



HAL
open science

Propriétés de polymères auto-assemblés : influence de la suppression des échanges dynamiques par photo-réticulation

Fanny Puaud

► **To cite this version:**

Fanny Puaud. Propriétés de polymères auto-assemblés : influence de la suppression des échanges dynamiques par photo-réticulation. Autre. Le Mans Université, 2013. Français. NNT : 2013LEMA1024 . tel-01015975

HAL Id: tel-01015975

<https://theses.hal.science/tel-01015975>

Submitted on 27 Jun 2014

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

Fanny PUAUD

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : chimie des matériaux
Spécialité : polymère
Unité de recherche : IMMM, UMR CNRS 6283

Soutenue le 23 septembre 2013

Propriétés de polymères auto-assemblés

Influence de la suppression des échanges dynamiques
par photo-réticulation

JURY

Rapporteurs : **Dominique HOURDET**, Professeur, ESPCI, Paris
Dimitris VLASSOPOULOS, Professeur, IESL, Heraklion

Examineurs : **Jean-François BERRET**, Directeur de recherche CNRS, Université Paris Diderot
Frédéric RENO, Maître de conférences, Université du Havre

Directeur de Thèse : **Taco NICOLAI**, Directeur de recherche CNRS, Université du Maine

Co-directeur : **Lazhar BENYAHIA**, Professeur, Université du Maine

Co-encadrant : **Erwan NICOL**, Maître de conférences, Université du Maine

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Je remercie Jean-François Berret qui a présidé ce jury, Dimitris Vlassopoulos et Dominique Hourdet qui ont suivi mon travail pendant ces trois années dans le cadre du comité de suivi de thèse et rapporté ce manuscrit, ainsi que Frédéric Renou en tant que membre du jury.

Je remercie Fabienne Poncin-Epaillard et Taco Nicolai qui ont successivement dirigé le laboratoire PCI pendant ma thèse, pour m'avoir accueillie en stage puis en thèse.

Un grand merci bien sûr à mes encadrants Taco Nicolai, Lazhar Benyahia et Erwan Nicol. Merci tout d'abord à Taco, que je ne connaissais pas et que j'ai appris à connaître. Je le remercie pour nos nombreuses discussions, ses encouragements et son envie d'avancer. J'ai appris à me faire confiance, à avoir un esprit critique sur mes résultats, à prendre du recul et faire des réunions courtes ! Merci à Lazhar qui m'a fait confiance depuis le stage de master 1. Je le remercie pour ses conseils avisés en rhéologie (un peu moins en synthèse...), ses encouragements, son écoute, ses (bonnes) blagues, son esprit critique et sa bonne humeur. Je le remercie également de m'avoir accompagnée en congrès en Suède, cela restera un très bon souvenir. Enfin je remercie Erwan de m'avoir fait confiance pour la synthèse bien qu'il sache que ce n'était pas mon domaine de prédilection, de m'avoir encouragée, soutenue et pour sa persévérance qui a été salutaire pour le bon fonctionnement de cette thèse. Je les remercie chaleureusement tous les trois pour m'avoir guidée et soutenue dans le cap difficile de la fin de première année. J'ai vraiment aimé la complémentarité de nos quatre personnalités et je pense qu'on a vraiment formé une équipe de choc.

J'adresse également mes remerciements à Guillaume Brotons pour son aide lors des expériences de SAXS, pour sa patience dans mon apprentissage. Je remercie également Olivier Colombani qui a accepté d'être mon tuteur dans le cadre de l'enseignement (et de m'avoir initiée à Star Wars).

Je remercie également Aurore Bondon, Thibault Derouineau, et Andrii Zaitsev qui ont travaillé sur mon sujet de thèse pendant leur stage. Ils se sont beaucoup investis et m'ont aidée dans l'avancement de mon travail, je leur en suis très reconnaissante.

Un grand merci à Christophe Chassenieux (et non pas ChassAnieux), qui a toujours cru en moi et qui m'a soutenue dans la période difficile de recherche de thèse. Merci pour ses

bons conseils tant sur le plan professionnel que personnel, aussi bien avant, pendant qu'après la thèse. Tu remercieras pour moi l'hôtesse tupperware vip qui a rempli ma cuisine.

Je tiens à remercier tous les techniciens et ingénieurs qui m'ont aidée. Tout d'abord Jean-Luc Monéger (Jean-Lucounet), mister rhéomètre, Magali Martin pour les analyses SEC et Amélie Durand pour la RMN, surtout pour les nombreuses cinétiques en première année. Je remercie également Anita Loiseau. Je les remercie tous pour leur bonne humeur.

Je pense également à Danielle Choplin pour son aide administrative mais surtout pour le rendez-vous café du matin, nos nombreuses discussions, sa sympathie et ses bons plans. Je remercie aussi Miriam De Souza Lima qui a amené le soleil brésilien au Mans, pour nos discussions « de filles », les bons moments passés en dehors du labo et pour son soutien. Je les remercie toutes les deux également pour avoir créé le club soupes, toujours en opposition au club kebab (Olivier, Erwan et Fred) !

Je remercie aussi tous les thésards anciens et actuels du laboratoire qui ont participé au bon déroulement de cette thèse : la Old School (Elise et Merveille) qui m'a chaleureusement accueillie et intégrée, Omar qui regardait souvent par la fenêtre, Julien (Mr. Plattplatt) qui a courageusement bravé le brouillard et la pluie pendant trois ans non sans se plaindre, Céline (Célouche, ça coule c'est cool) qui est un peu la maman au labo, toujours là pour aider, écouter et encourager, Gireesh, Tuan, Achu, Radouane (IphoneMan), René, Fabien, Peggy, Bach, Damien, Anna, Frédérico, Charlène, Patrice, Sylvain (je t'attends pour Bilbo 2). Merci pour les Mc Donald's, cinéma, bowling... et pour les nombreux comptes-rendus de lendemain de match de foot.

Je remercie bien sûr Marie, ma grande copine dans cette aventure. Merci pour toutes ces années depuis la licence. D'abord, Marie pour son écoute et son soutien dans les moments difficiles, Marouche pour les nombreux moments de détente qui égalaient les journées de travail et enfin Pétula, qui a permis à Pénélope de se lâcher à la zumba en agitant sa « yupe ».

Je remercie enfin ma famille et plus particulièrement mes parents qui ont toujours cru en moi et qui m'ont toujours encouragée à donner le meilleur de moi-même. Merci pour votre soutien depuis toutes ces années, j'espère que vous êtes fière de moi. Je terminerai par mon Pierre-Yves. Merci d'avoir tenu le coup depuis cinq ans et plus particulièrement pendant ces trois années de thèse, car comme te l'avait dit Dimitri (Mr. Elise), la thèse, ça se vie à deux. Merci pour ton soutien, ta patience, tes encouragements et d'avoir pris soin de moi. Je dédie donc cette thèse à ma Maman, mon Papa et mon Pierre-Yves.

Liste des abréviations

ATRP	Atom transfer radical polymerization	HLB	Hydrophilic lipophilic balance
BCC	Body-centered cubic	HMTETA	1,1,4,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine
C*	Concentration de recouvrement	IP	Indice de polydispersité
CAC	Concentration d'agrégation critique	Me₆-TREN	Tris-[2-(diméthylamino)éthyle]amine
CMC	Concentration micellaire critique	MgSO₄	Sulfate de magnésium
CuBr	Copper (I) bromide	\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
CuBr₂	Copper (II) bromide	M_{unimère}	Masse molaire de l'unimère
CuCl	Copper (I) chloride	MADIX	macromolecular design via interchange of xanthates
CuCl₂	Copper (II) chloride	η	Viscosité
DLS	Dynamic light scattering	[η]	Viscosité intrinsèque
DMAP	4-(<i>N,N</i> -diméthylamino)pyridine	η'	Viscosité dynamique
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide	η_r	Viscosité relative
DMPA	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophène	η_s	Viscosité du solvant
DMSO	Diméthylsulfoxyde	N_a	Nombre d'Avogadro
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre	N_{ag}	Nombre de bras, nombre d'agrégation
Ea	Energie d'activation	N_B	Nombre d'unités monomères du bloc hydrophobe
EBIB	2-bromoisobutyrate d'éthyle	NaN₃	Azoture de sodium
F	Energie libre	NaNO₃	Nitrate de sodium
FCC	Face-centered cubic	NMP	Nitroxide-mediated polymerization
ϕ	Fraction volumique	PAA	Poly(acrylic acid)
ϕ_{eq}	Fraction volumique effective	PAE	Poly(acrylate d'éthyle)
ϕ_p	Fraction volumique critique	PAHE	Poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle)
G₀	Module au plateau	PAME	Poly(acrylate de 2-méthacryloyloxyéthyle)
G'	Module de conservation		
G''	Module de perte		
γ	Déformation		
$\gamma_{B/solvant}$	Tension de surface du solvant		

PB	Poly(butadiene)
PMAHE	Poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentaméthyl-diéthyl-éthylenetriamine
PnBA	Poly(<i>n</i> -butyl acrylate)
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PPO	Poly(propylène oxyde)
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PRDR	Polymérisation radicalaire par désactivation réversible
PS	Poly(styrène)
ξ	Longueur de corrélation
R_g	Rayon de giration
R_h	Rayon hydrodynamique
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
RMN ^1H	Résonance magnétique nucléaire du proton
σ	Contrainte
SAXS	Small angle X-ray scattering
SEC	Steric exclusion chromatography
SET-LRP	Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization
SLS	Static light scattering
Tc	Température de cristallisation
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
TEA	Triéthylamine
THF	tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
TREN	Tris(2-aminoéthyl)amine

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	----------

<i>Chapitre 1 : Bibliographie</i>	5
---	----------

1. Introduction	7
2. Les étoiles de polymère	8
2.1. La formation des étoiles	8
2.2. Les propriétés structurales en régime dilué	13
2.3. Les propriétés en régime concentré	14
2.3.1. La cristallisation.....	14
2.3.2. Les propriétés rhéologiques	19
3. Les mélanges	24
3.1. Mélange étoile / chaîne linéaire	24
3.1.1. Étoile dynamique / chaîne linéaire	24
3.1.2. Étoile gelée / chaîne linéaire	25
3.2. Mélange étoile / étoile	26
3.2.1. Étoile dynamique / étoile dynamique	26
3.2.2. Étoile gelée / étoile gelée	27
4. Bilan	28
Références bibliographiques	29

<i>Chapitre 2 : Matériels et méthodes</i>	33
---	-----------

1. Matériels	35
1.1. Synthèse.....	35
1.1.1. Produits chimiques et solvants utilisés	35
1.1.2. Synthèse du Me ₆ -TREN	35
1.1.3. Synthèse du macroamorceur	36
1.1.4. Synthèse du copolymère dibloc POE- <i>b</i> -PAHE par ATRP	37
1.1.5. Synthèse du copolymère dibloc POE- <i>b</i> -PAHE par SET-LRP	37
1.1.6. Fonctionnalisation du bloc PAHE	38
1.1.7. Caractérisation	38
1.1.7.1. Résonance magnétique nucléaire	38
1.1.7.2. Chromatographie d'exclusion stérique	39
1.2. Photo-réticulation du copolymère POE- <i>b</i> -PAME	39

2. Méthodes	39
2.1. Diffusion de rayonnement	39
2.1.1. Principe	40
2.1.2. Diffusion de la lumière	42
2.1.2.1. Principe	42
2.1.2.1.1 Diffusion statique de la lumière	42
2.1.2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière.....	43
2.1.2.2. Appareil	44
2.1.2.3. Traitement des données de dynamique	45
2.1.2.4. Correction de l'intensité diffusée.....	46
2.1.3. Diffusion des rayons-X aux petits angles	47
2.1.3.1. Principe	47
2.1.3.2. Appareil	48
2.1.3.3. Traitement des données	49
2.2. Rhéologie.....	53
2.2.1. Ecoulement	53
2.2.2. Dynamique.....	54
2.2.3. Appareil	55

Chapitre 3 : Synthèse du copolymère à blocs amphiphile POE-*b*-PAME..... 57

1. Introduction	59
2. Rappels bibliographiques	60
2.1. Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) aussi appelée polymérisation radicalaire contrôlée (PRC).....	60
2.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)	62
2.2.1. Principe général	62
2.2.2. ATRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle (AHE).....	63
2.2.3. ATRP du méthacrylate d'hydroxyéthyle (MAHE)	64
2.3. Polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électrons (SET-LRP).....	65
2.3.1. Principe général	65
2.3.2. SET-LRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle	67
3. Synthèse du copolymère dibloc POE-<i>b</i>-PAME	68
3.1. Synthèse du macroamorceur POE-Br.....	68
3.2. Synthèse du copolymère double hydrophile POE- <i>b</i> -PAHE	70
3.2.1. Copolymérisation par ATRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle à partir du macroamorceur POE-Br	70
3.2.2. Copolymérisation par SET-LRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle à partir du macroamorceur POE-Br.....	72
3.3. Fonctionnalisation du bloc PAHE	75
4. Des étoiles dynamiques aux étoiles figées	77
5. Conclusion.....	79
Références bibliographiques	80

Chapitre 4 : Caractérisations structurale et rhéologique des étoiles dynamiques et figées.....	83
1. Influence de la dynamique d'échange	85
1.1. Nombre de bras et taille.....	85
1.2. Propriétés rhéologiques	92
1.3. Cristallisation.....	99
1.4. Discussion.....	102
1.5. Conclusion.....	103
2. Impact du nombre de bras	105
2.1. Nombre de bras et taille.....	105
2.2. Effet du nombre de bras sur les propriétés rhéologiques	107
2.3. Effet du nombre de bras sur la cristallisation	111
2.4. Conclusion.....	113
3. Effet de la taille du bloc hydrophobe.....	114
3.1. Nombre de bras et taille.....	114
3.2. Propriétés rhéologiques	115
3.3. Conclusion.....	116
4. Les mélanges	117
4.1. Grandes étoiles figées et petites étoiles figées	117
4.2. Grandes étoiles dynamiques et petites étoiles figées.....	121
4.3. Grandes étoiles dynamiques et grandes étoiles figées.....	124
4.4. Conclusion.....	127
Références bibliographiques	128
Conclusion générale.....	131
Publications	135

Introduction générale

Le comportement des sphères dures en solution a longtemps été étudié. Elles présentent un état liquide à faible fraction volumique (ϕ). Lorsque celle-ci augmente au-delà de $\phi = 0,49$, les sphères forment spontanément une phase cristalline cubique. Entre $\phi = 0,58$ et le remplissage aléatoire compact $\phi = 0,63$, les sphères se coincent les unes avec les autres et forment des systèmes vitreux désordonnés.

Il existe aussi des sphères dites « molles » qui peuvent se déformer au contact les unes des autres. Les étoiles de polymère en sont un exemple. Elles sont constituées de chaînes de polymère reliées à un cœur central. Ces objets se situent entre les sphères dures et les chaînes de polymère linéaires, selon leur nombre de bras et la masse molaire des chaînes. Contrairement aux sphères dures, les étoiles peuvent s'interpénétrer, mais présentent néanmoins une transition liquide-solide semblable à celle des sphères dures quand le nombre de bras est élevé.

Deux méthodes différentes permettent de former des étoiles. La première consiste à les synthétiser chimiquement. Dans ce cas, les bras de l'étoile sont liés de manière covalente au cœur et le système est gelé. La deuxième possibilité est de les former in situ en solvant sélectif, par auto-association de copolymères diblocs avec un petit bloc solvophile et un grand bloc solvophobe. Ces étoiles peuvent être gelées ou dynamiques. Dans le dernier cas, des unimères s'échangent entre les étoiles.

Les systèmes dynamiques et gelés présentent un comportement général similaire mais avec quelques différences notoires. Dans le cas des systèmes dynamiques, la transition liquide-solide est discontinue, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'état stable intermédiaire avec des viscosités au-delà d'une valeur critique. La seconde différence majeure est la difficulté des étoiles gelées à cristalliser, tandis que les étoiles dynamiques le font rapidement et sur une large gamme de concentrations.

Nous nous sommes donc interrogés sur l'origine de ces différences, pour des systèmes apparemment similaires. La principale différence semble être la présence ou non d'un échange dynamique de bras entre les étoiles. L'objectif de ce travail consiste donc à comprendre quelle est l'influence de la dynamique d'échange des bras sur les propriétés rhéologiques et structurales des étoiles de polymère.

Ainsi, le premier objectif de ce travail était de synthétiser un copolymère à blocs amphiphile capable de s'auto-associer dans l'eau pour former des étoiles dynamiques. Ce copolymère devait posséder des fonctions polymérisables afin de pouvoir transformer les étoiles dynamiques en étoiles gelées. Ensuite, le second challenge était d'étudier les propriétés rhéologiques et structurales des étoiles dynamiques et gelées afin de comprendre l'impact de la dynamique d'échange des bras. Enfin, la dernière question était de savoir s'il était possible de moduler et contrôler la dynamique d'échange des bras en mélangeant des systèmes dynamiques et des systèmes gelés.

Pour cela, un copolymère dibloc amphiphile poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de 2-méthacryloyloxyéthyle) a été synthétisé. La caractérisation de la structure des étoiles dynamiques et gelées a été réalisée par diffusion de la lumière. L'influence de la dynamique d'échange des bras sur la transition liquide-solide a été évaluée par rhéologie. Enfin, la cristallisation des systèmes a été étudiée par diffusion des rayons-X.

