractive index of the solvent).

The normalized electric field autocorrelation functions ($g_1(t)$) obtained dynamic light scattering (DLS) measurements⁴³ were analysed in terms of a relaxation time (τ) distribution using the REPES routine⁴⁴:

$$g_1(t) = \int A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (2)$$

In all solutions we observed a fast q^2 -dependent relaxation mode, which was caused by cooperative diffusion of the solute. The cooperative diffusion coefficient was calculated from the average relaxation rate of this relaxation mode as $D_c = \langle \tau^{-1} \rangle / q^2$. In dilute solutions D_c is related to the z-average hydrodynamic radius of the solute:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_c} \quad (3)$$

with k Boltzmann's constant and η the viscosity of the solvent. At higher concentrations, interactions cannot be neglected and an apparent hydrodynamic radius (R_{ha}) is measured.

In some systems we observed an additional slow relaxation mode. In some systems we observed an additional slow relaxation mode. We have made a full investigation of this mode that will be reported elsewhere. Briefly, the slow mode has two origins. One, trivially, the presence of spurious scatterers, that could not be removed by filtration. This leads to a diffusive slow mode that is significant only at high concentrations and high degree of ionisation, i.e. when the scattering of the polymers is relatively small. A totally different type of slow relaxation was observed for the triblocks and only when they formed a network. The contribution of this mode increased strongly with increasing ionic strength. From the q -dependence of the relaxation time we concluded that it was due to ballistic displacements of small defects in the network as was previously reported for colloidal gels^{45,46}.

Here we will consider only the contribution of the fast mode to the scattering intensity: $I_f = A_f \cdot I_r$, where A_f is the relative amplitude of the fast mode and I_r is the total scattering intensity of the solution minus that of the solvent divided by the scattering intensity of toluene at 20°C²⁰. In dilute solutions, I_r is related to the weight average molar mass (M_w) of the solute and the structure factor ($S(q)$) that depends on the scattering wave vector⁴⁷:

$$I_r = K \cdot C \cdot M_w \cdot S(q) \quad (4)$$

with K a constant:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \left(\frac{n_s}{n} \right)^2 \frac{1}{R_s} \quad (5)$$

where N_a is Avogadro's number, $\partial n/\partial C$ is the refractive index increment of the solute, R_s is the Rayleigh ratio of toluene and n_s is the refractive index of toluene. We have determined the refractive index increment as $\partial n/\partial C = 0.15 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and used for the Rayleigh ratio $R_s = 1.35 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. At low enough concentrations, interactions are negligible and $S(q)$ tends towards unity. When interactions are not negligible, one measures an apparent molar mass (M_a) instead of M_w by extrapolation of I_r to $q=0$, using eqs 4 and 5.

III. Results

We have studied systematically the concentration dependence of the apparent molar mass (M_a) and the apparent hydrodynamic radius (R_{ha}). In the following we will first show the effect of the degree of ionisation at a fixed total amount of sodium ions ($[\text{Na}^+] = 0.5\text{M}$) and then the effect of the salt concentration at $\alpha = 0.20$. We will compare in each case the behaviour of the diblock copolymer with that of the triblock copolymer.

1. Effect of α . Figure 2 shows the concentration dependence of the apparent molar mass for DH50 a) and TH50 b) at different α in the presence of $[\text{Na}^+] = 0.5\text{M}$. Mono functionalized chains (DH50) were not aggregated at $\alpha = 1$ since M_a was constant at $C < 5\text{g/L}$ with a value that corresponded to the molar mass of a single chain (M_u). At higher concentrations, M_a decreased caused by repulsive interactions. Decreasing α induced aggregation of the hydrophobic blocks leading to the formation of small aggregates, which we are most likely star-like micelles as observed previously for this polymer by cryoTEM and SANS experiments³⁶. At $\alpha = 0.20$, M_a was constant at $C < 5\text{g/L}$ but with a value much larger than M_u . In this case, M_a also decreased at higher concentrations due to excluded-volume interactions. At intermediary α , we observed an initial increase of M_a at low concentrations followed by a plateau and again a decrease at high concentrations due to excluded-volume interactions. The initial increase of M_a corresponds to a progressive association of the single chains into

micelles. This process occurred at lower concentrations when α was lower and could no longer be observed at $\alpha=0.20$ in the concentration range explored in the experiments.

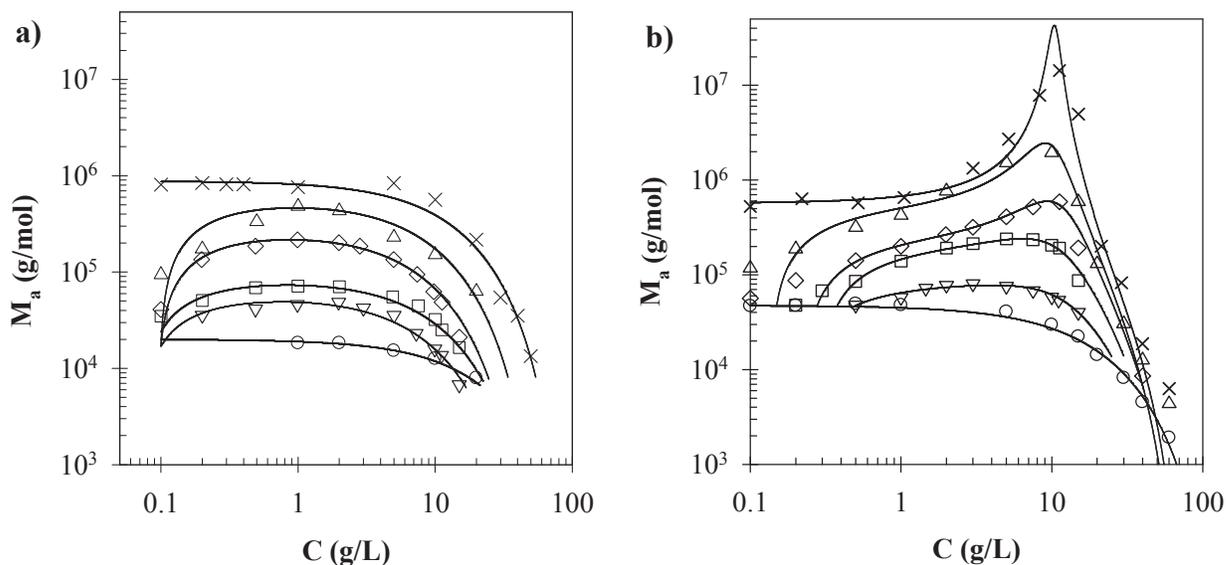


Figure 2. Evolution of the apparent molar mass, M_a , as function of the concentration for DH50 a) and TH50 b) at $\alpha=1$ (O), 0.80 (∇), 0.67 (□), 0.57 (◇) and 0.50 (Δ), 0.20 (×), in presence of $[Na^+]=0.5M$. The solid lines are model predictions.

Difunctionalized chains (TH50) were also not aggregated at $\alpha=1$ and showed a process of progressive micellization into well-defined aggregates at lower α . As can be seen in Figure 2b, the onset of micellization shifted towards lower concentrations with decreasing α , while N_{agg} increased. Here we define N_{agg} as the number of hydrophobic blocks in the aggregate. This means that $N_{agg}=2$ for unassociated TH50, because it contains two hydrophobic blocks. For TH50, initially small aggregates are formed similar to those formed by DH50. As we will discuss below, most likely these aggregates are flower-like micelles. However, contrary to DH50, TH50 showed a further increase of M_a with increasing concentration, which we believe is caused by bridging of the flower-like micelles into larger aggregates (see figure 1b). At higher concentrations, excluded volume interactions dominated the effect of association of the flower-like micelles leading to a decrease of M_a .

As explained in the Materials and methods section, M_a was calculated from the scattering intensity extrapolated to zero q . For most systems the q -dependence of the intensity was negligible, but it became significant for TH50 solutions with large M_a . Figure 3 shows the q -

dependence of the structure factor ($S(q)$) for $\alpha=0.20$ at different concentrations. As might be expected, the q -dependence was stronger when M_a was larger. Nevertheless, even for the system with the largest q -dependence I_r was independent of q at the smallest scattering angles, so that it could be extrapolated to zero q without ambiguity. These results will be discussed below.

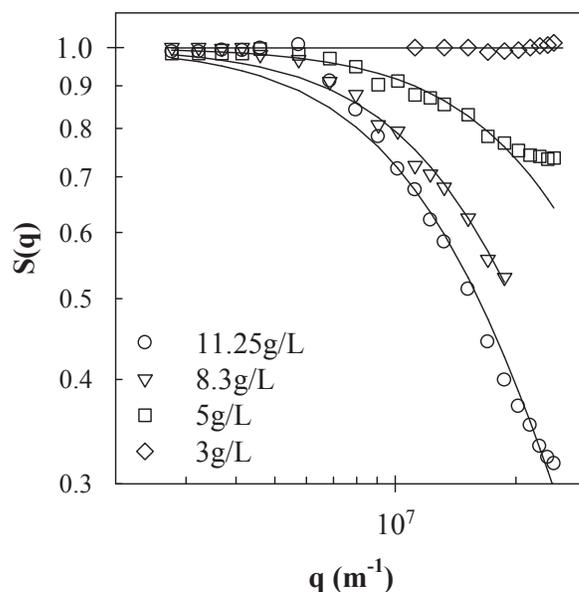


Figure 3. Evolution of the structure factor, $S(q)$, as function of the scattering wave vector (q) for TH50 at different concentrations, $\alpha=0.20$ and $[Na^+]=0.5M$. The solid lines are fits to equation 8.

The concentration dependence of the apparent hydrodynamic radius was analogous to that of M_a for both DH50 and TH50 as it was caused by the same phenomena of aggregation and excluded volume interactions, see figures 4a) and b). Analogous behaviour of M_a and R_{ha} was already reported for neutral di- and triblock copolymers^{2,3,11,12,20}. The hydrodynamic radius of the unimers obtained at low concentrations at $\alpha=1$ was about 5nm for DH50 and 5.5nm for TH50. The radius of the micelles formed at $\alpha=0.20$ was about 13nm both for DH50 and TH50. These results are fully compatible with the formation of rather dense star- and flower-like micelles. If no loops were formed for TH50 a much larger value of R_h would have been found.

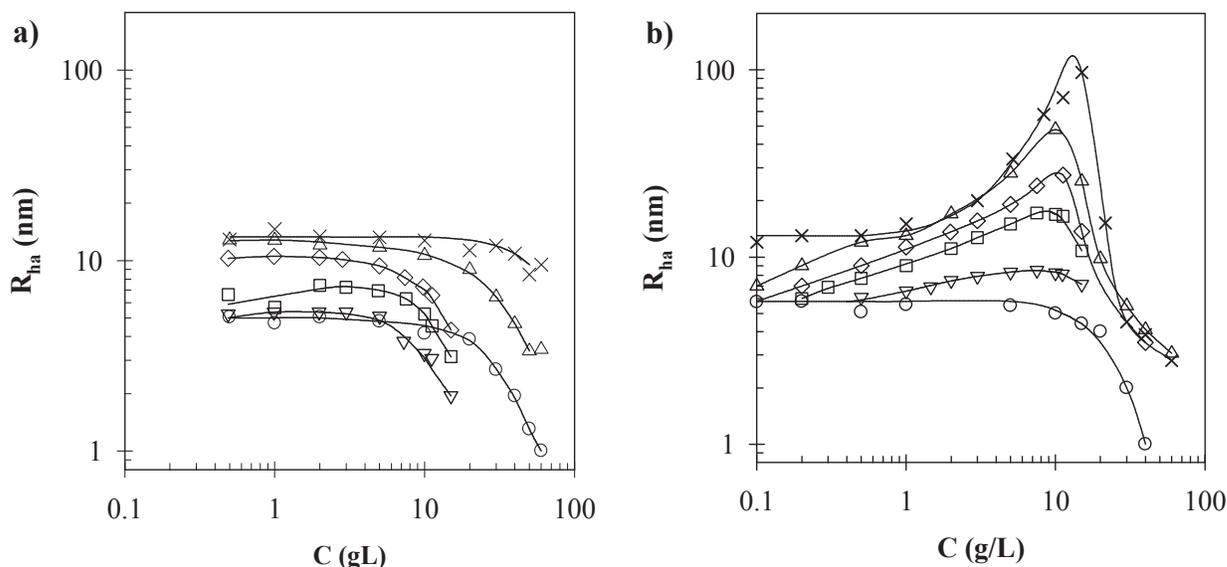


Figure 4. Evolution of the apparent hydrodynamic radius, R_{ha} , as function of the concentration for DH50 a) and TH50 b) at $\alpha=1$ (O), 0.80 (∇), 0.67 (\square), 0.57 (\diamond) and 0.50 (Δ), 0.20 (\times), in the presence of $[Na^+]=0.5M$. The solid lines are guides to the eye.