Le premier chapitre présente d'une manière générale la bibliographie concernant les étoiles de polymères, de leur formation à leurs propriétés en régimes dilué et concentré. Les études antérieures réalisées sur des mélanges sont aussi présentées.

Dans le deuxième chapitre, les matériels et méthodes mis en œuvre dans ce travail sont détaillés. Ce chapitre présente également les différentes méthodes de traitement des données.

Le troisième chapitre détaille la synthèse du copolymère dibloc amphiphile par polymérisation radicalaire contrôlée. Le début de ce chapitre présente la bibliographie relative à la synthèse.

Le quatrième chapitre présente et discute les résultats obtenus sur les caractérisations structurale et rhéologique des étoiles dynamiques et gelées. Tout d'abord, une comparaison entre les étoiles dynamiques et les étoiles gelées est établie. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'effet du nombre de bras des étoiles sur les différentes propriétés étudiées. La troisième partie discute de l'influence de la taille du bloc hydrophobe. Pour terminer, la dernière partie est consacrée aux mélanges entre étoiles dynamiques et gelées avec des nombres de bras différents.

Chapitre 1 : Bibliographie

1. Introduction	7
2. Les étoiles de polymère	8
2.1. La formation des étoiles	8
2.2. Les propriétés structurales en régime dilué	13
2.3. Les propriétés en régime concentré	14
2.3.1. La cristallisation.....	14
2.3.2. Les propriétés rhéologiques.....	19
3. Les mélanges	24
3.1. Mélange étoile / chaîne linéaire.....	24
3.1.1. Étoile dynamique / chaîne linéaire	24
3.1.2. Étoile gelée / chaîne linéaire.....	25
3.2. Mélange étoile / étoile	26
3.2.1. Étoile dynamique / étoile dynamique	26
3.2.2. Étoile gelée / étoile gelée.....	27
4. Bilan.....	28
Références bibliographiques	28

1. Introduction

Ce chapitre bibliographique est consacré aux étoiles de polymère : de leurs formations à leurs cristallisations et propriétés rhéologiques.

Les étoiles de polymère sont constituées de chaînes de polymère reliées à un cœur central (figure 1). Ces objets sont considérés comme des sphères « molles », se situant entre les chaînes de polymère linéaires et les sphères dures selon leur nombre de bras (N_{ag}), la masse molaire des bras et leur chimie.

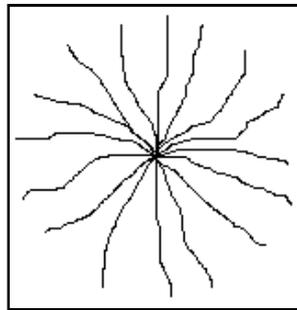


Figure 1 : Représentation d'une étoile de polymère constituée de 16 bras de chaînes linéaires.

Le comportement des sphères dures en solution est bien connu. À faible concentration, elles présentent un comportement liquide. Lorsque la concentration augmente, les sphères dures se coincent les unes avec les autres (« jamming »), ce qui entraîne une divergence de la viscosité. À une fraction volumique $\phi = 0,494$, les sphères dures monodisperses cristallisent. Pour des fractions volumiques entre $\phi = 0,58$ et le remplissage aléatoire compact ($\phi = 0,64$), les suspensions de sphères dures forment des systèmes vitreux désordonnés^[1].

Contrairement aux sphères dures, les étoiles de polymère peuvent s'interpénétrer. Néanmoins, si la concentration est suffisamment forte, le système ne s'écoule plus sous son propre poids et une transition liquide-solide apparaît comme pour les sphères dures. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que cette transition peut également être induite par une variation de la température.

Il existe deux façons de faire des étoiles de polymère. La première manière est de les synthétiser par voie chimique. Dans ce cas, les bras sont connectés par des liaisons covalentes. La deuxième possibilité est de les former in situ par auto-association de copolymères à blocs

amphiphiles. Ces étoiles formées par auto-association sont appelées micelles de polymère. Ces objets peuvent être dynamiques. Dans ce cas, les unimères qui forment les bras de l'étoile peuvent s'échanger entre les micelles. À l'inverse, le système peut également être gelé comme des étoiles de polymère synthétisées par voie chimique.

Ici, nous nous intéresserons aux étoiles de polymère dynamiques et gelées, formées par auto-association et nous comparerons leurs propriétés physico-chimiques avec celles des sphères dures. Nous regarderons les similitudes et différences entre les étoiles dynamiques et les étoiles gelées afin d'établir l'impact de la dynamique d'échange des bras sur le comportement des étoiles de polymère.

Cette étude bibliographique sera axée, dans un premier temps, sur la formation des étoiles de polymère. Puis, les propriétés structurales en régime dilué seront évoquées. Ensuite, les propriétés rhéologiques et la cristallisation en régime concentré seront présentées. Nous terminerons par un récapitulatif sur les principales différences entre les étoiles dynamiques et les étoiles gelées.

2. Les étoiles de polymère

2.1. La formation des étoiles

Les étoiles de polymère covalentes peuvent être synthétisées par polymérisation en chaîne, soit de manière convergente (assemblage des bras)^[2], soit de manière divergente^[2] (croissance des bras à partir d'un amorceur polyfonctionnel). Dans cette thèse, nous n'avons pas choisi cette option, trop contraignante d'un point de vue synthèse. L'inconvénient majeur est la nécessité de synthétiser l'amorceur polyfonctionnel. La fonctionnalité des étoiles est limitée par la structure de l'amorceur. Nous avons opté pour la voie alternative d'auto-association.

L'auto-association de copolymères à blocs amphiphiles en solution conduit également à la formation d'étoiles. Les copolymères à blocs sont des macromolécules composées de plusieurs segments de différentes natures. Le terme amphiphile vient du grec *amphi* « des deux côtés » et *philos* « ami ». Une molécule amphiphile, également appelée tensioactif, est

constituée de deux parties d'affinités opposées : une partie hydrophobe et une partie hydrophile. Dans un copolymère à blocs, si un bloc est soluble dans l'eau et l'autre ne l'est pas, un copolymère à blocs amphiphile est obtenu (figure 2).

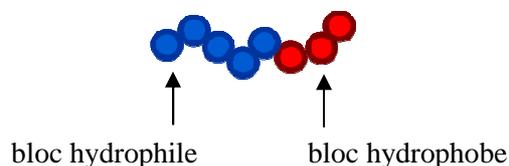


Figure 2 : Représentation d'un copolymère dibloc amphiphile.

En solution aqueuse et à faible concentration, les copolymères existent sous forme d'unimères, c'est-à-dire sous forme de chaînes libres. Lorsque la concentration augmente au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), les blocs hydrophobes vont s'auto-associer, de manière réversible, afin de limiter leur contact avec l'eau^[3]. Ce processus de micellisation permet de diminuer l'énergie libre du système. Des micelles sphériques sont formées si le bloc hydrophobe est relativement petit, avec des unimères restant à la concentration égale à la CMC^[4]. En solution aqueuse, les blocs hydrophobes forment le cœur de la micelle et les blocs hydrophiles constituent la couronne (figure 3).

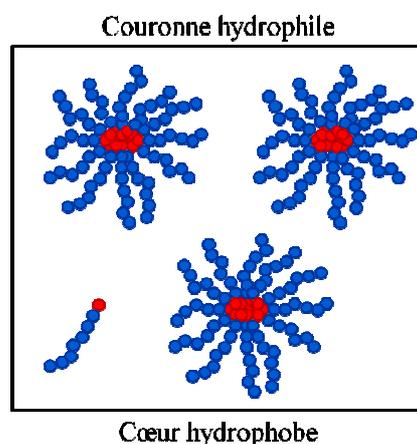


Figure 3 : Micellisation en solution aqueuse de copolymères diblocs amphiphiles.

La taille et le nombre de bras (N_{ag}) des micelles sont régis par la balance hydrophile/hydrophobe. La concentration micellaire critique et le nombre de bras sont donc fortement dépendants de l'environnement (température, co-solvant...) et de la longueur relative de chacun des blocs que l'on relie communément à la HLB (balance hydrophile / lipophile). En effet, plus la taille du bloc hydrophile est grande, plus la CMC est grande. À

l'inverse, la CMC diminue quand la taille du bloc hydrophobe augmente^[5]. S'il y a un échange permanent d'unimères entre les micelles, le système atteint rapidement son état d'équilibre et les micelles formées sont dites « dynamiques ». S'il n'y a pas d'échange, le système est souvent hors état d'équilibre et les micelles sont dites « gelées ».

Bien que la formation de micelles sphériques soit la plus simple, l'auto-assemblage de copolymères diblocs amphiphiles peut mener à plusieurs morphologies en fonction de différents facteurs^[3]. Par exemple, la morphologie d'un système peut dépendre de la longueur relative des blocs^[3,6]. Pour un copolymère dibloc amphiphile poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(butadiène), des micelles sphériques sont formées avec un rapport de taille de bloc PEO/PB élevé. À l'inverse, pour un rapport faible, les objets formés sont cylindriques. La température a également une influence sur la morphologie^[5]. Dans le cas des Pluronic (POE-*b*-PPO-*b*-POE), le PPO devient de moins en moins soluble quand la température augmente, ce qui conduit à la formation de micelles. Si la température augmente encore plus, le POE devient à son tour insoluble et une séparation de phase suivie d'une précipitation apparaissent. D'autres facteurs comme la polarité^[3], la force ionique^[3] ou le solvant^[7] ont également une influence sur la morphologie.

Deux sortes de micelles sphériques peuvent être obtenues selon la longueur des deux blocs. Si la chaîne hydrophile est plus longue que la chaîne hydrophobe, les micelles obtenues sont dites « micelles étoiles ». À l'inverse, lorsque la chaîne hydrophobe est prédominante, les micelles sont qualifiées de « brosses »^[3,5].

Dans notre étude, nous nous focaliserons sur les micelles sphériques avec un petit cœur hydrophobe et une grande couronne hydrophile de type « micelles étoiles ». Comme nous venons de le voir, les objets formés peuvent être dynamiques ou gelés. Dans la suite de ce travail, nous ne parlerons plus de micelles polymériques mais seulement d'étoiles dynamiques et d'étoiles gelées.

Pour qu'un système soit à l'équilibre thermodynamique, il faut qu'il y ait un échange d'unimères entre les étoiles. Pour cela, la sortie d'un unimère d'une étoile se déroule en trois étapes (figure 4) : le bloc solvophile doit tout d'abord s'extirper du cœur, créer une interface avec le solvant puis diffuser à travers la couronne hydrophile^[8,9]. La chaîne de polymère diffuse ensuite à travers le solvant avant de se réinsérer dans une nouvelle étoile. Le déplacement est d'autant plus lent que le cœur est rigide et le bloc solvophile long. La

température de transition vitreuse et la cristallinité du polymère constituant le cœur sont donc des paramètres importants. L'extraction de l'unimère peut être freinée par sa mobilité au sein du cœur (étape 1) s'il est trop visqueux, vitreux ou cristallin, ou par sa sortie de l'étoile (étape 2).

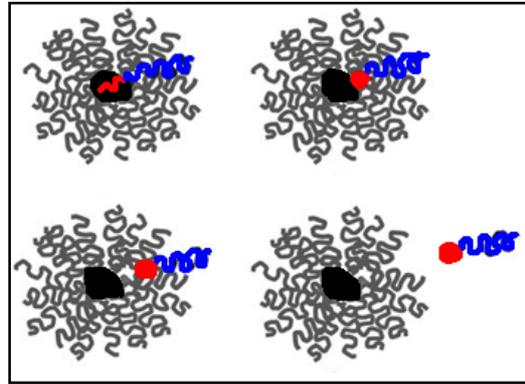


Figure 4 : Mécanisme d'expulsion d'une chaîne de polymère du cœur des étoiles^[9].

La vitesse de sortie dépend de la longueur du bloc solvophile, de la température de transition vitreuse et des interactions thermodynamiques entre les deux blocs ainsi qu'entre les blocs et le solvant. Halperin et Alexander^[10] ont montré que l'énergie nécessaire pour créer cette interface était proportionnelle à la tension de surface entre le bloc hydrophobe et le solvant ($\gamma_{B/solvant}$) et au nombre d'unités monomères du bloc hydrophobe (N_B) :

$$E_a \propto \gamma_{B/solvant} \cdot N_B^{2/3} \quad \text{Équation 1}$$

D'après cette équation, plus le bloc B sera long et solvophile, plus la barrière énergétique à franchir sera grande et l'échange des chaînes lent. C'est pourquoi la majorité des étoiles ne sont pas dynamiques en solution. L'effet du degré de polymérisation du bloc solvophile sur les vitesses d'échange (entrée et sortie) n'est significatif que pour des blocs courts^[11]. La dynamique semble donc être influencée par de nombreux paramètres comme par exemple la température de transition vitreuse, la tension interfaciale ou la longueur des blocs solvophile et solvophile.

Il existe des systèmes qui peuvent être rendus dynamiques ou gelés par stimuli extérieurs. Pour faire la distinction entre les systèmes qui sont gelés en raison de leur chimie ou ceux qui le sont devenus, nous parlerons d'étoiles figées pour les systèmes dynamiques qui sont devenus gelés par stimulus extérieur. 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 et à sa cristallinité. En effet, dans le cas d'un système vitreux, les étoiles seront figées en dessous de la T_g du bloc hydrophobe. L'augmentation de la température peut permettre de passer d'un état vitreux à souple et, dans certains cas, induire une dynamique d'échange d'unimères.

Charbonneau et al.^[12] ont montré que des étoiles à base d'acrylate de n-butyle et d'acide acrylique (P(nBA-*stat*-AA)-*b*-PAA-*b*-P(nBA-*stat*-AA)) pouvaient être rendues dynamiques en incorporant des unités hydrophiles dans les blocs hydrophobes. Ils ont également démontré qu'en introduisant des unités acides, la dynamique d'échange pouvait être ajustée et contrôlée par le pH. En augmentant le pH, une transition d'un système gelé vers un système dynamique a été observée à pH = 5,2. Cette dynamique d'échange est aussi modulable par la force ionique. Un autre moyen d'ajuster la dynamique d'échange est la réticulation des cœurs. Dans ce cas, la transition d'un système dynamique à un système figé est irréversible. Piogé et al.^[13] ont travaillé sur des copolymères diblocs POE-*b*-PAE porteurs de fonctions polymérisables. Ces copolymères s'auto-assemblent dans l'eau et présentent une dynamique d'échange des bras. Les étoiles ont pu être figées par l'introduction d'un photo-amorceur dans les cœurs hydrophobes, suivie d'une irradiation par lumière UV. Ils ont montré que la réaction engendrée était complète et s'effectuait en quelques secondes.

Nous pouvons conclure qu'il est possible de former des étoiles de polymère par auto-association de copolymères à blocs amphiphiles en solution. Les étoiles formées peuvent être dynamiques ou gelées. Il est également possible de moduler cette dynamique d'échange des bras en ajustant divers paramètres tels que la température, le pH ou la force ionique. Un système dynamique peut aussi être définitivement figé par réticulation chimique des cœurs hydrophobes.

Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser à la taille des étoiles de polymère ainsi qu'aux paramètres qui peuvent influencer le nombre de bras des étoiles dynamiques.

2.2. Les propriétés structurales en régime dilué

Selon le modèle de Daoud et Cotton^[14] (figure 5), les étoiles sont constituées d'un cœur dense et d'une couronne composée de blobs de diamètre $\xi(r)$. Plus la distance au cœur augmente, moins il y a de segments hydrophiles par blob. Selon ce modèle, le rayon de giration des étoiles (R_g) varie avec le nombre de bras (N_{ag}) à la puissance 1/5.

$$R_g \propto N_{ag}^{1/5} \quad \text{Équation 2}$$

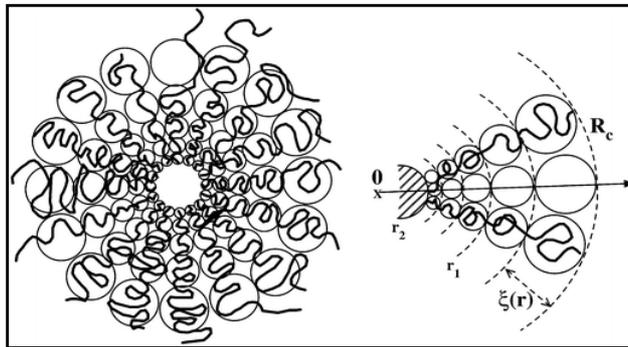


Figure 5 : Représentation du modèle de Daoud et Cotton pour les polymères en étoile^[14].

Le nombre de bras des étoiles dynamiques peut être influencé par la composition des unimères ou bien par des paramètres extérieurs tels que la température, la concentration ou encore le pH.

Le nombre de bras dépend de la balance hydrophile / hydrophobe^[5]. Celui-ci augmente avec la taille du bloc hydrophobe. À l'inverse, pour une taille de bloc hydrophobe donnée, le nombre de bras est d'autant plus faible que le bloc hydrophile est long. Ceci s'explique par le fait que l'énergie libre de formation d'une étoile est fonction de l'hydrophobie du système^[15]. Piogé et al.^[16] ont travaillé sur des copolymères POE-*b*-PAE. Ils ont montré que le nombre de bras des étoiles de POE-*b*-PAE dynamiques augmentait avec la longueur du bloc hydrophobe PAE.

Ce sujet a également été étudié d'un point de vue théorique^[17,18] afin de comprendre comment le nombre de bras pouvait être influencé par la morphologie des micelles (micelle étoile / micelle fleur). Leibler et Pincus^[17] ont montré que pour des micelles sphériques, le rayon du cœur hydrophobe R_B était relié au nombre de bras, à la densité du monomère B et à la taille du bloc hydrophobe B.

D'un point de vue expérimental, l'influence de la température ou de la concentration sur le nombre de bras dépend des systèmes. Zhou et Chu^[19] ont montré que le nombre de bras des Pluronics (POE-*b*-PPO-*b*-POE) était très dépendant de la température mais indépendant de la concentration. Sommer et Pedersen^[20] ont mis en lumière un effet de la concentration sur le nombre de bras mais uniquement aux fortes concentrations pour un POE alkylé. Ils ont également observé un faible effet de la température. L'auto-association des chaînes suit un mécanisme (Aniansson-Wall) basé sur l'insertion / expulsion d'unimères qui permet aux étoiles dynamiques d'atteindre leur taille optimale en faisant varier progressivement leur nombre de bras^[10,21]. Celle-ci est atteinte lorsque l'état thermodynamique est le plus stable, c'est-à-dire lorsque l'énergie libre est atteinte. Il existe plusieurs contributions à l'énergie libre :

$$F_{\text{micelle}} = F_{\text{interface}} + F_{\text{coeur}} + F_{\text{couronne}} \quad \text{Équation 3}$$

où $F_{\text{interface}}$ représente la tension interfaciale (de nature enthalpique), F_{coeur} et F_{couronne} correspondent à la flexibilité des chaînes (de nature entropique).

Le nombre de bras peut également être ajusté par le pH. Charbonneau et al.^[22] ont montré que le nombre de bras diminuait lorsque le pH augmentait. Pour un pH donné, une augmentation de la force ionique conduit à une augmentation du nombre de bras.

Il est donc possible de faire varier le nombre de bras des étoiles dynamiques (et donc de les rendre plus ou moins molles) de plusieurs façons : soit en agissant sur la nature chimique des bras constituant l'étoile, soit en variant des paramètres extérieurs tels que le pH, la température ou la concentration.

2.3. Les propriétés en régime concentré

2.3.1. La cristallisation

Un cas bien connu de cristallisation est celui des suspensions de sphères dures. Il a été montré que les sphères dures cristallisaient à partir d'une fraction volumique $\phi = 0,494$ ^[1]. Pour une fraction volumique comprise entre 0,494 et 0,545, le système est composé de deux

phases, l'une liquide et l'autre cristallisée selon un ordre cubique faces centrées (fcc). Pour une fraction volumique au-delà de 0,545, le système est complètement cristallisé.

Dans le cas de suspensions d'étoiles de polymère gelées, les prédictions théoriques suggèrent qu'elles cristallisent à une concentration proche de la fraction volumique de recouvrement^[23,24].

La théorie et les simulations ont montré que ces suspensions pouvaient cristalliser et former un cristal cubique centré (bcc) ou cubique faces centrées (fcc) quand le nombre de bras dépassait un certain seuil critique. Pour Watzwaleck et al.^[24], le nombre de bras nécessaire pour observer la cristallisation est de 34. Witten et Pincus^[23,25] ont également prédit la cristallisation des étoiles gelées mais pour un nombre de bras minimal de 100.

Malgré la mise en évidence théorique de la cristallisation des étoiles figées, le phénomène a été peu observé. Rissanou et al.^[26] ont prédit par simulation la formation d'une phase cristalline fcc pour des étoiles de poly(butadiène) avec 128 bras. Néanmoins, Kapnistos et al.^[27] n'ont observé qu'un ordre liquide pour ces mêmes étoiles, avec des masses molaires allant de 28000 g.mol⁻¹ à 80000 g.mol⁻¹. Ils expliquent ceci par une différence de cinétique : la polydispersité des étoiles retarderait la cristallisation. Cela a été confirmé par les simulations de Von Ferber et al.^[28] qui ont montré qu'une polydispersité de 10% n'avait pas d'influence sur la cristallisation, mais qu'une augmentation de celle-ci engendrait une transition ordre-désordre.

À notre connaissance, seule l'équipe de Ishizu et Uchida a vu clairement la cristallisation d'étoiles figées de polymère^[29,30]. Elle a étudié des étoiles de poly(isoprène) avec un nombre de bras varié (4 – 237). Elle a observé que les étoiles, avec un nombre de bras supérieur à 90, formaient un réseau cubique centré (figure 6). Lorsque la concentration augmente, le réseau change pour former un mélange de cubique centré et cubique faces centrées. Elle a également montré la cristallisation d'étoiles de copolymère à gradient poly(styrène)-poly(isoprène).

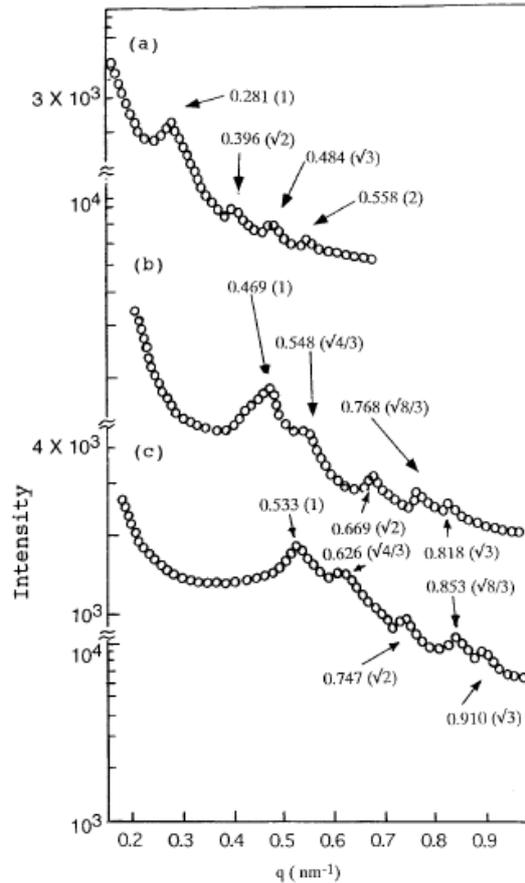


Figure 6 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde (SAXS) pour des étoiles figées de poly(isoprène) avec 237 bras pour différentes concentrations : (a) 11 %, (b) 33 %, (c) 67 %^[29].

Contrairement aux étoiles figées, les étoiles dynamiques cristallisent facilement^[4,31,32]. Les étoiles figées se coincent à forte concentration, ce qui conduirait à un solide vitreux hors équilibre thermodynamique. Dans le cas des étoiles dynamiques, l'échange de bras permettrait aux étoiles de se réarranger et ainsi cristalliser. Nicolai et al.^[31] ont travaillé sur des étoiles de polymère dynamiques formées par des chaînes de POE avec un bout de chaîne alkyl (Brij). Ils ont montré qu'un réseau cubique centré se formait assez rapidement après que la transition liquide-solide ait eu lieu (figure 7).

Hamley et al. ont également observé la cristallisation d'étoiles dynamiques de copolymère poly(styrène)-poly(isoprène) dans le di-n-butylphtalate^[33]. Un réseau hexagonal a été observé pour des fractions volumiques comprises entre 0,2 et 0,3. Il a également été montré que la structure des réseaux formés pouvait être influencée par la composition du copolymère. Pour un copolymère dibloc poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène), le réseau obtenu dépend de la longueur des blocs. Les étoiles avec un petit bloc hydrophile, c'est-à-dire

une couronne assez courte, se comportent comme des sphères dures et forment un réseau cubique faces centrées. À l'inverse, les étoiles avec une longue couronne se comportent comme des sphères molles et cristallisent selon un réseau cubique centré. La nature du réseau dépend également de la fraction volumique. La valeur critique pour un réseau cubique centré est 0,68 et 0,74 pour un réseau cubique faces centrées^[34].

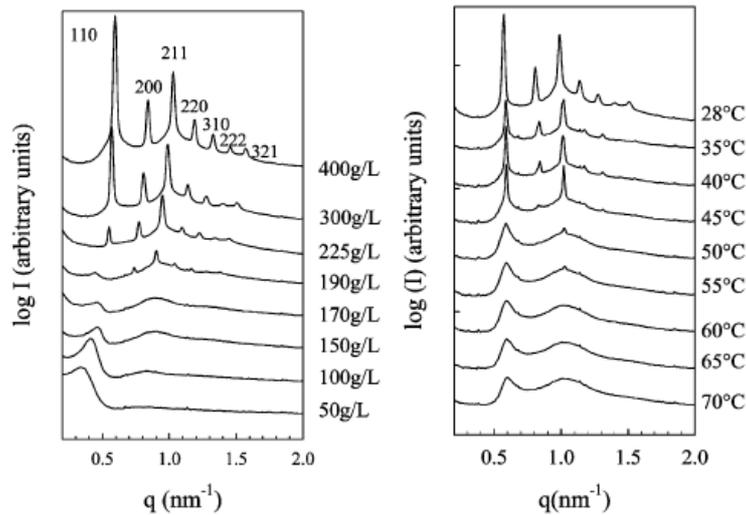


Figure 7 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde (SAXS) pour différentes concentrations à 28°C (à gauche) ou pour différentes températures à 300 g.L⁻¹ (à droite)^[31], pour des étoiles de polymère dynamiques formées par des chaînes de POE avec un bout de chaîne alkyl. Les pics de Bragg indiquent la formation d'un cristal cubique centré par augmentation de la concentration ou diminution de la température.

De nombreux travaux montrent des transitions de structure pour des solutions denses d'étoiles. Foffi et al.^[35] et Likos^[36] ont montré par des simulations qu'il n'y avait pas de cristallisation pour des étoiles avec un nombre de bras inférieur à 34, ce qui est en accord avec les prévisions de Witten et Pincus^[23]. Lorsque le nombre de bras devient important, une transition cristalline apparaît, passant d'un réseau cubique centré à cubique faces centrées. Il a également été observé des transitions de structure en fonction de la température et/ou de la concentration pour différents systèmes^[29,37]. Cette transition serait conduite par la diminution du nombre de bras quand le solvant pénètre le cœur^[32], ce qui est confirmé par McConnell et al.^[38,39]. Mortensen et al.^[40] ont également mis en évidence une transition cubique faces centrées – cubique centré avec la température pour un copolymère tribloc POE-PPO-POE. Le type de réseau formé dépend également du nombre de bras. Yamakazi et al.^[41] ont montré que

les étoiles dynamiques de $C_{12}E_{25}$ formaient un réseau cubique centré alors que le $C_{12}E_8$ formait un réseau hexagonal.

Le comportement des étoiles dynamiques est différent de celui des sphères dures car elles sont molles et peuvent s'interpénétrer, mais aussi car le nombre de bras, et donc la fraction volumique effective, peuvent varier.

Deux hypothèses peuvent expliquer la différence de comportement entre les étoiles dynamiques et les étoiles gelées :

- l'échange de bras au sein des étoiles dynamiques permet une auto-adaptation du nombre de bras, ce qui permettrait la cristallisation.

- les étoiles mortes ne cristallisent pas car elles forment un gel, ce qui crée une barrière cinétique trop importante à franchir pour que la cristallisation ait lieu, bien que cela réduise l'énergie libre.

Ce dernier scénario est avancé par Stiakakis et al.^[42] pour expliquer la cristallisation très lente des étoiles gelées. Pourtant, comme nous l'avons vu précédemment (figure 7), les étoiles dynamiques cristallisent facilement, même dans l'état solide, ce qui s'explique par la présence d'échanges de bras entre les étoiles.

Laurati et al.^[43] ont essayé de moduler in situ la dynamique du système. Ils ont étudié des suspensions denses d'étoiles de polymère par auto-association de copolymères diblocs. La dynamique du système a été contrôlée par la polarité du solvant. Aucune cristallisation n'a été observée pour un système complètement gelé. Ceci a été expliqué par le fait que le système était à l'état de gel. En diminuant la polarité du solvant, c'est-à-dire en rendant progressivement le système dynamique, une cristallisation a été observée.

Les étoiles dynamiques de polymère peuvent donc facilement cristalliser. La cristallisation est d'autant plus facile que la concentration est forte. Le type de réseau formé peut dépendre de la concentration, de la température ou du nombre de bras. Bien que la théorie et les simulations prédisent la cristallisation des étoiles de polymère gelées, il y a peu de cas présentant leur cristallisation. Ceci peut être dû à l'absence de dynamique d'échange, à la transition liquide-solide ou à une polydispersité. Les étoiles dynamiques et gelées

présentent donc une grande différence sur la cristallisation. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés rhéologiques de ces deux systèmes.

2.3.2. Les propriétés rhéologiques

Les sphères dures peuvent être assimilées à des étoiles de polymère ayant un nombre de bras infini. Dans une suspension de sphères dures, chaque particule est contrainte par un petit nombre de voisines, formant ainsi une cage^[44]. Les particules bougent dans leur cage et peuvent éventuellement s'en échapper si les autres sphères leur font assez de place. Pour les étoiles, il en est de même mais avec en plus la possibilité de s'interpénétrer pour des masses molaires importantes des bras : c'est la grande différence entre les sphères dures et les sphères molles. En plus du mouvement local, les étoiles doivent se désenchevêtrer les unes des autres avant de sortir de leur cage^[45]. Une étoile possède à la fois un caractère de polymère de part ses bras, et un caractère colloïdal de part son cœur^[46]. Nous allons dans un premier temps regarder comment cette différence influe sur la rhéologie des systèmes.

Les suspensions de sphère dure ont, à faible concentration (régime dilué), une viscosité qui augmente lentement avec la concentration, et sont à l'état liquide. La viscosité peut être décrite par la loi de Einstein^[47] :

$$\eta = \eta_s (1 + 2,5\phi) \quad \text{Équation 4}$$

où η_s représente la viscosité du solvant et ϕ la fraction volumique des sphères.

Lorsque la concentration augmente, cette équation n'est plus adéquate pour décrire la viscosité. En particulier lorsque la viscosité diverge, l'équation de Krieger et Dougherty est alors utilisée^[48] :

$$\eta_r = [1 - \phi/\phi_p]^{-[\eta]\phi_p} \quad \text{Équation 5}$$

avec η_r la viscosité relative (viscosité du système / viscosité du solvant) et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque ($[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s C}$) qui vaut 2,5 pour des sphères dures sans interaction et non interpénétrables. ϕ_p représente la fraction volumique critique à laquelle la viscosité diverge.

La figure 8 présente l'évolution de la viscosité relative (η/η_s) en fonction de la fraction volumique ϕ pour les sphères dures, les étoiles de polymère et les polymères linéaires. L'équation de Krieger et Dougherty décrit bien le comportement des sphères dures. Elle décrit également celui des sphères molles et celui des étoiles de polymère avec un grand nombre de bras mais devient de moins en moins adéquate quand le nombre de bras diminue. Lorsque le nombre de bras devient plus faible, les étoiles s'interpénètrent. Leur comportement se rapproche alors de plus en plus de celui des solutions de polymère linéaire.

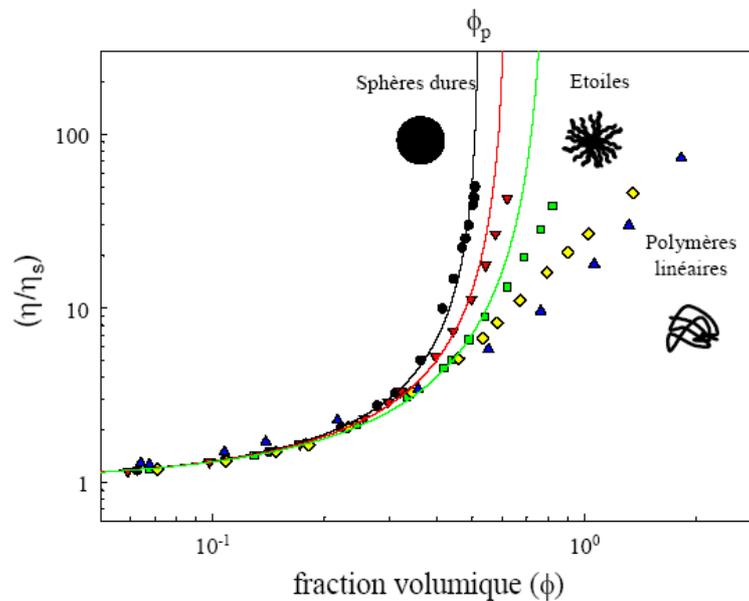


Figure 8 : Viscosité relative en fonction de la fraction volumique pour des sphères dures (poly(méthacrylate de méthyle) dans la décaline) (●) et des étoiles de polybutadiène avec des nombres de bras différents : $N_{ag} = 128$ (▼), $N_{ag} = 64$ (■) et $N_{ag} = 32$ (◆) et pour des chaînes linéaires de polybutadiène ($N_{ag} = 2$) (▲) (Vlassopoulos^[54]). Les lignes continues correspondent à l'équation de Krieger et Dougherty avec $\Phi_p = 0,52 ; 0,62$ et $0,8$ de gauche à droite^[49].