2. Effect of $[Na^+]$. Figure 5 represents the concentration dependence of M_a for DH50 a) and TH50 b) at $\alpha=0.20$ with different $[Na^+]$ between 0.1 and 1.5M. For both polymers, N_{agg} increased with increasing ionic strength. The concentration dependence of M_a for DH50 shows that the ionic strength had relatively little effect on the excluded volume interactions in the range investigated. However for TH50, the ionic strength had a strong effect on the attractive interactions. At $[Na^+]=0.13$ and 0.3M, we observed a maximum M_a similar to that found at $[Na^+]=0.5M$, but the amplitude increased with increasing $[Na^+]$. At $[Na^+]>0.5M$ the systems separated into two phases above a critical concentration that decreased with increasing $[Na^+]$. The bottom phase of the phase-separated systems was gelled and rich in polymer while the top phase was liquid and contained little polymer. The effect of $[Na^+]$ on the concentration dependence of R_{ha} was similar to that on M_a , see figure 6a) and b) for DH50 and TH50, respectively.

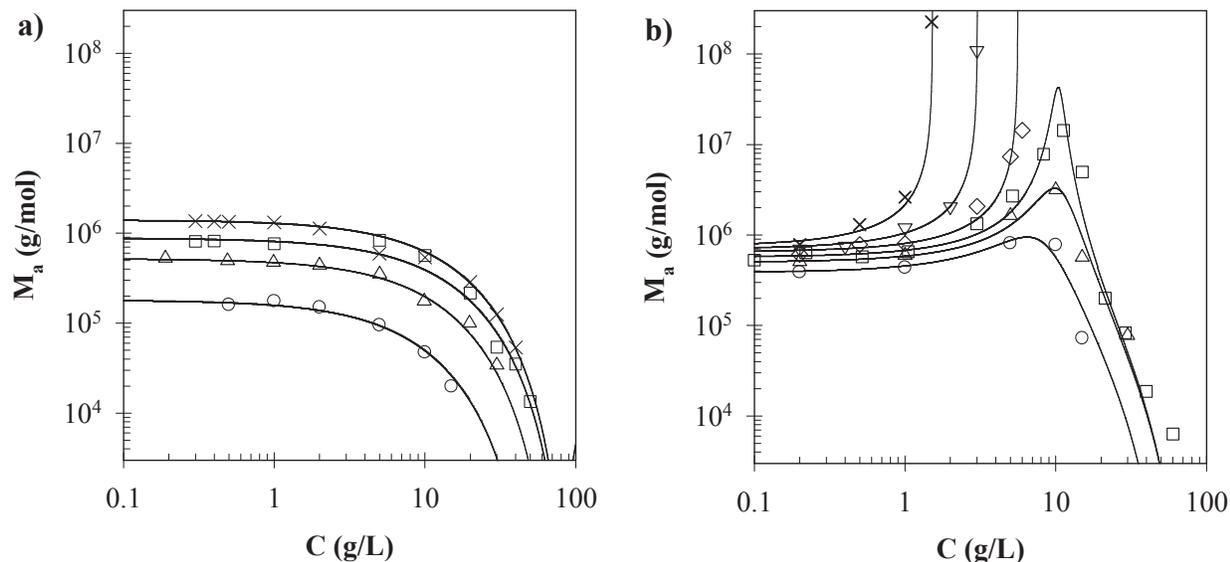


Figure 5. Concentration dependence of the apparent molar mass M_a for DH50 a) and TH50 b) at $\alpha=0.20$ in the presence of $0.13M Na^+$ (O), $0.3M Na^+$ (Δ), $0.5M Na^+$ (\square), $0.7M Na^+$ (\diamond), $1M Na^+$ (∇) and $1.5M Na^+$ (\times). The solid lines are model predictions.

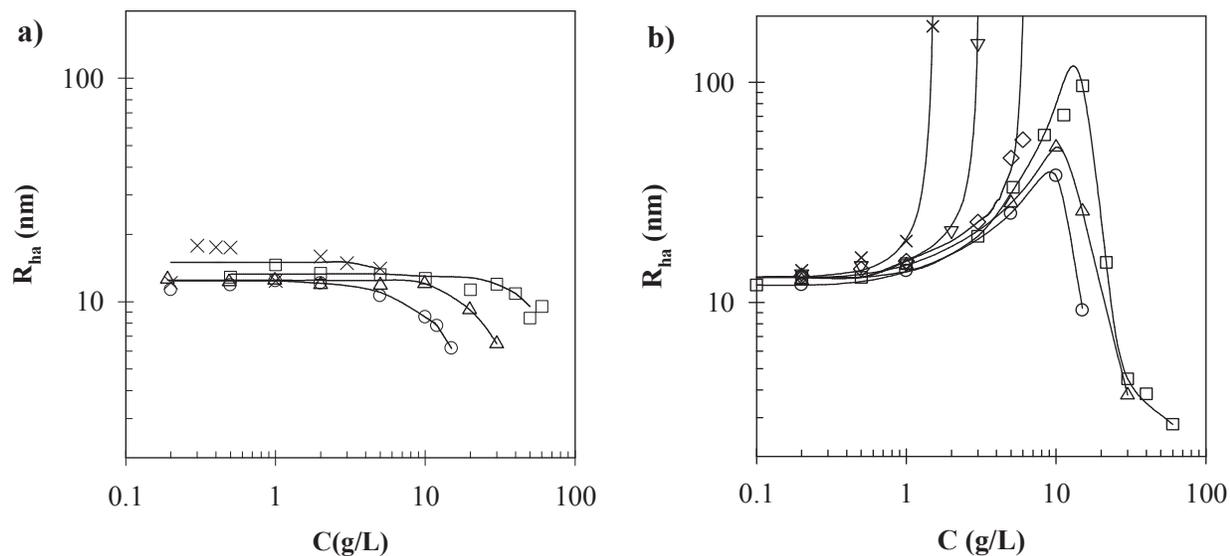


Figure 6. Concentration dependence of the apparent hydrodynamic radius R_{ha} for DH50 a) and TH50 b) at $\alpha=0.20$ in presence of $0.13M Na^+$ (O), $0.3M Na^+$ (Δ), $0.5M Na^+$ (\square), $0.7M Na^+$ (\diamond), $1M Na^+$ (∇) and $1.5M Na^+$ (\times). The solid lines are guides to the eye.