Il a été mis en évidence^[50] que des étoiles dynamiques de POE modifiés hydrophobiquement par un groupement alkyle avaient un comportement proche de celui des étoiles mortes.

Nicolai et al.^[31] ont étudié la dépendance de la viscosité en fonction de la température pour différentes concentrations de POE modifiés hydrophobiquement par un groupement alkyle (figure 9). Ils ont montré que la dépendance de la viscosité avec la température était identique quelle que soit la concentration pour une température supérieure à la température de transition. La divergence de la viscosité a lieu à une même viscosité critique $\eta = 0,2$ Pa.s.

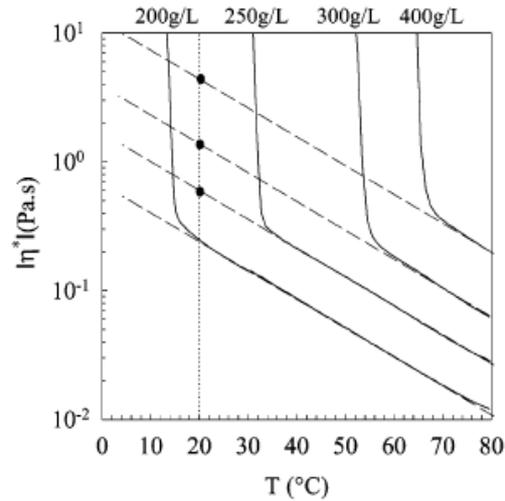


Figure 9 : Évolution de la viscosité en fonction de la température à différentes concentrations pour des POE modifiés hydrophobiquement par un groupement alkyle. Les lignes en pointillé décrivent la dépendance en température dans le régime liquide et ont la même pente. Les cercles indiquent la viscosité à 20°C obtenue par extrapolation des données à haute température^[31].

Cette divergence est la signature d'une transition liquide-solide, appelée transition de « jamming ». Les POE modifiés hydrophobiquement par un groupement alkyle sont solides à basse température et liquides à haute température^[31] (figure 10). La transition est due à l'augmentation des interactions de volume exclu entre les segments POE lorsque la température diminue.

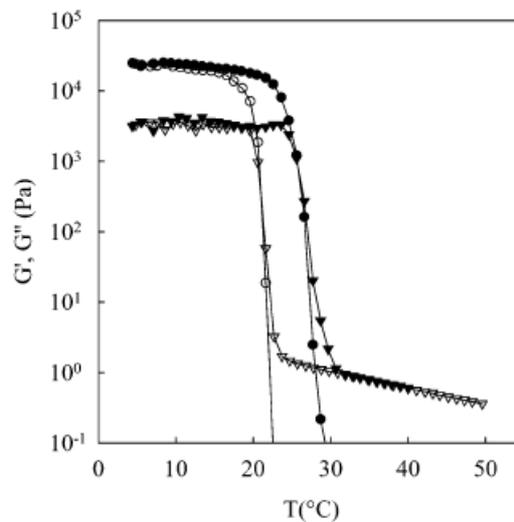


Figure 10 : Évolution des modules de conservation G' (\circ) et de perte G'' (∇) pendant le refroidissement (ouvert) et le chauffage (fermé) pour des suspensions d'étoiles dynamiques de POE à $C = 200 \text{ g.L}^{-1}$ ^[31].

La figure 10 montre un comportement solide à basse température où le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' . Lorsque la température augmente, les modules chutent et G'' devient supérieur à G' .

La transition liquide-solide est également influencée par la concentration. Plus elle est forte et plus la transition a lieu à haute température (figure 11^[31]). Plus le système est dense, plus les interactions répulsives sont importantes et plus l'énergie d'activation doit être grande.

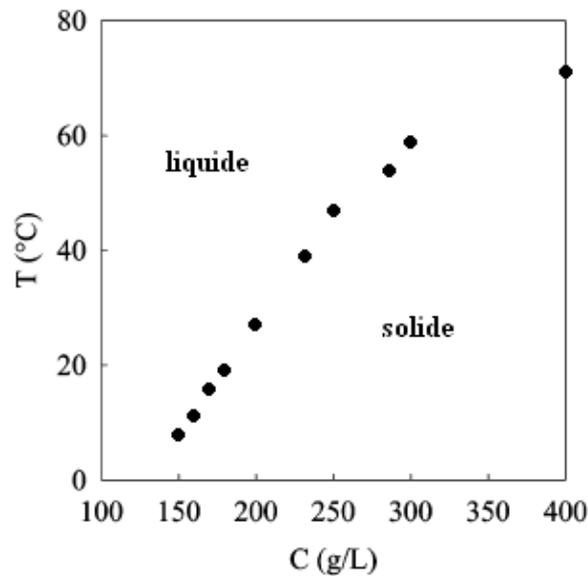


Figure 11: Diagramme d'état liquide-solide. Les cercles indiquent T_c en fonction de la concentration^[31].

Bien que les deux systèmes montrent une transition liquide-solide, celle-ci présente une grande différence. Dans le cas des étoiles dynamiques, la transition est discontinue. Il n'y a pas d'état stable intermédiaire : il n'est pas possible d'obtenir une viscosité supérieure à la viscosité critique au-delà de laquelle se produit la transition^[31].

Dans le cas des étoiles figées, la transition est continue. Le système est stable à toutes les températures. Loppinet et al.^[51] ont étudié la transition liquide-solide d'étoiles de poly(butadiène) avec 128 bras. La figure 12 présente l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la température. Dans ce cas, les étoiles présentent un comportement liquide à basse température et solide à haute température.

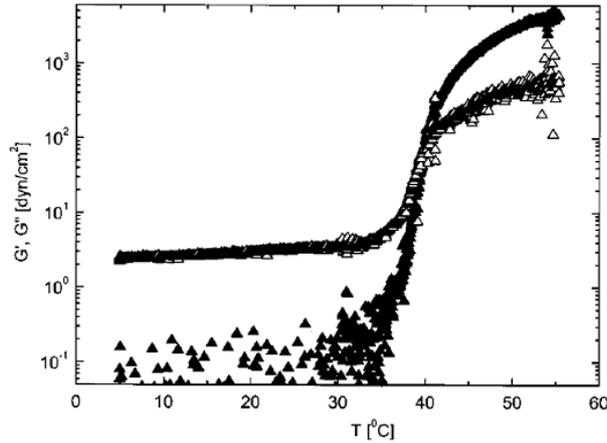


Figure 12 : Évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la température à 50 g.L^{-1} [51].

La grande différence avec les étoiles dynamiques est la possibilité de mesurer des modules stables à chaque température, même pendant la transition (figure 13).

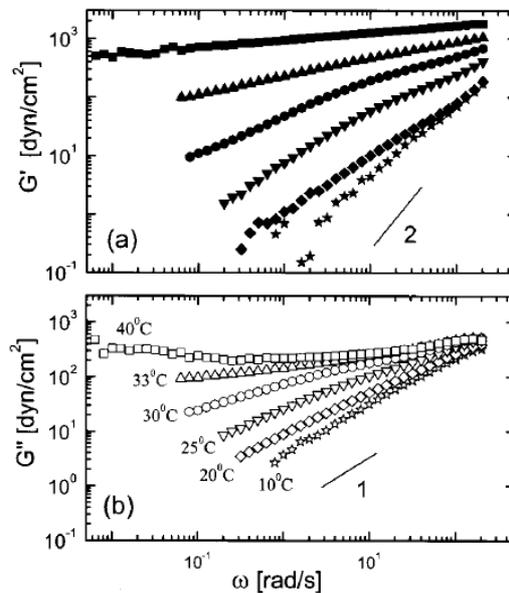


Figure 13 : Évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence pour des étoiles de poly(butadiène) à 128 bras, à une concentration de 50 g.L^{-1} [51].

Les étoiles dynamiques et figées présentent donc des similitudes (divergence de la viscosité avec la concentration, transition liquide-solide) mais aussi des différences (transition continue ou discontinue). Le nombre de bras a également un impact sur les propriétés rhéologiques. Il est possible de rendre le système plus ou moins mou en le faisant varier. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter le comportement des mélanges d'étoiles

dynamiques et figées, mais aussi l'influence de l'ajout de chaînes linéaires dans ces deux systèmes.

3. Les mélanges

Un des moyens de moduler les propriétés physico-chimiques des étoiles est de faire des mélanges. Cette dernière partie est consacrée aux systèmes mixtes. Il est possible de faire différents mélanges, soit en ajoutant des chaînes linéaires aux étoiles, soit en mélangeant des étoiles avec des nombres de bras différents.

3.1. Mélange étoile / chaîne linéaire

3.1.1. Étoile Dynamique / chaîne linéaire

Dans le cas des Pluronic^[51] et des POE modifiés hydrophobiquement^[52,53], il suffit d'un faible ajout de chaînes linéaires pour diminuer le module des gels d'étoile et leur température de transition jusqu'à leur fonte complète (figure 14). Cela ralentit considérablement la cinétique de cristallisation proche de T_c .

Renou et al.^[53] ont également étudié l'effet de la masse molaire des chaînes linéaires ajoutées. Si la masse molaire des chaînes linéaires est petite devant celle des bras de l'étoile, leur effet est faible. Par contre, si la masse molaire des chaînes linéaires est plus grande que celle des bras de l'étoile, leur effet est important. L'effet est amplifié lorsque la concentration et/ou la masse molaire des chaînes linéaires augmentent^[52].

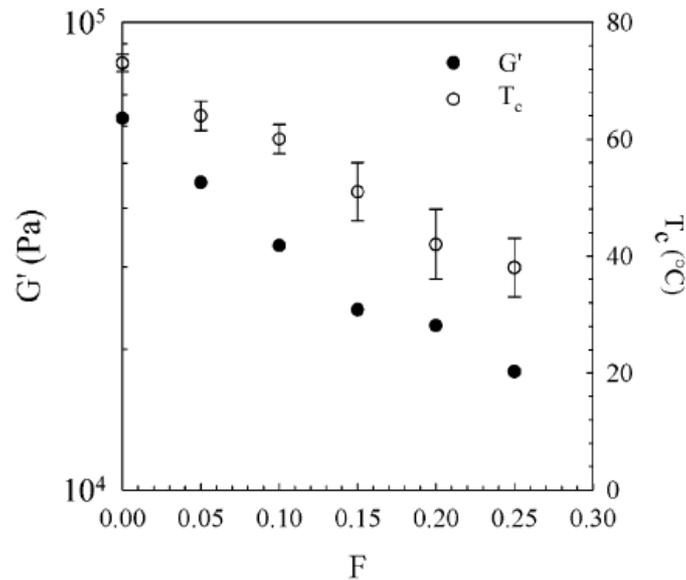


Figure 14 : Évolution du module de conservation G' et de la température de transition T_c en fonction de la quantité de chaînes linéaires ajoutées pour une concentration d'étoiles dynamiques constante $C = 368$ g/L. $F = 0$ pour un système d'étoiles pur. $F = 1$ pour un système de chaînes linéaires pur^[53].

3.1.2. Étoile gelée / chaîne linéaire

Comme pour les étoiles dynamiques, il a été montré que l'ajout de chaînes linéaires dans un système d'étoiles gelées conduisait à la fonte du solide vitreux^[54], causée par une diminution des interactions répulsives entre les étoiles, qui sont à l'origine de leur coincement. Vlassopoulos^[54] a étudié l'influence de la masse molaire et de la concentration des chaînes linéaires ajoutées à des étoiles de 1,2-poly(butadiène) à 263 bras (figure 15).

L'effet est le même que dans le cas des étoiles dynamiques : l'ajout de chaînes linéaires fait fondre le solide. L'effet est d'autant plus important que la concentration et/ou la masse molaire des chaînes linéaires ajoutées augmentent.

L'ajout de chaînes linéaires dans un système d'étoiles de polymère fait fondre le solide, même en faible quantité. Cela serait dû à la diminution des interactions répulsives qui sont à l'origine du coincement des étoiles.

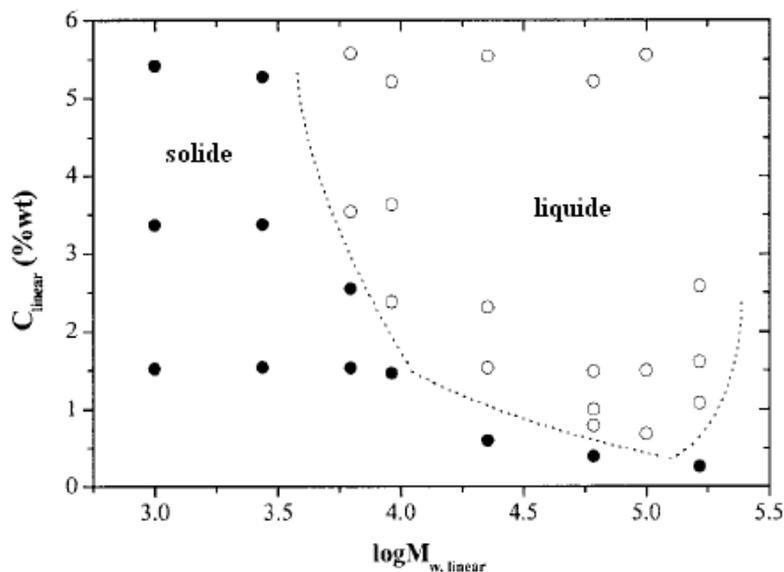


Figure 15 : Diagramme d'états pour des mélanges étoiles figées / chaînes linéaires en fonction de la concentration et de la masse molaire des chaînes linéaires^[54].

Une autre manière de moduler les propriétés de ces suspensions est de mélanger des étoiles entre elles, et fait l'objet du prochain paragraphe.

3.2. Mélange étoile / étoile

3.2.1. Étoile dynamique / étoile dynamique

Une des spécificités des étoiles dynamiques est leur capacité à échanger des bras. En mélangeant des étoiles dynamiques de différentes tailles, des étoiles mixtes devraient se former. Izuka et al.^[55] ont montré qu'un mélange $C_{12}E_8$ / $C_{12}E_{25}$ était fondu. Leur cristallisation a également été étudiée. Le $C_{12}E_8$ forme un réseau hexagonal alors que le $C_{12}E_{25}$ forme un réseau cubique centré. Le mélange forme un réseau du type de l'espèce majoritaire. Pour un mélange intermédiaire, le système passe par un état liquide.

Renou et al.^[56] ont également étudié l'influence de la longueur du bloc hydrophile. Ils ont trouvé les mêmes résultats qu'Izuka et al.^[55]. Pour une fraction intermédiaire d'un mélange $C_{18}E_{19}$ / $C_{18}E_{92}$, le système est liquide (figure 16). La température de transition diminue fortement si des petites étoiles sont ajoutées aux grandes, et inversement.

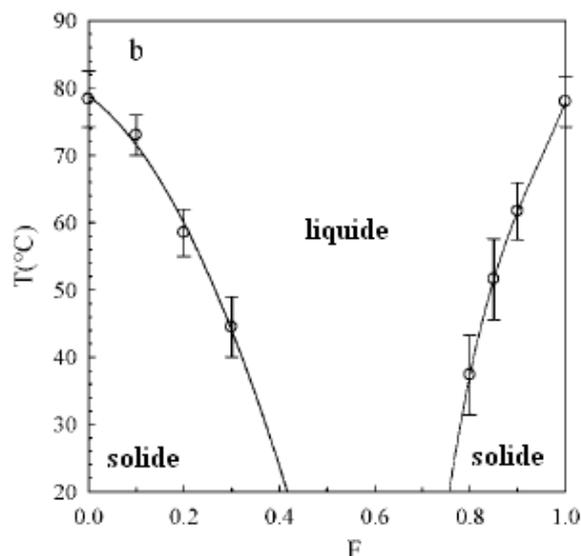


Figure 16 : Diagramme d'états pour un mélange $C_{18}E_{19} / C_{18}E_{92}$ et pour une concentration totale de 368 g.L^{-1} en fonction de F ($F = 0$ pour des grandes étoiles dynamiques pures)^[56].

À l'instar de l'influence de la taille du bloc hydrophile, la même équipe a étudié l'influence de la taille du bloc hydrophobe^[57]. Le mélange est constitué d'étoiles dynamiques POE- C_{12} et POE- C_{22} . Une co-micellisation se produit en deux étapes. Tout d'abord, les copolymères avec la plus faible CAC s'auto-associent. Ensuite, le second copolymère s'introduit au-delà de sa propre CAC.

3.2.2. Étoile gelée / étoile gelée

Plusieurs études ont montré que l'addition de petites étoiles à une suspension solide de grandes étoiles conduisait à la fonte du gel^[36,58,59]. Cet effet est d'autant plus important que la différence de taille entre les deux types d'étoiles est grande. Ceci est dû à la diminution des interactions répulsives entre les grandes étoiles, comme pour l'ajout de linéaires vu précédemment. Zaccarelli et al.^[59] ont montré qu'il existait deux situations selon les rapports de taille entre les deux étoiles : si les petites étoiles le sont suffisamment par rapport aux grandes, elles peuvent bouger entre les grandes étoiles ; si les étoiles ajoutées ont une taille proche de celle des grandes étoiles, elles s'entremêlent et participent ainsi à l'élasticité du solide. La polydispersité du système serait donc à l'origine de la fonte du système.

À notre connaissance, il n'existe aucun travail sur des mélanges d'étoiles dynamiques et d'étoiles figées.