IV. Discussion

It is clear from the light scattering results that both DH50 and TH50 associated into, respectively, star- or flower-like like micelles similarly to neutral block copolymers. Potemkin et al.²³ modelled the self-assembly of polyelectrolytes with two hydrophobic end-blocks by an open association process neglecting the possibility to form loops. They predicted that in some situations finite size aggregates would be formed stabilized by the balance between hydrophobic interactions and the translation entropy of the counterions. Subsequently, Zaroslov et al.²⁹ reported the formation of aggregates with a constant radius of about 100nm in aqueous solutions of PS-*b*-P(NaMA)-*b*-PS over a broad range of concentrations. Above 10g/L this system phase separated. Contrary to the system studied here, triblock copolymers with PS end-blocks are not dynamic even if they contain only six styrene units⁴⁸. Therefore, one of the reasons for the different behaviour of this system compared to the one studied here could be that thermodynamic equilibrium was not reached and that the large aggregates were formed during the solubilisation in water. This could also explain why the size of the aggregates remained the same in a concentration range covering 5 orders of magnitude.

Here we have shown that if thermodynamic equilibrium can be reached di and tri-block copolyelectrolytes behave similarly to neutral block copolymers. Bridging between the flower-like micelles causes transient aggregation and the formation of a more or less transient network above the percolation concentration. A similar phenomenon observed for neutral block copolymers could be interpreted by modelling the micelles as sticky hard spheres^{2,3,10,20}. The model includes a contribution due to effective excluded volume interactions and a contribution due to bridging of the micelles, see the first and second term, respectively, between the brackets in eq.6. The Carnahan-Starling equation is used, which describes very well excluded volume interactions between hard spheres⁴⁹. Here we use the same equation to describe the effective excluded volume interactions between the micelles with an effective volume fraction. The contribution of the effective attractive interaction due to bridging is described by a negative a second virial coefficient, A. The model leads to the following expression for M_a :

$$M_a = M_w \left(\frac{1 + 4\varphi_e + 4\varphi_e^2 - 4\varphi_e^3 + \varphi_e^4}{(1 - \varphi_e)^4} - 2A\varphi_e \right)^{-1} \quad (6)$$

where φ_e is the effective volume fraction of the micelles and M_w is their molecular weight. The effective volume fraction can be estimated as $\varphi_e = C/C^*$ with $C^* = 3M_w/(4\pi R_h^3 N_a)$ where R_h is the hydrodynamic radius of the micelles and N_a is the Avogadro's number. The model predicts that phase separation occurs for large values of A with a critical value equal to $A_c = 10.6$ and a critical volume fraction equal to $\varphi_c = 0.13$ ⁵⁰. Equation 6 includes the translation entropy of the aggregates, but we assume that the entropy of the counterions is not changed by bridging. In fact, theoretical considerations suggest that most counterions are condensed within the corona if N_{agg} is large⁵¹.

In order to describe the dependence of M_a at low concentrations, we assumed for simplicity that the initial micellization process is a fully cooperative process as observed for micelle formation of molecular surfactants^{52,53}. In this case, the molar mass of the aggregates is related to that of the unimers and the critical association concentration (CAC) as follows:

$$\begin{aligned} \text{for } C < \text{CAC: } M_w &= M_u \\ \text{for } C \geq \text{CAC: } M_w &= \frac{M_u \times \text{CAC} + M_{mic} \times (C - \text{CAC})}{C} \end{aligned} \quad (7)$$

To model our results we have used equation 7 to calculate M_w in equation 6.

The model fits the experimental results remarkably well, except at low concentrations, see solid lines in figures 2. From the fits we obtain values for CAC, M_{mic} , C^* and, in the case of TH50, A . It is clear that micellization of the hydrophobic blocks of these block copolymers is much more gradual than micellization of small surfactants. A more gradual micellization process is generally observed for block copolymers^{3,11,12,15,54} and can be attributed to the small polydispersity of composition and length of the hydrophobic blocks^{55,56}. The values of CAC are uncertain and therefore only discussed from a qualitative point of view, because on one hand the micellation is gradual and on the other hand it is situated at concentrations that are at the limit of what can be measured accurately with light scattering. However, the uncertainty of CAC does not influence the values of the other parameters that can be obtained with good precision.

We stress that the model assumes that the systems can reach thermodynamic equilibrium, i.e. that bridging is dynamic. As mentioned in the introduction, for the present system the exchange dynamics becomes extremely slow at $\alpha = 0.20$, but the slow-down occurs over a period of hours after the final ionisation degree so that even in this case the equilibrium

structure can be reached³⁹. The subsequent slow-down of the exchange rate freezes-in the equilibrium structure.

The model also assumes that the aggregation number is independent of the polymer concentration. For frozen systems this can be easily checked by measuring N_{agg} after sufficient dilution so that repulsive interactions no longer influence the measurements. However, for dynamic systems this cannot be done because the structure may change upon dilution. For the present system we can use the unique feature that the equilibrium state slowly freezes-in at $\alpha=0.20$ for preparing thermodynamically equilibrated solutions at high concentration and diluting them after the system was frozen-in. Using this method, N_{agg} was found to be independent of C at least up to 60 g/L.

We may conclude that the overall equilibrium structure of the network formed by the triblock co-polyelectrolytes is similar to that formed by neutral polymers even when the end blocks contain hydrophilic units. This remains true only as long as the overall hydrophobicity of the end blocks is sufficient to drive their association into well defined multiplets, i.e. at sufficiently low degrees of ionisation. The detailed structure of both the core and the corona is, of course, different and will most likely depend to some extent on α and on the ionic strength. This interesting issue will need to be pursued in the future with different experimental techniques such as X-ray and neutron scattering that can access the structure on these small length scales not accessible to light scattering.

IV. 1. Effect of α . Table 1 summarizes the parameters used to model the results obtained at different α . Although the initial micellization of the hydrophobic blocks is not well described in terms of a CAC, as discussed previously, it is clear that it occurred at higher concentrations when α was larger. The aggregation number of the fully associated micelles decreased with increasing α for both DH50 and TH50, see figure 7. The same trend has been recently observed for diblock and triblock copolyelectrolytes^{35,57,58}. However, in these cases, only apparent aggregation numbers were derived from the light scattering studies, whereas here the true values were obtained by modelling the concentration dependence. N_{agg} decreased strongly for $\alpha>0.50$ and we no longer observed an effect of association at $\alpha=1$. The sharp decrease of N_{agg} suggests that association of the hydrophobic blocks is very sensitive to their charge density. Preliminary measurements showed that the same is true when the charge density is varied by tuning the chemical composition of the hydrophobic block³⁷.

We have shown elsewhere that for the system studied here both the hydrophobic and hydrophilic blocks become increasingly ionized when α is increased above 0.20⁴². Therefore, the increase of CAC and the decrease of N_{agg} with increasing α are expected for two reasons. Firstly, the interfacial tension between the hydrophobic block and water decreases with increasing α as they become more charged and more hydrated³⁹. Secondly, the effect of the translational entropy of the counterions increases. However, the second effect will be small when the solutions contain added salt in large excess compared to the counterions, which is the case here.

Finally, we observed that although the evolution of N_{agg} with α was qualitatively similar for DH50 and TH50, N_{agg} was not exactly the same for the diblock and the triblock contrary to what was observed for neutral block copolymers^{2,3,12,15,16,20,59}. The reason for the small differences between DH50 and TH50 might be that the molecular weight and composition of their hydrophobic blocks was slightly different.

Table 1. Characteristics of DH50 and TH50 in presence of $[Na^+] = 0.5M$.

α	DH50				TH50				
	N_{agg}	R_h nm	$C^*_{\text{calcul}}^a$ g/L	$C^*_{\text{model}}^b$ g/L	N_{agg}	R_h nm	$C^*_{\text{calcul}}^a$ g/L	$C^*_{\text{model}}^b$ g/L	A
0.2	44	13	144	96	24	13	100	80	10.55
0.5	28	13	79	70	21	13	90	75	9.8
0.57	13	11	65	55	10	12	53	83	9
0.67	4.0	5.7	155	70	8	11	57	80	7
0.8	2.7	5.4	118	60	3	8.5	52	90	5
1	1	5.0	70	150	2	5.5	110	140	0

^a calculated from $C^* = 3M_w / (4\pi R_h^3 N_a)$, ^b from fits to equation 6

The hydrodynamic radius of the star-like and the flower-like micelles was approximately the same. For star-like polyelectrolytes it has been predicted theoretically⁵¹ and observed experimentally⁶⁰ that in the absence of excess salt the chains of the corona are fully stretched,

but that the corona thickness (σ_c) shrinks when the charge density becomes low or when a large amount of excess salt is present. We may estimate the thickness of the corona by subtracting the radius of the core from R_h . Assuming that the density of the core is 1g/mL we find that $\sigma_c \approx 11$ nm for $\alpha=0.20$ and 0.50, which is indeed slightly smaller than the length of the fully stretched PAA block ($DP_{AA} \times 0.25 \text{ nm} = 12.5 \text{ nm}$)⁶¹.

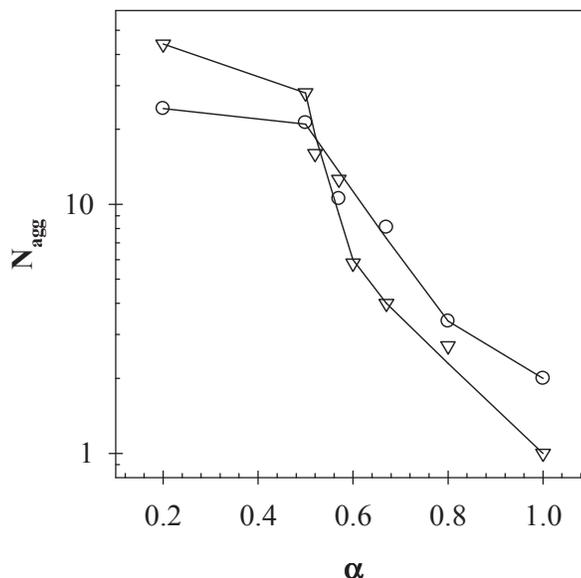


Figure 7. Evolution of the aggregation number as a function of the ionisation degree of AA for DH50 (∇) and TH50 (O) in the presence of $[Na^+] = 0.5M$. The solid lines are guides to the eye.

We have compared the values of C^* used in the model to those calculated from R_h and M_w of the star- and flower like micelles: $C^* = 3M_w / (4\pi R_h^3 N_a)$. The values used in the model are similar to the calculated values indicating that electrostatic repulsion is not important at the conditions studied here. We note that, equation 6 is not valid for unimer solutions even though it described the results well. Therefore the values of C^* at $\alpha=1$ for TH50 and DH50 should not be compared with those at lower α .

In order to model the results for TH50, it was necessary to include an attractive second virial coefficient into equation 6. The origin of the attraction can only be bridging, because for DH50 the results could well be described without including attractive interactions. The strength of the attraction increased with decreasing α , implying that more bridges were formed at lower α . At $\alpha=0.20$ the value of A (10.55) was close to the critical value ($A_c=10.6$)

which explains the peak in M_a at a concentration that was close to the critical concentration: $C_c = C^* \times \phi_c \sim 13$ g/L.

Strong scattering close to the critical point is caused by critical concentration fluctuations and its q -dependence can be described by the Ornstein-Zernike equation ⁴⁴:

$$S(q) = 1/(1 + q^2 \xi^2) \quad (8)$$

where ξ is the correlation length. We found that the experimental structure factor was consistent with this equation (figure 8) and that the correlation length increased with increasing concentration towards C_c ; $\xi = 30$ nm, 51 nm and 62 nm at 5g/L, 8.3g/L and 11.25g/L, respectively. The dependence of ξ on M_a is shown in figure 8 together with values obtained at other ionic strengths. For critical fluctuations it is expected that $\xi \propto M_a^{0.5}$ which is consistent with experimental results ⁶².