4. Bilan

Nous avons vu que les étoiles dynamiques et les étoiles figées ont une structure très similaire. La principale différence est que ces dernières ne peuvent pas échanger de bras, contrairement aux étoiles dynamiques. Deux différences majeures de comportement ont été observées :

- Bien que la cristallisation des suspensions d'étoiles figées soit prédite, il y a peu de preuves expérimentales. Par contre, les suspensions d'étoiles dynamiques cristallisent facilement en plusieurs réseaux possibles.

- La transition liquide-solide des suspensions d'étoiles dynamiques est discontinue alors que celle des suspensions d'étoiles figées est continue.

Il s'avérerait donc que les différences de comportement entre suspensions d'étoiles dynamiques et figées soient principalement dues à la capacité ou non du système à échanger des bras.

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail, à l'influence de la dynamique d'échange des bras sur les propriétés des suspensions d'étoiles. Nous avons choisi de former des étoiles de polymère par auto-association de copolymères à blocs amphiphiles. Les étoiles ainsi formées sont dynamiques et peuvent être figées par réticulation des cœurs hydrophobes. Nous avons vu l'importance de la taille des blocs constituant le copolymère sur le comportement des étoiles. Afin de pouvoir la moduler à volonté, nous avons synthétisé nous mêmes les copolymères à blocs. Cette synthèse fait l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Pusey, P. N.; van Megen, W.; Bartlett, P.; Ackerson, B. J.; Rarity, J. G.; Underwood, S. M.; *Physical Review Letters*, **1989**, 63, 25.
- [2] Fontanille, M.; Gnanou, Y.; *Chimie et physico-chimie des polymères*, **2010**.
- [3] Riess, G.; Labbe, C.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 25, 401-435.
- [4] Hamley, I. W.; *The physics of block copolymers*, **1998**.
- [5] Hamley, I. W.; *Block copolymers in solution*, **2005**.
- [6] Zheng, Y.; Won, Y. Y.; Bates, F. S.; Davis, H. T., Scriver, L. E.; Talmon, Y.; *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 47.
- [7] Choucair, A.; Eisenberg, A.; *Eur. Phys. J. E*, **2003**, 10, 37-44.
- [8] Tian, M.; Quin, A.; Ramireddy, C. ; Webber, S. E.; Munk, P.; *Langmuir*, **1993**, 9, 1741-1748.
- [9] Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C.; *Soft Matter*, **2010**, 6, 3111-3118.
- [10] Halperin, A.; Alexander, S.; *Macromolecules*, **1989**, 22, 5.
- [11] Zana, R.; Marques, C.; Johner, A.; *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 123-126, 345-351.
- [12] Charbonneau, C.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T.; *Macromolecules*, **2011**, 44, 4487-4495.
- [13] Piogé, S.; Nesterenko, A.; Brotons, G.; Pascual, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; *Macromolecules*, **2011**, 44, 594-603.
- [14] Daoud, M.; Cotton, J. P.; *J. Physique*, **1982**, 43, 531-538.
- [15] Alexandridis, P.; Lindman, B.; *Amphiphilic block copolymers : self-assembly and applications*, **2000**.
- [16] Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 4262-4272.

- [17] Leibler, L.; Pincus, P. A.; *Macromolecules*, **1984**, 17, 2922-2924.
- [18] Semenov, A. N.; Joanny, J. F.; Khokhlov, A. R.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 1066-1075.
- [19] Zhou, Z.; Chu, B.; *Macromolecules*, **1988**, 21, 2548-2554.
- [20] Sommer, C.; Pedersen, J. S.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 1682-1685.
- [21] Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N.; *The Journal of Physical Chemistry*, **1974**, 78, 10.
- [22] Charbonneau, C.; de Souza Lima, M. M.; Chassenieux, C.; Colombani, O.; Nicolai, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3955-3964.
- [23] Witten, T. A.; Pincus, P. A.; Cates, M. E.; *Europhysics Letters*, **1986**, 2, 137-140.
- [24] Watzlawek, M.; Likos, C. N.; Löwen, H.; *Physical Review Letters*, **1999**, 82, 26.
- [25] Witten, T. A.; Pincus, P. A.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2509-2513.
- [26] Rissanou, A. N.; Yiannourakou, M.; Economou, I. G.; *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 044905.
- [27] Kapnistos, M.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Mortensen, K.; Fleischer, G.; Roovers, J.; *Physical Review Letters*, **2000**, 85, 19.
- [28] von Ferber, C.; Jusufi, A.; Watzlawek, M.; Likos, C. N.; Löwen, H.; *Physical Review E*, **2000**, 62, 5.
- [29] Ishizu, K.; Ono, T.; Uchida, S.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 192, 189-193.
- [30] Uchida, S.; Takeda, H.; Ishizu, K.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 213, 62-67.
- [31] Nicolai, T.; Lafèche, F.; Gibaud, A.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 8066-8071.
- [32] Lodge, T. P.; Bang, J.; *Physical Review Letters*, **2004**, 92, 14.
- [33] Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J.; Ryu, C. Y.; Lodge, T. P.; Gleeson, A. J.; Pedersen, J. S.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 1188-1196.
- [34] Hamley, I. W.; Daniel, C.; Mingvanish, W.; Mai, S. M.; Booth, C.; Messe, L.; Ryan, A. J.; *Langmuir*, **2000**, 16, 2508-2514.

- [35] Foffi, G.; Sciortino, F.; Tartaglia, P.; Zaccarelli, E.; Lo Verso, F.; Reatto, L.; Dawson, K. A.; Likos, C. N.; *Physical Review Letters*, **2003**, 90, 23.
- [36] Likos, C.; *Soft Matter*, **2006**, 2, 478-498.
- [37] Pople, J. A.; Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J.; Komanschek, B. U.; Gleeson, A. J.; Yu, G. E.; Booth, C.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 5721-5728.
- [38] McConnell, G. A.; Gast, A. P.; Huang, J. S.; Smith, S. D.; *Physical Review Letters*, **1993**, 71, 13.
- [39] McConnell, G. A.; Gast, A. P.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 435-444.
- [40] Mortensen, K.; Brown, W.; Nordén, B.; *Physical Review Letters*, **1992**, 68, 15.
- [41] Yamakazi, R.; Lizuka, K.; Hiraoka, K.; Nose T.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 439-447.
- [42] Stiakakis, E.; Wilk, A.; Kohlbrecher, J.; Vlassopoulos, D.; Petekidis, G.; *Physical Review E*, **2010**, 81, 020402(R).
- [43] Laurati, M.; Stellbrink, J.; Lund, R.; Willner, L.; Richter, D.; *Physical Review Letters*, **2005**, 94, 195504.
- [44] Sciortino, F.; Tartaglia, P.; *Advances in Physics*, **2005**, 54, 471-524
- [45] Erwin, B. M.; Cloitre, M.; Gauthier, M.; Vlassopoulos, D.; *Soft Matter*, **2010**, 6, 2825-2833.
- [46] Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Pakula, T.; Roovers, J.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **2001**, 13, R855-R876.
- [47] Macosko, C. W.; *Rheology : principles, measurements, and applications*, **1994**.
- [48] Krieger, I. M.; *Advances in Colloid and Interface Science*, **1972**, 3, 111-136.
- [49] Renou, F.; *Transition liquide-solide de micelles polymères en solutions denses*, **2008**.
- [50] Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 4952-4958.
- [51] Loppinet, B.; Stiakakis, E.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Roovers, J.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 8216-8223.
- [52] Yamakazi, R.; Numasawa, N.; Nose, T.; *Polymer*, **2004**, 45, 6227-6234.
- [53] Renou, F.; Benyahia, L.; Nicolai, T.; *Macromolecules*, **2007**, 40, 4626-4634.

- [54] Vlassopoulos, D.; *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*; **2004**, 42, 2931-2941.
- [55] Ilzuka, K.; Numasawa, N.; Hiraoka, K.; Yamakazi, R.; Nose, T.; *Journal of Polymer Science : Part B : polymer Physics*, **2005**, 43, 2474-2483.
- [56] Renou, F.; Benyahia, L.; Nicolai, T.; *Macromolecules*, **2008**, 41, 6523-6530.
- [57] Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L.; *Langmuir*, **2009**, 25, 515-521.
- [58] Stiakakis, E.; Erwin, B.M.; Vlassopoulos, D.; Cloitre, M.; Munam, A.; Gauthier, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *J. Phys. : Condens. Matter*, **2011**, 23, 234116.
- [59] Zaccarelli, E.; Mayer, C.; Asteriadi, A.; Likos, C. N.; Sciortino, F.; Roovers, J.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Tartaglia, P.; Löwen, H.; Vlassopoulos, D.; *Physical Review Letters*, **2005**, 95, 268301.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Matériels	35
1.1. Synthèse.....	35
1.1.1. Produits chimiques et solvants utilisés	35
1.1.2. Synthèse du Me ₆ -TREN	35
1.1.3. Synthèse du macroamorceur.....	36
1.1.4. Synthèse du copolymère dibloc POE- <i>b</i> -PAHE par ATRP.....	37
1.1.5. Synthèse du copolymère dibloc POE- <i>b</i> -PAHE par SET-LRP	37
1.1.6. Fonctionnalisation du bloc PAHE	38
1.1.7. Caractérisation	38
1.1.7.1. Résonance magnétique nucléaire.....	38
1.1.7.2. Chromatographie d'exclusion stérique	39
1.2. Photo-réticulation du copolymère POE- <i>b</i> -PAME	39
2. Méthodes	39
2.1. Diffusion de rayonnement	39
2.1.1. Principe	40
2.1.2. Diffusion de la lumière	42
2.1.2.1. Principe	42
2.1.2.1.1 Diffusion statique de la lumière.....	42
2.1.2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière.....	43
2.1.2.2. Appareil	44
2.1.2.3. Traitement des données de dynamique	45
2.1.2.4. Correction de l'intensité diffusée.....	46
2.1.3. Diffusion des rayons-X aux petits angles	47
2.1.3.1. Principe	47
2.1.3.2. Appareil	48
2.1.3.3. Traitement des données	49
2.2. Rhéologie	53
2.2.1. Ecoulement	53
2.2.2. Dynamique.....	54
2.2.3. Appareil	55

1. Matériels

1.1. Synthèse

1.1.1. Produits chimiques et solvants utilisés

L'acrylate de 2-hydroxyéthyle (AHE, Aldrich, 96%) et le chlorure de méthacryloyle (Aldrich, 97%) ont été distillés sous pression réduite et stockés à -18°C après purification. Le tris-[2-(diméthylamino)éthyle]amine ($\text{Me}_6\text{-TREN}$) est synthétisé selon le protocole rapporté ci-après. Les fils de Cu(0) sont activés 10 minutes dans l'acide sulfurique, rincés à l'eau distillée et utilisés rapidement après activation.

Les produits suivants sont commerciaux et ont été utilisés sans purification préalable : l' ω -hydroxy- α -méthoxypoly(oxyde d'éthylène) ($M_{w, \text{théo}} = 5300 \text{ g.mol}^{-1}$), le bromure de 2-bromoisobutyryle (Acros, 98%), la triéthylamine (Aldrich, TEA, 99,5%), la 4-(diméthylamino)pyridine (Acros, DMAP, 99%), le bromure de cuivre (I) et (II) (Aldrich, 99,99%), le 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (Aldrich, DMPA, 99%), la N,N,N',N'',N'''-pentaméthyl-diéthylenetriamine (Aldrich, PMDETA, 99%), le bromoisobutyrate d'éthyle (EBIB) (Aldrich, 98%), la tris(2-aminoéthyl)amine (Aldrich, TREN, 96%).

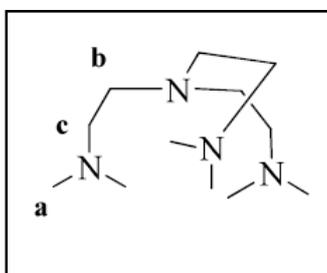
Le toluène (Fischer Scientific, 99%), l'éther diéthylique (Fischer Scientific, 99%), le diméthylsulfoxyde (ACS, Fluka), le dichlorométhane (Fischer Scientific, 99%) et les solvants deutérés sont des produits commerciaux utilisés sans purification particulière.

Les membranes de dialyse Spectra/Por ont un diamètre de 34 mm et un cut-off de 3500 g.mol^{-1} .

1.1.2. Synthèse du tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine ou Me_6TREN

Le $\text{Me}_6\text{-TREN}$ est synthétisé selon la procédure décrite par Queffelec et al. (Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 8629-8639).

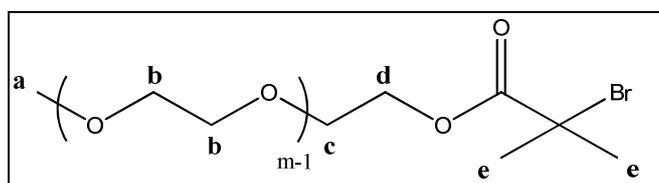
Dans un ballon de 250 mL muni d'une ampoule à addition et d'un agitateur magnétique, le formaldéhyde (30 g) et l'acide formique (30 g) sont mélangés. Le tris(2-aminoéthyl)amine (Tren ; 5 g ; 0,034 mmol) en solution dans l'eau (7 g) est introduit dans l'ampoule à addition et est ajouté goutte à goutte tout en maintenant une température de solution à 0°C à l'aide d'un bain eau/glace. La solution est chauffée sous reflux à 95°C pendant une nuit. Après refroidissement à température ambiante, le pH de la solution est amené à 14 par addition de 100 mL de soude à 0,1 M. Ensuite, l'amine est extraite à l'éther diéthylique puis la phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée. Le produit obtenu est distillé sous pression réduite pour donner une huile incolore (rendement = 60%). Le Me₆-TREN va être utilisé comme ligand dans l'étape de copolymérisation.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 2,15 (d, 18H, H-a) ; 2,35 (t, 6H, H-b) ; 2,55 (t, 6H, H-c).

1.1.3. Synthèse du macroamorceur

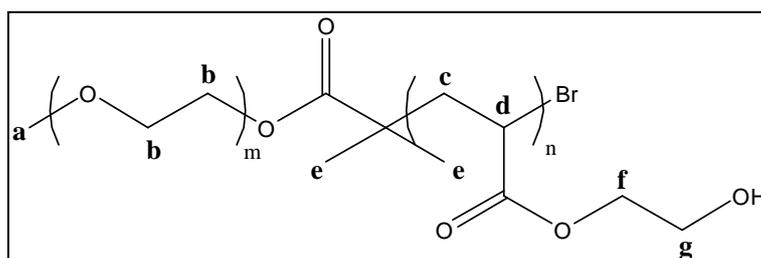
50 g (10 mmol) d' ω -hydroxy- α -méthoxypoly(oxyde d'éthylène) sont dissous dans 550 mL de toluène. La TEA (3,04 g ; 30 mmol) et la DMAP (0,06 g ; 0,5 mmol) sont ajoutées. La solution est dégazée sous argon pendant 15 minutes. Le bromure de 2-bromoisobutyryle (6,89 g ; 30 mmol) dilué dans 50 mL de toluène est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel sous agitation. La réaction se déroule à 35°C pendant 5h. La solution est filtrée afin d'éliminer le sel de triéthylammonium. Le filtrat est ensuite concentré sous pression réduite. Le polymère obtenu est dissout dans l'eau pour être dialysé (MWCO = 3500g.mol⁻¹) puis lyophilisé.



1.1.4. Synthèse du copolymère dibloc POE-*b*-PAHE par ATRP

20 g (4 mmol) de POE-Br, 0,14 g (1 mmol) de CuBr et 0,033 g (0,15 mmol) de CuBr₂ sont introduits dans un ballon noté A et mis sous vide. En parallèle, dans un ballon noté B sont introduits 16,26 g (0,14 mol) de AHE dissous dans 60 g de toluène. Enfin, 0,19 g (1,1mmol) de PMDETA sont dissous dans 3 g de toluène et introduits dans un ballon noté C. Le ballon B est dégazé sous argon pendant 45 minutes. La solution du ballon B est transférée dans le ballon A à l'aide d'une canule. La solution est remise sous argon et placée sous agitation dans un bain thermostaté à 50°C. Le ballon C est dégazé sous argon pendant 30 minutes. La solution du ballon C est ensuite introduite dans le milieu réactionnel (t = 0). Des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers de manière à suivre la cinétique de polymérisation par spectroscopie RMN ¹H. Le polymère obtenu est ensuite précipité dans l'éther, filtré puis séché sous vide pendant plusieurs heures.

[AHE]₀ / [POE-Br]₀ / [PMDETA]₀ / [CuBr]₀ / [CuBr₂]₀ : 35 / 1 / 0.275 / 0.25 / 0.0375.