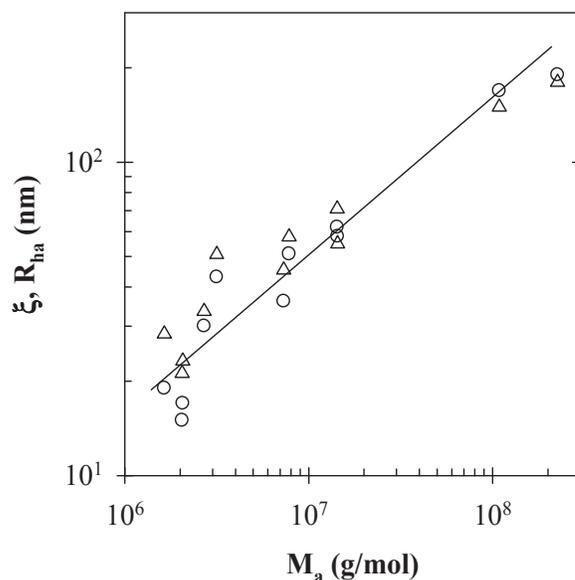


Figure 8. M_a dependence of ξ (O) and R_{ha} (Δ) at $\alpha=0.20$ and different $[Na^+]$ for TH50. The solid line corresponds to $\xi \propto M_a^{0.5}$.

The concentration dependence of the apparent hydrodynamic radius mirrored that of M_a . This is expected because the cooperative diffusion is determined in the same manner by thermodynamic interactions ⁴⁴. Therefore the values of R_{ha} close to the critical point were similar to the values of ξ deduced from the structure factor, see figure 8. However, the

unknown concentration dependence of the friction coefficient renders quantitative analysis of the concentration dependence of R_{ha} more difficult.

IV. 2. Effect of salt. The parameters used to model the results at different salt concentrations at $\alpha=0.20$ are summarized in table 2. For both DH50 and TH50, N_{agg} increased weakly with increasing ionic strength, but was more pronounced for DH50, see figure 9. The increase could have been caused by a decrease of the effect of entropy loss due to counterion condensation with increasing ionic strength. However, as mentioned above, this effect is expected to be small as 0.13M is already much larger than the counterion concentration in dilute solutions. We speculate that these high ionic strengths influence the hydration of the acrylate units, which in turn influences interactions between the polymers both in the corona and the core.

The strength of the excluded volume interactions was almost independent of the ionic strength for $[Na^+]>0.3M$ demonstrating that at these high salt concentrations electrostatic repulsion between the coronas can be ignored. However, the strength of the attractive interactions increased strongly with increasing ionic strength for TH50, see figure 10, and led to phase separation at increasingly low polymer concentrations.

Tableau 2. Characteristics of DH50 and TH50 at $\alpha=0.20$.

[Na ⁺] mol/L	DH50				TH50			
	N_{agg}^a	R_h^b nm	$C^*_{calcul}^c$ g/L	$C^*_{model}^d$ g/L	N_{agg}^a	R_h^b nm	$C^*_{calcul}^c$ g/L	$C^*_{model}^d$ g/L
0.13	11	12	37	60	16	12	90	60
0.3	28	13	97	80	21	12.5	100	80
0.5	48	13	144	96	24	13	100	80
0.7	-	-	-	-	28	13	120	100
1	-	-	-	-	30	13.5	110	100
1.5	76	15	155	96	32	14	110	100

^a N_{agg} is to the number of hydrophobic blocks by multiplet, ^b obtained by $R_h=kT/(6\pi\eta D_s)$, ^c calculated from $C^*=3M_w/(4\pi R_h^3 N_a)$ and ^d used C^* coming from the equation 6

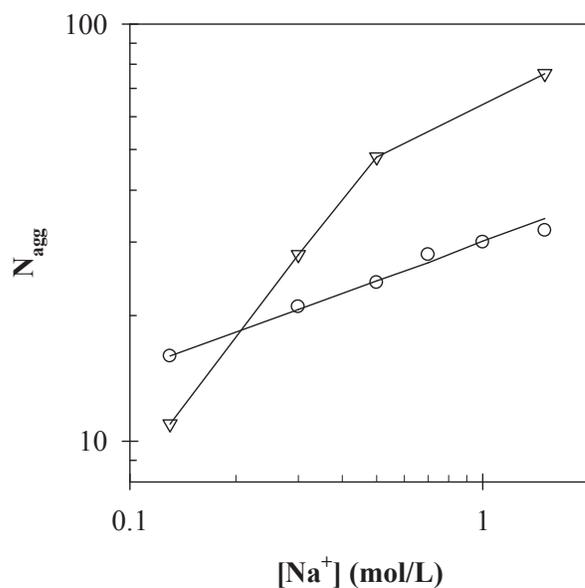


Figure 9. Evolution of the aggregation number, N_{agg} , as function of the concentration of Na^+ for DH50 (∇) and TH50 (O) at $\alpha=0.20$.

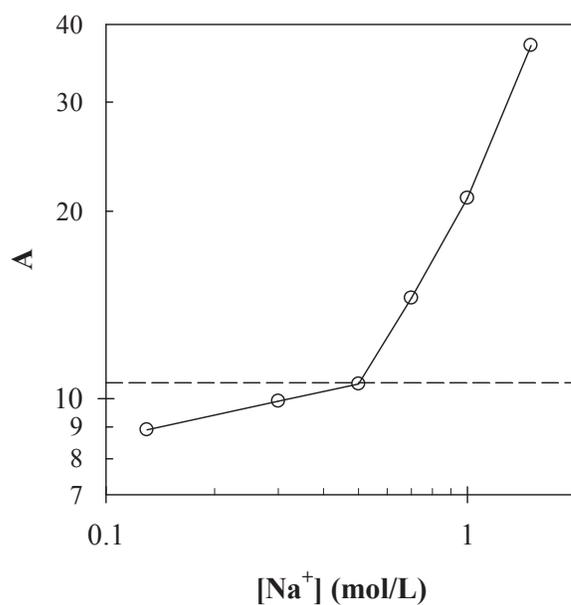


Figure 10. Evolution of the attractive second virial coefficient as function of the $[\text{Na}^+]$ for TH50 at $\alpha=0.20$. The dashed line corresponds to the critical value of A for sticky hard spheres.