1.1.5. Synthèse du copolymère dibloc POE-*b*-PAHE par SET-LRP

1,54 g de AHE (0,013 mol) et 0,021 g de CuBr₂ (0,095 mmol) sont introduits dans un ballon. En parallèle, 10 g POE-Br (1,90 mmol) sont dissous dans 19 mL de DMSO par chauffage. La solution est ensuite introduite dans le ballon. Enfin, le cuivre métallique coupé en morceaux (8 morceaux de 1 cm, diamètre = 1,3 mm) et préalablement activé est ajouté. La solution est dégazée sous argon pendant 15 minutes. Pendant ce temps, une solution de 0,088 g (0,38 mmol) de Me₆-TREN est dissoute dans 1 mL de DMSO et est également dégazée. Cette solution est ensuite ajoutée dans le milieu réactionnel (t = 0). La réaction dure 24h sous agitation forte (750 rpm). La cinétique est suivie par spectroscopie RMN ¹H dans le DMSO-d₆. À la fin de la réaction, le milieu réactionnel est dilué avec un peu de dichlorométhane,

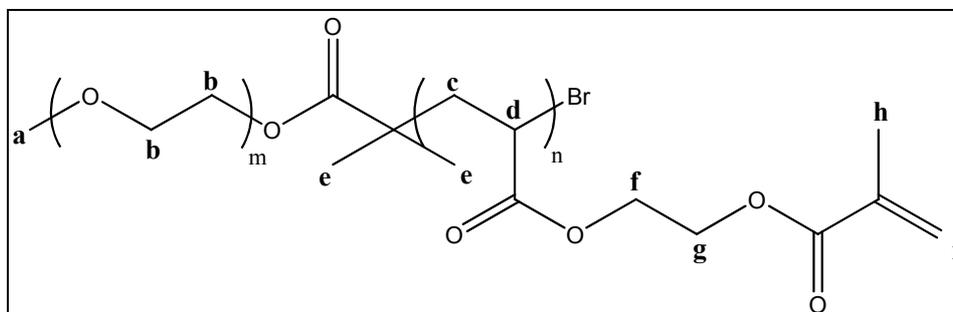
puis précipité dans l'éther diéthylique. Enfin, le polymère est récupéré par filtration puis séché sous vide.

[AHE]₀ / [POE-Br]₀ / [Me₆-TREN]₀ / [CuBr₂]₀ : 7 / 1 / 0,2 / 0,05 dans le DMSO à 35°C.

1.1.6. Fonctionnalisation du bloc PAHE

5 g (0,73 mmol) de copolymère POE-*b*-PAHE, 0,11 g (0,87 mmol) de DMAP et 2,92g (0,029 mol) de TEA sont dissous dans 40 mL de toluène à 35°C. La solution est dégazée pendant 30 minutes. 2,74 g (0,026 mol) de chlorure de méthacryloyle sont dissous dans 20mL de toluène, et additionnés goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous agitation. Le milieu est agité pendant 1h à 35°C. La solution est ensuite filtrée puis concentrée. Le polymère est précipité dans l'éther diéthylique, récupéré par filtration et séché sous vide.

[POE-PAHE]₀ / [chlorure de méthacryloyle]₀ / [TEA]₀ / [DMAP]₀ : 1 / 3 / 3,3 / 0,1 dans le toluène à 35°C.



1.1.7. Caractérisation

1.1.7.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ¹H ont été enregistrés sur un appareil Brüker Avance 400 MHz. La sonde utilisée est la BBFO⁺ 400 SB 5mm. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) par rapport au singulet du tétraméthylsilane (TMS), utilisé comme référence interne. Le logiciel MestReC est utilisé pour le traitement des données.

1.1.7.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Les expériences de SEC sur des copolymères à base de POE ont été réalisées dans l'eau, à température ambiante avec une colonne Tosho TSK-gel G5000 PW (60cm x 0,75cm), une pré-colonne Dupont Zorbax Bio Series GF 450 (25cm x 0,94cm), et un détecteur SHODEX RI 71. Les polymères ont été élués avec une solution de NaNO₃ à 0,1 M à un débit de 1 mL.min⁻¹, et 200 ppm de NaN₃ ont été ajoutées pour éviter la présence de bactéries. Le volume injecté est de 100 µL. L'indice de réfraction dn/dC du copolymère à bloc dans l'eau est de 0,13 mL.g⁻¹.

1.2. Photo-réticulation du copolymère POE-*b*-PAME

5 µL d'une solution de photo-amorceur (DMPA) dissous dans le THF sont déposés dans un flacon puis le THF est évaporé afin d'obtenir un film de photo-amorceur. Une solution aqueuse de copolymère POE-*b*-PAME à 100 g.L⁻¹ est ajoutée. La solution est agitée pendant 12h puis dégazée. La solution est ensuite irradiée pendant 60sec avec une lampe UV (Dymax Bluewave200, λ_{µW} = 365 nm) avec une intensité de 220 mW/cm².

2. Méthodes

2.1. Diffusion de rayonnement

Les techniques de diffusion permettent de déterminer les paramètres d'un échantillon du point de vue statique, tels que la masse molaire, le nombre d'agrégation dans le cas de systèmes auto-associatifs, le rayon hydrodynamique, les interactions mais également du point de vue dynamique où des informations telles que la mobilité des particules et les interactions sont accessibles.

2.1.1. Principe

Trois techniques principales de diffusion se distinguent selon le rayonnement incident : la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons-X et la diffusion des neutrons. Les rayonnements électromagnétiques (lumière et rayons-X) sont diffusés par les électrons présents dans le matériau alors que les neutrons sont diffusés par les différents atomes constituant l'échantillon. Ces techniques se différencient par la longueur d'onde λ_0 du faisceau incident :

- diffusion de la lumière : $4000 \text{ \AA} < \lambda_0 < 7000 \text{ \AA}$,
- diffusion des neutrons : $1 \text{ \AA} < \lambda_0 < 20 \text{ \AA}$,
- diffusion des rayons-X : $0,2 \text{ \AA} < \lambda_0 < 2 \text{ \AA}$.

Une onde transversale plane monochromatique traverse l'échantillon. Les particules présentes dans cet échantillon diffusent une partie de cette onde. L'amplitude de la radiation diffusée dépend du pouvoir diffusant de la particule et de la distance du détecteur. On mesure l'intensité totale diffusée par toutes les particules dans un volume V situé à une distance R du détecteur (figure 1).

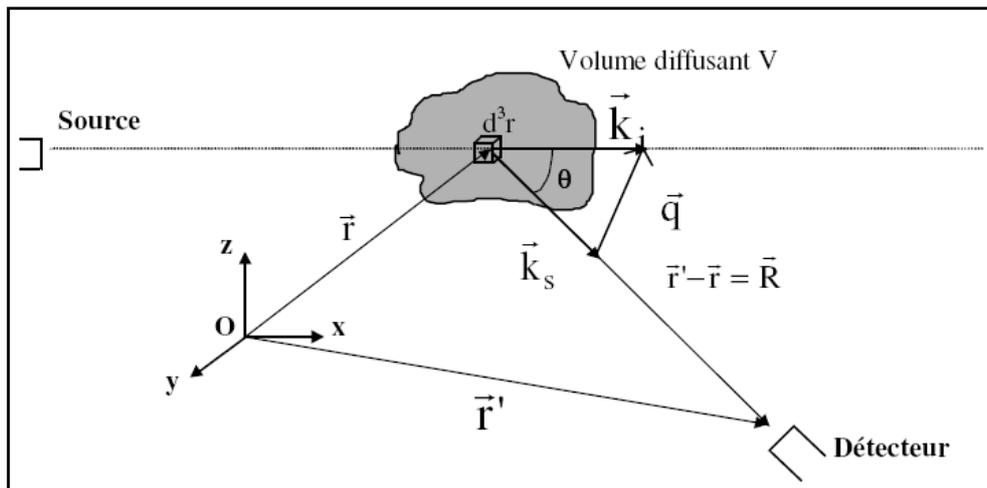


Figure 1 : Schéma de la technique de diffusion du rayonnement.

À chaque angle d'observation (θ) (angle entre le vecteur d'onde du rayonnement incident et le vecteur d'onde de la lumière diffusée) est associé un vecteur de diffusion q défini par l'équation 1 :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Équation 1}$$

où n est l'indice de réfraction du milieu diffusant et λ_0 la longueur d'onde du rayonnement incident dans le vide.

L'échelle de q accessible est différente selon la technique de diffusion utilisée. L'inverse du vecteur d'onde, q^{-1} (en m), représente l'échelle d'observation. Ainsi, plus l'angle d'observation est grand, plus le vecteur d'onde est grand et plus l'échelle d'observation est petite.

Concrètement, la diffusion de lumière sonde les objets à des échelles plus importantes ($10^{-5} < q \text{ (nm}^{-1}\text{)} < 10^{-2}$), les rayons-X et les neutrons permettant des analyses plus locales ($10^{-1} < q \text{ (nm}^{-1}\text{)} < 1$).

Le contraste est un paramètre essentiel à prendre en compte lors d'expériences de diffusion du rayonnement. En effet, le contraste en diffusion va permettre de différencier l'intensité diffusée par l'échantillon de celle diffusée par l'environnement. Le contraste trouve des origines différentes selon les techniques de diffusion :

- une différence d'indice de réfraction pour la diffusion de la lumière.
- une différence de densité électronique pour la diffusion des rayons-X.
- une différence de longueur de diffusion pour la diffusion des neutrons.

Dans notre étude, seules les techniques de diffusion de la lumière et des rayons-X ont été utilisées.

2.1.2. Diffusion de la lumière

2.1.2.1. Principe

2.1.2.1.1 Diffusion statique de la lumière

En diffusion statique de la lumière (SLS), on s'intéresse à la moyenne de l'intensité diffusée (I_θ) au cours du temps, en fonction de l'angle d'observation θ . 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, le toluène est utilisé comme référence ($I_{\theta\text{-tol}}$). On obtient de cette manière l'expression suivante du rapport de Rayleigh de la solution (R_θ), sans oublier de tenir compte de la variation des volumes d'observation due à la différence d'indice de réfraction (n) entre le solvant et la référence (équation 2).

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

où $R_{\theta\text{-tol}}$ vaut $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, $n_{\text{tol}} = 1,496$ et $n_s = 1,333$ pour l'eau.

Pour des faibles concentrations, le rapport de Rayleigh est proportionnel à la concentration du soluté (C), une constante d'appareillage (K), la masse molaire moyenne en masse du soluté (M_w) et au facteur de structure $S(q)$ (équation 3).

$$R_\theta = K \cdot C \cdot M_w \cdot S(q) \quad \text{Équation 3}$$

La constante K est égale à (équation 4) :

$$K = \frac{4\pi^2 n_s^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{\lambda_0^4 N a} \quad \text{Équation 4}$$

avec $\left(\frac{dn}{dc} \right)$ l'incrément de l'indice de réfraction du polymère (0,13 pour notre polymère) et Na le nombre d'Avogadro.

$S(q)$ est une combinaison des facteurs de structures intramoléculaires des molécules considérées. $S(q)$ est fonction de la forme des particules et de leurs interactions, et tend vers 1

lorsque q et C tendent vers 0. Dans la limite où $q \cdot R_g < 1$ et $C \rightarrow 0$, on écrit que (équation 5) :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right) \quad \text{Équation 5}$$

où R_g est le rayon de giration moyen en z et A_2 le second coefficient du Viriel.

2.1.2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière

En diffusion dynamique de la lumière (DLS), on s'intéresse aux fluctuations d'intensité qui permettent notamment de déterminer le rayon hydrodynamique des particules. Expérimentalement, on détermine la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée mesurée à un angle donné, $g_2(t)$, qui correspond au produit de l'intensité à un instant t par l'intensité à un instant $t + \Delta t$, moyennée sur une longue période (équation 6) :

$$g_2(t) = \langle I(0) \cdot I(t) \rangle \quad \text{Équation 6}$$

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 (équation 7) :

$$g_2(t) = 1 + a \cdot [g_1(t)]^2 \quad \text{Équation 7}$$

où a est une constante entre 0 et 1 selon les caractéristiques de l'appareil utilisé.

Pour une solution binaire, plusieurs types de fluctuations peuvent induire une variation du champ électrique :

- les fluctuations de densité, généralement trop rapides pour être détectées directement par un corrélateur de photons.
- les fluctuations de concentration, généralement découplées des fluctuations de densité.

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 (équation 8) :

$$g_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{avec : } \frac{1}{\tau} = D_m q^2 \quad \text{Équation 8}$$

Lorsque $q \rightarrow 0$ et en milieu fortement dilué, le coefficient de diffusion mutuelle (D_m) représente le coefficient d'autodiffusion des particules, et s'écrit (relation de Stokes-Einstein, équation 9) :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta_s \cdot R_h} \quad \text{Équation 9}$$

avec η_s la viscosité du solvant, T la température et R_h le rayon hydrodynamique de la particule. R_h correspond au rayon d'une sphère dure dont le coefficient de diffusion est égal à celui des particules étudiées. Lorsque la concentration augmente, D_m s'exprime également comme un développement du Viriel (équation 10) :

$$D_m = D_0 \cdot (1 + k_D \cdot C + \dots) \quad \text{Équation 10}$$

où k_D est fonction de A_2 .

Enfin, lorsque les particules sont polydisperses ou s'il existe plusieurs populations de particule, les fonctions d'auto-corrélation du champ électrique sont décrites par une distribution des temps de relaxation (équation 11) :

$$g_1(t) = \int A(\tau) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad \text{Équation 11}$$

$A(\tau)$ 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.

2.1.2.2. Appareil

Les mesures de diffusion de la lumière sont effectuées sur un système ALV couplé à un laser ion-argon Physics M2016 polarisé verticalement. La longueur d'onde utilisée est $\lambda_0 =$

532 nm. Les échantillons ont été thermostatés à 20°C dans un bain de liquide 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 90 à 140.

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 ($g_1(t)$).

2.1.2.3. Traitement des données de dynamique

$g_1(t)$ peut s'écrire sous la forme d'une somme pondérée d'exponentielles décroissantes, en tenant compte de la contribution de chacune des espèces en présence. Le traitement des données consiste à extraire de g_1 ou g_2 une distribution des temps de relaxation. Deux routines d'ajustement sont principalement utilisées : REPES et GEX. Ces deux ajustements permettent d'accéder à la fois à l'amplitude de diffusion et aux temps de relaxation de chaque particule. REPES effectue la transformée de Laplace inverse sur la fonction $g_2(t)$ (équation 12) :

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int A(\tau) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \right]^2 \quad \text{Équation 12}$$

Le principe de REPES consiste à ajuster g_1 ou g_2 avec une somme d'exponentielles avec des temps de relaxation (τ) répartis régulièrement sur une échelle logarithmique. Les amplitudes relatives $A(t)$ de chaque exponentielle sont obtenues par la méthode des moindres carrés. Cette routine est très puissante mais souvent la distribution obtenue possède de nombreux pics discrets qui ne représentent pas nécessairement la distribution des particules en solution. À l'aide d'une fonction de lissage, il est cependant possible de diminuer le nombre de pics pour retrouver une distribution plus cohérente.

Le programme GEX (General EXponential) permet d'ajuster des distributions larges des temps de relaxation que le programme REPES a tendance à couper arbitrairement en plusieurs pics. L'expression de la distribution est la suivante (équation 13) :

$$A(\tau_{GEX}) = K1. \tau^{p-1}. \tau_a^{-p}. \exp(-(\tau/\tau_a)^s) \quad \text{Équation 13}$$

où K1 est une constante de normalisation, 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 le cas de systèmes composés de deux populations, $g_1(t)$ est analysé comme étant la somme d'une distribution symétrique log-normal (GAUSS) pour le mode rapide et d'une distribution exponentielle généralisée (GEX) pour le mode lent. La distribution symétrique log-normal est gaussienne en échelle logarithmique et s'écrit selon l'équation suivante (équation 14) :

$$A(\tau_{GAUSS}) = K2. \exp(-\ln^2(\tau/\tau_0)/\beta^2) \quad \text{Équation 14}$$

où K2 est une constante de normalisation et β détermine la largeur de la distribution.

2.1.2.4. Correction de l'intensité diffusée

L'intensité mesurée est proportionnelle à la masse des particules diffusantes et correspond à l'intensité diffusée par toutes les populations présentes en solution. En solution aqueuse, les copolymères diblocs amphiphiles ont tendance à former des agrégats qui altèrent les données. En diffusion dynamique de la lumière, les fonctions d'auto-corrélation montrent souvent deux modes de relaxation : le mode rapide qui correspond à la diffusion des étoiles, et le mode lent dû à des impuretés résiduelles après filtration. De plus, lorsque le système est plus concentré, la viscosité de la solution est telle que la filtration devient difficile voire impossible. L'intensité diffusée est alors la somme de l'intensité diffusée par les étoiles et de celle diffusée par les agrégats. Grâce à la diffusion dynamique de la lumière, il est possible de soustraire la contribution de ces agrégats à l'intensité diffusée, car les deux distributions des temps de relaxation sont bien séparées. En déterminant l'amplitude relative de chaque population à partir des fonctions de corrélation, il est possible de déduire 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 ($A_{\text{population}}$) :

$$I_{\text{population}} = A_{\text{population}} \cdot (I_{\theta} - I_s)$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les suspensions concentrées d'étoiles se coincent, ce qui engendre une augmentation de la viscosité, voire une solidification du système. La moyenne temporelle des fluctuations de concentration n'est plus égale à la moyenne spatiale. Pour remédier à ce problème, il faut faire tourner lentement l'échantillon afin de retrouver une moyenne spatiale. Il en résulte une relaxation artificielle dont le temps dépend de la vitesse de rotation de l'échantillon.

2.1.3. Diffusion des rayons-X aux petits angles

2.1.3.1. Principe

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Une expérience de diffusion des rayons-X aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de rayons-X sur un échantillon, de longueur d'onde λ et de faible divergence angulaire. Lorsqu'il est irradié, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions (figure 2). Les ondes issues des différents atomes interfèrent, faisant apparaître sur une image numérique des tâches caractéristiques de la structure du cristal.

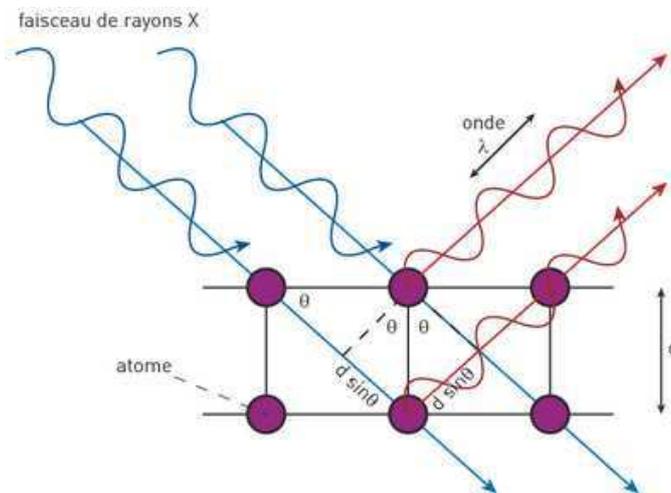


Figure 2 : Principe d'une expérience de diffusion des rayons-X aux petits angles.

L'intensité diffusée est mesurée en fonction du vecteur d'onde q (équation 15) :

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Équation 15}$$

où n représente l'indice de réfraction du matériau et est pratiquement égal à 1. L'intensité diffusée (I_{tot}) enregistrée par le détecteur correspond à l'intensité diffusée par les nuages électroniques des atomes des particules (I_{par}) et l'intensité diffusée par le capillaire et le solvant (I_{cell}) (équation 16) :

$$I_{tot} = I_{par} + I_{cell} \quad \text{Équation 16}$$

L'intensité diffusée par une solution d'étoiles peut être décrite en fonction du vecteur de diffusion q (équation 17) :

$$I_{tot} = I(q) = A.C.S(q) \quad \text{Équation 17}$$

En milieu dilué, $S(q)$ est égale au facteur de forme de la particule diffusante. A est une constante qui dépend du contraste, de la masse du soluté et de l'appareil. Nous nous sommes uniquement intéressés à l'interprétation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde afin de déterminer le type de réseau formé.

2.1.3.2. Appareil

Les mesures de SAXS ont été réalisées sur un montage équipé d'une anode tournante au cuivre Rigaku-Ultra X-18 opérant à 40 kV et 50 mA. Le faisceau X est défini par une optique super miroir confocale puis par une collimation de 1,5 m comportant trois diaphragmes d'ouverture. Le faisceau de l'échantillon mesure 350 microns de diamètre et contient $2 \cdot 10^7$ photons / seconde avec une divergence angulaire inférieure à $\frac{1}{2}$ milliradian. Les intensités diffusées sont collectées sur un détecteur à gaz 2D de type « Gabriel » de 12 cm² et 1024×1024 pixels. La distance entre l'échantillon et le détecteur est ajustée pour couvrir la gamme de vecteurs de diffusion allant de $q = 0,01$ à $0,15 \text{ \AA}^{-1}$. Tout le chemin du faisceau est sous vide (10^{-5} bars) et une diode X intégrée dans le piège central du faisceau direct de 2 mm de diamètre permet de mesurer les transmissions au centre du détecteur à gaz. La calibration angulaire pour chaque configuration est faite avec un échantillon standard de bécéate d'argent et l'intensité en échelle absolue s'obtient en utilisant la mesure d'un capillaire d'eau dont l'intensité est connue. Les courbes de diffusion ($I(q)$) sont corrigées en tenant compte de la transmission de l'échantillon, de l'épaisseur traversée, du bruit mesuré et de l'efficacité du détecteur suivant les procédures standards de traitement des données en SAXS. Les solutions

aqueuses sont introduites dans des capillaires scellés de 1,5 mm de diamètre et avec des parois d'environ 10 µm en borosilicate (marque Hilgenberg GmbH, Allemagne).

2.1.3.3. Traitement des données

Selon l'angle de l'échantillon (θ) par rapport aux rayons-X, les rayons diffractés ont des positions différentes, et permettent ainsi la détermination des distances entre les plans et leur orientation (figure 3).

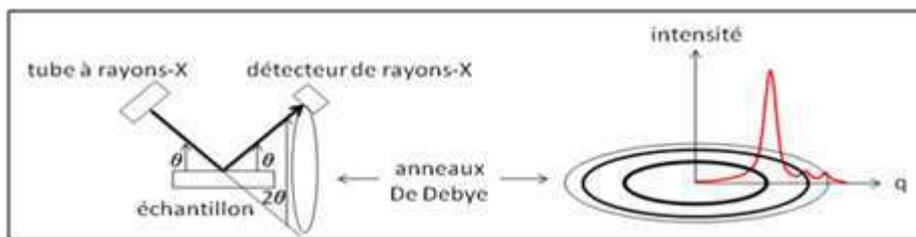


Figure 3 : Représentation schématique du passage de la mesure aux résultats obtenus en SAXS.

Chaque pic correspond à une famille de plan. La position relative de chaque pic (q) permet de calculer la distance entre chaque plan de la même famille (paramètre de maille a) :

$$a = \sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{q} \quad \text{Équation 18}$$

La position des pics les uns par rapport aux autres permet de déterminer la nature du réseau cristallin. Le facteur de structure d'un cristal, S_{hkl} , est la résultante de j ondes diffusées par les j atomes d'une maille dans la direction de la réflexion hkl . Pour un atome j , le facteur de diffusion atomique f_j dépend du numéro atomique Z (nombre d'électrons) et de l'angle d'incidence (θ). C'est la transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome.

Le facteur de structure peut s'écrire sous forme d'exponentielle complexe (équation 19) :

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + hy_j + lz_j)) \quad \text{Équation 19}$$

où x_j , y_j , et z_j représentent les coordonnées de chaque atome.

On remarque souvent l'absence de certaines réflexions causées par des amplitudes très faibles ou nulles. Une absence sera systématique si les indices des réflexions concernées vérifient certaines règles de parité. Ceci indique la présence de translations élémentaires ou d'éléments de symétrie translatoire. Toutes les règles d'absence systématique peuvent être déduites par l'intermédiaire de l'équation du facteur de structure : il s'annulera à chaque fois qu'il y aura une absence systématique.

Dans le cas d'un réseau cubique centré (BCC), à chaque atome de coordonnées x_j, y_j, z_j correspond un atome identique de coordonnées $x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j + 1/2$. Le facteur de structure peut alors s'écrire de la manière suivante (équation 20) :

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + \exp 2\pi i \left[h \left(x_j + \frac{1}{2} \right) + k \left(y_j + \frac{1}{2} \right) + l \left(z_j + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}$$

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + [\exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] [\exp i\pi (h + k + l)] \right\}$$

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) [1 + \exp i\pi (h + k + l)] \right\} \quad \text{Équation 20}$$

S_{hkl} s'annule quand : $\exp i\pi (h + k + l) = -1$ soit $h + k + l = 2n + 1$

Il y a une absence systématique quand la somme $h + k + l$ est impaire. La condition d'existence d'une réflexion pour la famille de plans (hkl) est :

$$h + k + l = 2n \quad \text{avec } n \text{ entier}$$

Pour que le mode de réseau soit BCC avec une maille a , il faut que les positions des pics de Bragg ($q = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$) respectent cette condition. La position du premier pic correspond à $q = a\sqrt{2}$, plan (110), le deuxième à $q = a\sqrt{4}$, plan (200), le troisième à $q = a\sqrt{6}$, plan (211)...(figure 4).

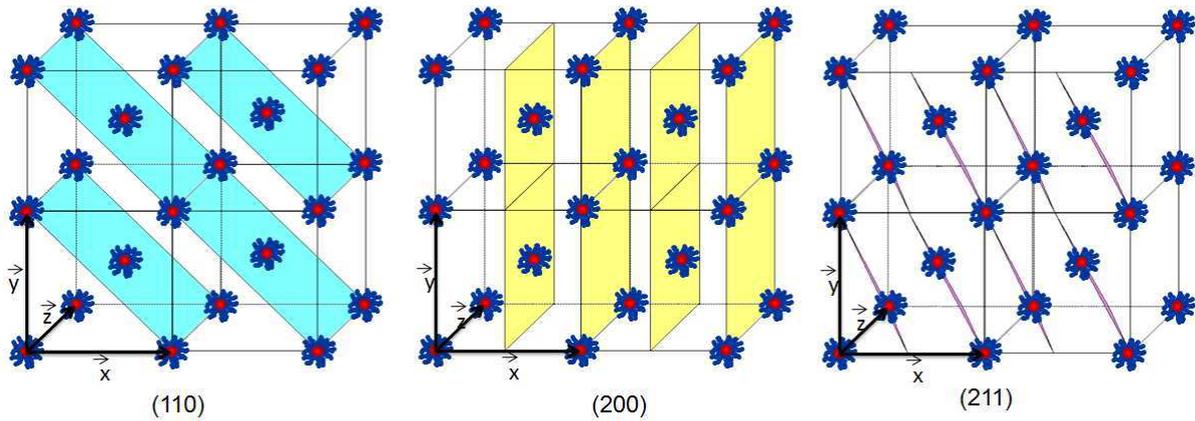


Figure 4 : Représentation des plans dans un réseau cubique centré.

Dans le cas d'un réseau cubique faces centrées (FCC), à chaque atome de coordonnées x_j, y_j, z_j correspond un atome identique de coordonnées $x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j$ (et toutes les autres combinaisons possibles). Le facteur de structure peut alors s'écrire de la manière suivante (équation 21) :

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + \exp 2\pi i \left[h \left(x_j + \frac{1}{2} \right) + k \left(y_j + \frac{1}{2} \right) + lz_j \right] \right\}$$

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) + [\exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] [\exp \pi i (h + k)] \right\}$$

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \left\{ \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) [1 + \exp \pi i (h + k)] \right\} \quad \text{Équation 21}$$

S_{hkl} s'annule quand : $\exp \pi i (h + k) = -1$ soit $h + k = 2n + 1$

Il y a une absence systématique quand la somme $h + k$ (ou équivalent) est impaire. La condition d'existence d'une réflexion pour la famille de plans (hkl) est :

$$h + k = 2n \quad \text{et} \quad h + l = 2n \quad \text{et} \quad k + l = 2n$$

Pour que le mode de réseau soit FCC, il faut que les positions des pics de Bragg ($q = a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$) respectent cette condition. La position du premier pic correspond à $q = a\sqrt{3}$, plan (111), le deuxième à $q = a\sqrt{4}$, plan (200), le troisième à $q = a\sqrt{8}$, plan (220)... (figure 5).

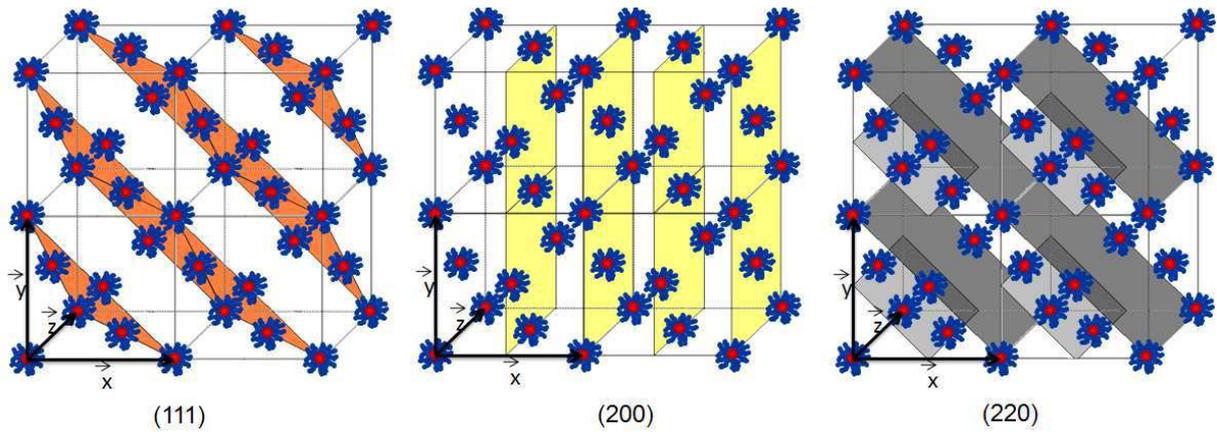


Figure 5 : Représentation des plans dans un réseau cubique faces centrées.

Dans le cas d'un liquide, les sphères sont réparties de manière aléatoire dans un volume donné (figure 6). La fonction de distribution radiale représente la probabilité pour une sphère de rencontrer une autre sphère en fonction de la distance entre les centres. Cette probabilité correspond au nombre de sphères normalisé par la surface.

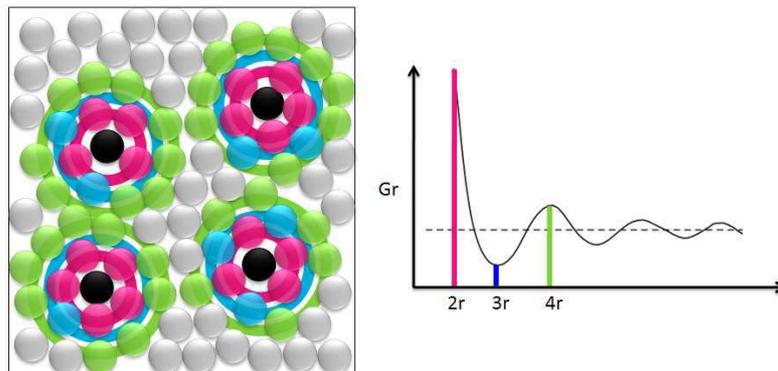


Figure 6 : Représentation de la fonction de distribution radiale pour une solution concentrée de sphères dures, avec r le rayon.

La transformée de Fourier, appliquée à la fonction de distribution radiale, permet d'obtenir le facteur de structure ($S(q)$) (figure 7). Plus la concentration est faible, plus la distance entre les sphères augmente, ce qui se traduit par un élargissement du pic. Puisqu'il y a moins de sphères, la probabilité de rencontrer une voisine diminue également, ce qui explique la diminution de l'intensité des pics.

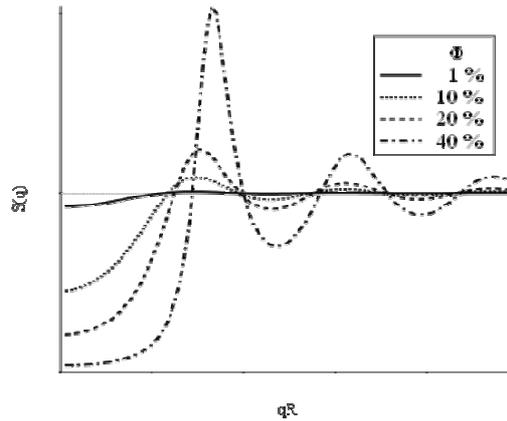


Figure 7 : Facteur de structure pour une solution concentrée de sphères dures et pour différentes fractions volumiques.

2.2. Rhéologie

La rhéologie est la science de la matière en écoulement. La rhéométrie est la technique expérimentale qui permet d'accéder aux grandeurs rhéologiques du matériau, comme la viscosité dans le cas de mesures en écoulement ou les modules viscoélastiques dans le cas de mesures en dynamique.

2.2.1. Ecoulement

En régime permanent d'écoulement, on s'intéresse à la manière dont l'échantillon coule. Le matériau est soumis à une contrainte (un taux de cisaillement), ce qui va l'obliger à se déformer (développer une contrainte résultante). 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 (figure 8) :

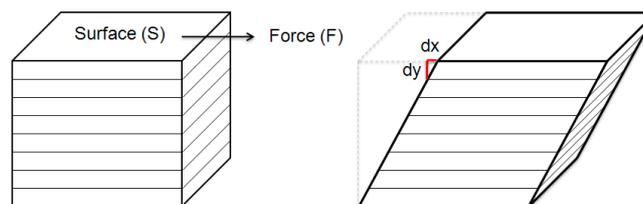


Figure 8 : Représentation schématique de l'écoulement d'un matériau.

Il en résulte une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force (F) s'exerçant sur une certaine surface (S), une fois normalisée par l'aire de la surface, est appelée contrainte de cisaillement (σ) où $\sigma = F / S$. Le déplacement relatif des couches du matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation (γ) dont la dérivée par rapport au temps ($\dot{\gamma}$) est égale au gradient de cisaillement. On peut ainsi accéder à la viscosité du fluide (η) grâce à la relation de Newton (équation 22) :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation 22}$$

où la viscosité est exprimée en Pa.s, la contrainte en Pa et le taux de cisaillement en s^{-1} .

Ces mesures doivent être réalisées dans le régime stationnaire d'écoulement, où la réponse du matériau est indépendante de la contrainte ou du gradient de vitesse imposé.