No sign of attraction was found for DH50 even at the highest ionic strength, so that we have to conclude that phase separation of TH50 solutions is only caused by bridging. Phase separation induced by bridging was previously reported for hydrophobically end-capped PEO

^{2,10,11,63}. It appears that for the present system increasing the ionic strength favors bridging. The effect is even stronger at high ionic strengths where electrostatic interactions are completely screened. Therefore, we speculate the effect of adding high salt concentrations is that it influences the hydration of PAA, which in turn causes an increase of N_{agg} and an increase of the number of bridges.

As was mentioned in the Materials and Methods, dynamic light scattering showed an additional slow relaxation mode for TH50 at higher concentrations, i.e. above the percolation concentration, that was not present in DH50 solutions. It is clear that additional interactions occurred in dense TH50 suspensions especially at higher ionic strength that are not well described by equation 6. A detailed discussion of these slow dynamics and the relation with the viscoelastic properties will be given elsewhere.

V. Conclusion.

The equilibrium structure of self-assembled diblock (DH50) and triblock (TH50) amphiphilic polyelectrolytes based on acrylic acid and *n*-butyl acrylate in aqueous solution could be determined by light scattering as a function of the pH and the ionic strength. Above a critical aggregation concentration (CAC), the di- and triblock copolyelectrolytes self-assembled into star-like and flower-like aggregates, respectively. Their aggregation numbers decreased as the ionisation of acrylic acid units increased whereas their CAC was shifted to higher values. Both parameters varied reversibly with the pH. At a given ionisation degree, an increase of the ionic strength led to an increase of N_{agg} for both the di- and triblock copolyelectrolytes.

At higher concentrations, flower-like micelles bridged leading to the formation of aggregates that increased in size until at the percolation concentration a system spanning network was formed with a correlation length that decreased with increasing concentration. Increasing the ionic strength or decreasing the ionisation degree favoured bridging between the flower-like micelles and could even lead to macroscopic phase separation. The concentration dependence of the apparent molecular weight of the self-assemblies could be quantitatively modelled by considering star-like micelles as purely repulsive spheres and flower-like micelles as attractive spheres. The agreement between the experimental results and the model showed that the self-assembly mechanism of the copolyelectrolytes studied here was the same as the one described in the literature for neutral amphiphilic block copolymers.

ACKNOWLEDGMENT: This work has been funded by the Agence Nationale de la Recherche in the framework ANR-09-BLAN-0174-01.

REFERENCES

- (1) Balsara, N. P.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1975-1986.
- (2) Laflèche, F.; Durand, D.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1331-1340.
- (3) Laflèche, F.; Durand, D.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1341-1348.
- (4) Konak, C.; Fleischer, G.; Tuzar, Z.; Bansil, R. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 1312-1322.
- (5) Kotsis, N.; Siakali-Kioulafa, E.; Pitsikalis, M. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 2687-2694.
- (6) Winnik, M. A.; Yektaf, A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, *2*, 424-436.
- (7) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Shepherd, P.; Whittlestone, D. *Langmuir* **1994**, *10*, 1060-1070.
- (8) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D. *J. Rheol.* **1993**, *37*, 695-726.
- (9) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.* **2011**, *16*, 18-26.
- (10) Pham, Q. T.; Russel, W. B. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2996-3005.
- (11) Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5026-5035.
- (12) Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Langmuir* **2009**, *25*, 515-521.
- (13) Thuresson, K.; Nilsson, S.; Kjøniksen, A. L.; Walderhaug, H.; Lindman, B.; Nyström, B. *Journal of Physical Chemistry* **1999**, *103*, 1425-1436.
- (14) Brown, W.; Schillén, K. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 6038-6044.
- (15) Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *96*, 1-46.

- (16) Alexandridis, P.; Andersson, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *194*, 166-173.
- (17) Kellarakis, A.; Yang, Z.; Pousia, E.; Nixon, S. K.; Price, C.; Booth, C.; Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Fundin, J. *Langmuir* **2001**, *17*, 8085-8091.
- (18) Kellarakis, A.; Havredaki, V.; Rekasas, C. J.; Booth, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 5550-5552.
- (19) Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4262-4272.
- (20) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4952-4958.
- (21) Altinok, H.; Nixon, S. K.; Gorry, P. A.; Attwood, D.; Booth, C.; Kellarakis, A.; Havredaki, V. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **1999**, *16*, 73-91.
- (22) Dai, Z.; Piao, L.; Zhang, X.; Deng, M.; Chen, X.; Jing, X. *Colloids and Polymer Science* **2004**, *282*, 343-350.
- (23) Potemkin, I. I.; Vasilevskaya, V. V.; Khokhlov, A. R. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 2809-2817.
- (24) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I.; Ducouret, G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2936-2643.
- (25) Tsitsilianis, C.; Katsampas, I.; Sfika, V. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9054-9059.
- (26) Tsitsilianis, C.; Iliopoulos, I. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3662-3667.
- (27) Bossard, F.; Aubry, T.; Gotzamanis, G.; Tsitsilianis, C. *Soft Matter* **2006**, *2*, 510-516.
- (28) Stavrouli, N.; Aubry, T.; Tsitsilianis, C. *Polymer* **2008**, *49*, 1249-1256.
- (29) Zaroslov, Y. D.; Fytas, G.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Philippova, O. E.; Khokhlov, A. R. *Macromolecular Chemistry Physics* **2005**, *206*, 173-179.
- (30) Meli, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 580-583.
- (31) Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111-3118.
- (32) Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2403-2412.

- (33) Bendejacq, D.; Ponsinet, V. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7996-8009.
- (34) Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 1712-1718.
- (35) Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10824-10833.
- (36) Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Muller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2667-2671.
- (37) Lejeune, E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Progress in Colloid Polymer Science* **2011**, *138*, 7-16.
- (38) Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4487-4495.
- (39) Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1025-1030.
- (40) Colombani, O.; Ruppel, M.; Burkhardt, M.; Drechsler, M.; Schumacher, M.; Gradzielski, M.; Schweins, R.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4351-4362.
- (41) Jacquin, M.; Muller, P.; Cottet, H.; Théodoly, O. *Langmuir* **2010**, *26*, 18681-18693.
- (42) Colombani, O.; Lejeune, E.; Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Nicolai, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**.
- (43) Berne, B.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Wiley: New York ed., 1976.
- (44) Brown, W. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications.*, Clarendon Press: Oxford ed., 1993.
- (45) Duri, A.; Cipelletti, L. *Europhysics Letters* **2006**, *76*, 972-978.
- (46) Trappe, V.; Pitard, E.; Ramos, L.; Robert, A.; Bissig, H.; Cipelletti, L. *Physical Review E* **2007**, *76*, 051404.
- (47) Brown, W. *Light Scattering. Principles and Development.*, Clarendon Press: Oxford ed., 1996.

- (48) Hietala, S.; Mononen, P.; Strandman, S.; Järvi, P.; Torkkeli, M.; Jankova, K.; Hvilsted, S.; Tenhu, H. *polymer* **2007**, *48*, 4087-4096.
- (49) Carnahan, N. F.; Starling, K. E. *Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 625-636.
- (50) Klenin, V. J. *Thermodynamics of Systems Containing Flexible-Chain Polymers*, Elsevier: Amsterdam ed., 1999.
- (51) Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Leermakers, F. A. M.; Müller, A. H. E. *Advances in Polymer Science* **2011**, *241*, 57-129.
- (52) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactant and Polymers in aqueous Solution*, John Wiley & Sons, LTD ed., 2006.
- (53) Alexandridis, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers. Self-Assembly and Applications*, Elsevier ed., 2000.
- (54) Honda, C.; Yamamoto, K.; Nose, T. *Polymer* **1996**, *37*, 1975-1984.
- (55) Gao, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7353-7360.
- (56) Nilsson, M.; Håkansson, B.; Soderman, O.; Topgaard, D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8250-8258.
- (57) Dutertre, F.; Boyron, O.; Charleux, B.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 753-759.
- (58) Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. *Soft Matter* **2012**, DOI: 10.1039/c2sm25625h.
- (59) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J.-F. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 5584-5587.
- (60) Korobko, A. V.; Jesse, W.; Lapp, A.; Egelhaaf, S. U.; van der Maarel, J. R. C. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 024902.
- (61) Burguière, C.; Chassenieux, C.; Charleux, B. *polymer* **2003**, *44*, 509-518.
- (62) Stroble, G. R. *The physic of polymer. Concepts for understanding their structures and behaviour.*, Springer ed., 1996.

(63) Semenov, A. N.; Joanny, J. F.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1066-1075.

RESUME

Les copolymères à blocs amphiphiles sont des macromolécules composées d'au moins un bloc hydrophile lié chimiquement à un ou plusieurs blocs hydrophobes. En milieu aqueux, ils s'auto-associent pour former des micelles dont les cœurs constitués des blocs hydrophobes sont protégés de l'eau par une couronne constituée des blocs hydrophiles hydratés.

La majorité des copolymères à blocs amphiphiles génèrent dans l'eau des micelles « gelées » ne présentant aucun échange de chaînes entre elles. Ceci vient du fait que l'énergie nécessaire pour extraire un bloc hydrophobe du cœur des objets est beaucoup trop importante. Par conséquent, les caractéristiques des micelles sont plus contrôlées cinétiquement que thermodynamiquement. Pour diminuer cette énergie nous avons incorporé des unités hydrophile acide acrylique (AA) dans le bloc hydrophobe de poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA). L'incorporation de 50% molaire d'unités AA dans le bloc hydrophobe conduit à la formation d'agrégats pH-sensibles dans le cas du dibloc PAA-*b*-P(AA_{0,5}-*stat*-*n*BA_{0,5}) comme montré dans une étude antérieure.

Cette thèse a consisté en une analyse quantitative de la dynamique d'auto-association de copolymères dibloc et tribloc amphiphiles à base d'acrylate de *n*-butyle et d'acide acrylique dont les blocs hydrophobes contiennent 50% d'unités hydrophiles réparties de manière statistique. Les copolymères à blocs ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP. L'influence de la concentration, du pH, de la température et de la force ionique sur la structure et les propriétés mécaniques des systèmes auto-assemblés a été systématiquement étudiée.

Par diffusion statique de la lumière nous avons montré la présence d'une concentration d'agrégation critique (CAC) au-dessus de laquelle, des micelles de type étoile (dibloc) ou fleur (tribloc) sont formées par auto-association des blocs hydrophobes. A plus fortes concentrations, des interactions répulsives de type volume exclu apparaissent entre les micelles étoiles. Pour les micelles fleurs, à l'inverse des interactions attractives conduisent au pontage des fleurs jusqu'à l'obtention de réseaux tri-dimensionnels au-dessus de la concentration de percolation. Une attraction trop importante entre les fleurs peut même conduire à une séparation de phase à forte force ionique et bas pH.

En diffusion dynamique de la lumière, nous avons montré que la formation des réseaux s'accompagnait de l'apparition d'un mode lent dont l'origine a été expliquée par un mouvement balistique d'hétérogénéités relaxées dans les systèmes. La vitesse de relaxation de ces hétérogénéités s'avèrent être dépendantes des propriétés mécaniques des hydrogels.

La formation des réseaux et la dynamique d'échange des chaînes ont été étudiées par rhéologie. La viscosité augmente régulièrement avec la concentration jusqu'à la concentration de percolation où une augmentation brusque de la viscosité se produit et un temps de relaxation apparaît. Le temps de vie des ponts a été finement contrôlé et modulé sur plusieurs décades par modification du pH, de la température et de la force ionique.

La formation in-situ des hydrogels nous a permis de mettre en évidence un phénomène de vieillissement des réseaux après leur formation avant d'atteindre un état stationnaire. Ce phénomène s'est traduit par une augmentation du temps de relaxation au cours du temps avant d'atteindre une valeur plateau. Ceci nous a également permis de comprendre pourquoi il était possible de générer des réseaux homogènes, par vieillissement, possédant une dynamique extrêmement lente voir nulle.

Mots-clés : copolymère, dibloc, tribloc, amphiphile, auto-association, dynamique, poly(acide acrylique), poly(acrylate de *n*-butyle), hydrogel, rhéologie, diffusion de la lumière.