Dans le cas d'un corps purement élastique, la contrainte peut être reliée à la déformation en utilisant la fonction suivante (équation 23) :

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad \text{Équation 23}$$

2.2.2. Dynamique

En régime dynamique, on s'intéresse aux propriétés viscoélastiques du matériau sans le perturber. Pour cela, on étudie la réponse du matériau à une sollicitation sinusoïdale, à des fréquences et des déformations variables, afin de mesurer le module de conservation G' et le module de perte G'' . L'échantillon est alors soumis à une déformation sinusoïdale qui est fonction du temps $\gamma(t)$ et qui s'écrit de la façon suivante (équation 24) :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Équation 24}$$

où ω est la pulsation en $rad.s^{-1}$ et $\omega/2\pi$ la fréquence des oscillations.

Dans le domaine de réponse linéaire et forcée (régime stationnaire), la contrainte résultante $\sigma(t)$ est également une fonction sinusoïdale du temps de même fréquence mais avec un déphasage (δ) (équation 25) :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Équation 25}$$

Le déphasage est caractéristique des propriétés viscoélastiques du matériau : il est nul pour un solide élastique idéal, il est de $\pi/2$ radians dans le cas d'un liquide visqueux newtonien et il est compris entre 0 et $\pi/2$ pour les matériaux ayant un comportement intermédiaire, appelés viscoélastiques.

$\sigma(t)$ peut également s'écrire (équation 26) :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad \text{Équation 26}$$

L'équation 25 est composée de deux termes, l'un en phase avec la sollicitation qui est relié au module élastique G' , et l'autre en quadrature de retard ($\pi/2$) qui est relié au module visqueux G'' . On peut alors écrire (équation 27) :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \text{Équation 27}$$

Les mesures sont effectuées dans le domaine linéaire, où les modules G' et G'' ne dépendent pas de la contrainte. Faire varier la fréquence des oscillations permet d'étudier le comportement mécanique du matériau à différentes échelles de temps d'observation.

2.2.3. Appareil

Nous avons utilisé quatre rhéomètres à contrainte imposée AR200, MCR301, ARg2 et DHR3, avec des géométries en aluminium cône-plan (de 60 mm $0,59^\circ$ à 20 mm $4,01^\circ$ selon la viscosité des échantillons). Ils possèdent un système de régulation de température à effet Peltier. Afin d'éviter des problèmes d'évaporation à hautes températures des solutions aqueuses étudiées, de l'huile de paraffine a été ajoutée sur l'échantillon.

Chapitre 3 : Synthèse du copolymère à blocs amphiphile POE-*b*-PAME

1. Introduction	59
2. Rappels bibliographiques	60
2.1. Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) aussi appelée polymérisation radicalaire contrôlée (PRC).....	60
2.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)	62
2.2.1. Principe général	62
2.2.2. ATRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle (AHE).....	63
2.2.3. ATRP du méthacrylate d'hydroxyéthyle (MAHE)	64
2.3. Polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électrons (SET-LRP).....	65
2.3.1. Principe général	65
2.3.2. SET-LRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle	67
3. Synthèse du copolymère dibloc POE-<i>b</i>-PAME	68
3.1. Synthèse du macroamorceur POE-Br.....	68
3.2. Synthèse du copolymère double hydrophile POE- <i>b</i> -PAHE.....	70
3.2.1. Copolymérisation par ATRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle à partir du macroamorceur POE-Br.....	70
3.2.2. Copolymérisation par SET-LRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle à partir du macroamorceur POE-Br.....	72
3.3. Fonctionnalisation du bloc PAHE	75
4. Des étoiles dynamiques aux étoiles figées	77
5. Conclusion	79
Références bibliographiques	80

1. Introduction

L'objectif de cette partie est de décrire la synthèse d'un copolymère à blocs amphiphile, porteur de fonctions polymérisables, capable de former des systèmes micellaires dynamiques en milieux aqueux ainsi que de solidifier et cristalliser en solution concentrée.

Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Kadam et al.^[1] et de Piogé et al.^[2,3] et nous avons choisi le poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) (POE-*b*-PAME). Le degré de polymérisation du bloc hydrophile POE est fixé à 120 tandis que celui du bloc hydrophobe PAME varie. La structure chimique générale de ce copolymère est représentée figure 1.

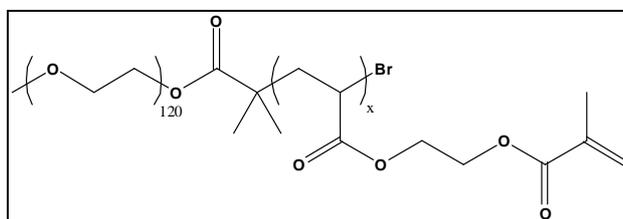


Figure 1 : Structure chimique du poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle).

La synthèse repose sur la fonctionnalisation d'un macroamorceur poly(oxyde d'éthylène) (POE), engagé ensuite dans la polymérisation radicalaire contrôlée du bloc poly(acrylate d'hydroxyéthyle) (PAHE). Afin de pouvoir former des micelles et de les stabiliser, des fonctions méthacrylates sont incorporées sur les copolymères à blocs, ce qui donne au copolymère son caractère amphiphile.

La synthèse du copolymère à blocs POE-*b*-PAHE peut être réalisée par polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) à partir d'un précurseur POE. La polymérisation de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle a déjà été rapportée dans la littérature selon différentes techniques de PRDR^[4] : la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes (NMP), la polymérisation radicalaire contrôlée selon un processus d'addition/fragmentation réversible (RAFT) et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).

Récemment, une polymérisation radicalaire contrôlée par le complexe cuivre (0) / ligand, aussi appelée polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électrons (SET-LRP), a été mise au point^[5-7]. Cette technique de polymérisation permet d'atteindre des taux de

conversion très élevés (proche de 100%), tout en gardant une prédictibilité des masses molaires et la fonctionnalité en bout de chaînes^[8]. Nous avons tout d'abord choisi l'ATRP comme procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour ensuite nous orienter vers la SET-LRP.

2. Rappels bibliographiques

2.1. Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) aussi appelée polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Un des critères très important dans la synthèse de copolymères est le contrôle de leurs architectures, de leurs masses molaires et des indices de polydispersité. L'une des techniques la plus utilisée est la PRDR car elle permet de synthétiser des copolymères comprenant des architectures bien définies grâce à un procédé de polymérisation facile à mettre en œuvre et applicable à beaucoup de monomères.

Au cours d'une réaction, la concentration en radicaux dans le milieu réactionnel est plus basse que celle d'une polymérisation radicalaire classique, ce qui permet de limiter les réactions de terminaison et de transfert. Pour cela, une espèce capable de piéger de façon réversible les radicaux en croissance est introduite dans le milieu réactionnel, ce qui permet de générer un équilibre entre les espèces actives et les espèces dormantes. De ce fait, une concentration faible en radicaux propageant est maintenue tout au long de la réaction. Le mécanisme se décompose en trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

Lors de cette réaction, les réactions secondaires de transfert et de terminaison sont minimisées. Pour cela, une réaction supplémentaire dans le processus de polymérisation est ajoutée. Il en existe deux possibles.

La première consiste en l'introduction d'une réaction de terminaison réversible, basée sur un équilibre d'activation et de désactivation des chaînes en croissance. Les méthodes de PRDR basées sur l'équilibre de terminaison réversible les plus décrites sont les suivantes : la

polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes (NMP) et la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).

La seconde voie consiste à introduire une réaction de transfert réversible. La méthode de PRC basée sur l'équilibre de transfert réversible la plus utilisée est la polymérisation radicalaire par addition/fragmentation (RAFT) ou le design macromoléculaire par échange de xanthates (MADIX).

On vérifie le caractère contrôlé de la réaction en suivant la cinétique et l'évolution des masses molaires. Trois critères sont examinés :

- la concentration en radicaux doit être constante (cinétique du premier ordre), ce qui implique des réactions de terminaison négligeables. Cela se vérifie par l'évolution linéaire du logarithme népérien du rapport entre la concentration initiale en monomère $[M]_0$ et celle au temps t $[M]_t$ en fonction du temps t .

- l'évolution des masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n en fonction de la conversion doit être linéaire, ce qui indique que les réactions de transfert sont négligeables.

- l'indice de polydispersité IP doit être faible ($<1,5$).

Comme nous l'avons vu précédemment, la synthèse du PAHE par polymérisation radicalaire contrôlée a été étudiée et trois techniques peuvent être utilisées : NMP, RAFT et ATRP.

Nous décrivons ici les travaux réalisés par les deux premières techniques. L'ATRP fera l'objet d'une étude plus approfondie dans le paragraphe suivant. Bian et Cunningham^[9] ont appliqué la technique des nitroxydes en utilisant le SG1 pour polymériser l'AHE. La polymérisation a fonctionné, entre 100 et 120°C, aussi bien en masse qu'en solution. Cependant, des masses molaires plus fortes que prévues ont été observées lors de la polymérisation dans l'eau, ce qui indique une perte de contrôle. La RAFT a également été utilisée avec succès par Zhang et al.^[10] qui ont utilisé un agent de transfert (trithiocarbonate terminé par un groupe carboxyl) pour homopolymériser l'AHE et synthétiser des copolymères à blocs à base de PAHE.

Dans les deux cas, la réaction est bien contrôlée. Cependant, les conditions opératoires sont assez contraignantes. La NMP nécessite l'emploi de températures élevées. La RAFT est assez versatile en termes de famille de monomères contrôlables et de conditions expérimentales. De plus, la plupart des agents de transfert doivent être synthétisés. Ainsi, l'ATRP présente de nombreux atouts pour la préparation de copolymères à blocs. C'est pourquoi nous l'avons choisie pour synthétiser les copolymères étudiés dans ce travail.

2.2. Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)

2.2.1. Principe général

L'ATRP a été découverte par Matyjaszewski^[11] et Sawamoto^[12]. Le principe de cette technique repose sur un mécanisme de terminaison réversible (figure 2). Il y a un transfert d'un atome d'halogène (X) entre l'espèce dormante (R-X) et le complexe de métal de transition (M_t^n -Y/Ligand). Le complexe métallique est alors oxydé ($X-M_t^{n+1}$ -Y/Ligand) et une espèce active radicalaire est formée (R^\bullet). La propagation s'effectue à partir de ce radical par addition de monomères. Le complexe métallique (M_t^n -Y/Ligand) est ensuite régénéré par réduction tandis que l'espèce active redonne l'espèce dormante.

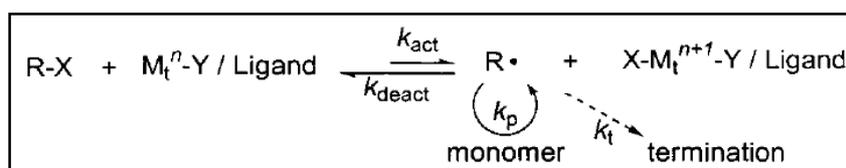


Figure 2 : Mécanisme général de l'ATRP^[11].

L'équilibre entre espèces actives et dormantes permet de limiter les réactions de terminaison irréversible et de transfert. Afin de contrôler la réaction, l'équilibre doit être déplacé vers les espèces dormantes et l'échange rapide. Cela permet donc de maintenir une concentration en espèces actives faible tout en ayant une concentration totale élevée en chaînes capables de propager. Beaucoup de travaux ont été effectués sur l'ATRP du AHE et sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.2.2. ATRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle (AHE)

À la fin des années 1990, Coca et al.^[13] ont étudié la polymérisation du AHE en masse, en utilisant le complexe catalytique CuBr/bipyridine à 90°C. Au bout de 12h, la conversion est de 87%. Une réaction contrôlée a été observée avec un IP proche de 1,2. La polymérisation dans l'eau a également donné des polymères bien définis, cependant la cinétique n'a pas été détaillée. Après ces travaux, l'ATRP du AHE a fait preuve de nombreuses recherches, faisant varier la température, le ligand, le complexe métallique et le solvant.

Wang et al.^[11] ont polymérisé l'AHE avec un autre complexe catalytique. La polymérisation a été effectuée sans aucune protection particulière à partir d'un acide nucléique, en utilisant comme complexe catalytique CuBr/Me₆-TREN à température ambiante. Le polymère obtenu a une masse de 18500 g.mol⁻¹ et un indice de polydispersité de 1,06.

Contrairement aux études précédentes, une autre équipe a considéré la polymérisation du AHE en solution. Gao et Matyjaszewski^[14] ont synthétisé le polymère PAHE en présence de l'amorceur EBIB, avec comme système catalytique CuCl/CuCl₂/bipyridine, en solution dans un mélange 2-butanone/méthanol à 50°C. La polymérisation reste contrôlée pour une conversion inférieure à 42%. Les masses obtenues sont de 46000 g.mol⁻¹ et l'indice de polydispersité de 1,22. La polymérisation du AHE peut donc être réalisée en masse ou en solution en utilisant des conditions diverses.

La copolymérisation du AHE a également été expérimentée. L'équipe de Lee^[15] a formé deux copolymères à blocs à partir du AHE : le poly(styrène)-*b*-poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle)-*b*-poly(acide styrène sulfonique) et le poly(styrène)-*b*-poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle)-*b*-poly(méthacrylate de sulfopropyle). Le bloc PAHE a été synthétisé à partir d'un macroamorceur PS (M_n = 14000 g.mol⁻¹ et IP = 1,3). La réaction se déroule dans le toluène à 50°C avec CuCl/HMTETA comme complexe catalytique. Le copolymère dibloc obtenu PS-*b*-PAHE a une masse molaire de 19000 g.mol⁻¹ et un indice de polydispersité de 1,4.

Une autre étude a été menée en protégeant la fonction hydroxyl du AHE. Cette fois-ci, la PMDETA a été employée. Mühlebach et al.^[16] ont élaboré un copolymère à blocs

amphiphile à partir du *n*-butyl acrylate (*n*-BA) et du 2-trisméthylsilyloxyéthyl acrylate (TMS-AHE). L'homopolymérisation du AHE a été faite en masse à 80°C avec CuBr/PMDETA. La réaction a atteint un taux de conversion supérieur à 95%. Différentes masses molaires ont pu être obtenues, entre 4700 et 37700 g.mol⁻¹. L'indice de polydispersité est resté faible, inférieur à 1,3. Le polymère a ensuite été déprotégé afin d'obtenir le PAHE.

Récemment, d'autres copolymères triblocs amphiphiles à base de AHE ont pu être obtenus avec un indice de polydispersité plus faible^[1,2,3]. Piogé et al. ont synthétisé un copolymère tribloc POE-PAE-PAHE dans le toluène à 50°C avec le POE₁₈-*b*-PAE₁₁-Br comme macroamorceur. Le complexe catalytique utilisé est le CuBr/PMDETA. Pour garder une polymérisation contrôlée, la conversion doit rester inférieure à 10%. Le polymère obtenu a une masse molaire de 6100 g.mol⁻¹ et un indice de polydispersité de 1,22. Le groupe hydroxyle a ensuite été estérifié pour introduire une fonction photo-polymérisable.

Dans la lignée de ce travail, Kadam et al.^[1] ont travaillé sur des systèmes PAME-*b*-POE-*b*-PAME afin de synthétiser des fleurs par photo-réticulation de copolymères auto-assemblés. Le copolymère tribloc précurseur PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE a été obtenu par ATRP du AHE, initiée par le Br-POE-Br comme macroamorceur dans le toluène à 50°C en présence du système catalytique CuBr/CuBr₂/PMDETA. La cinétique est suivie par RMN ¹H et la réaction a été arrêtée à 11% de conversion après 5h. Le polymère obtenu a une masse molaire de 10600 g.mol⁻¹ et un indice de polydispersité de 1,07.

Nous venons de voir que l'ATRP permettait donc de polymériser l'AHE, mais aussi de le copolymériser avec le PS, le *n*-BA, le PAE ou le POE. Par ailleurs, d'autres études ont été menées sur le méthacrylate d'hydroxyéthyle (MAHE), qui a une structure très proche du AHE. Les résultats sont exposés dans le paragraphe suivant.

2.2.3. ATRP du méthacrylate d'hydroxyéthyle (MAHE)

La polymérisation du MAHE par ATRP apparaît mieux contrôlée que celle du AHE. À notre connaissance, seuls deux travaux ont porté sur ce sujet.

Beers et al.^[17] ont utilisé l'ATRP pour préparer des polymères linéaires PMAHE avec une masse molaire contrôlée et un indice de polydispersité faible. La polymérisation en masse

à 90°C a donné un indice de polydispersité élevé de 1,5. Les polymérisations en solution dans un mélange méthyl éthyl cétone/propanol à 50°C et 70°C avec CuCl ont permis d'obtenir des indices de polydispersité inférieurs à 1,5 en dessous de 80% de conversion. Les masses molaires obtenues sont inférieures à 40000 g.mol⁻¹. Il a été possible d'obtenir des masses molaires plus grandes en protégeant le groupe hydroxyle (MAHE-TMS). Des masses de 100000 g.mol⁻¹ ont alors pu être obtenues, avec un indice de polydispersité inférieur à 1,5. Le polymère obtenu P(MAHE-TMS) a été déprotégé en milieu acide.

L'équipe de Armes^[18] a, quant à elle, polymérisé le MAHE à température ambiante, dans le méthanol ou un mélange eau/méthanol. Deux catalyseurs différents ont été utilisés, CuBr ou CuCl. Ces conditions permettent d'obtenir des polymères avec des masses molaires inférieures à 10600 g.mol⁻¹ et des indices de polydispersité faibles (1,2 – 1,3).

Bien que la polymérisation du MAHE soit mieux contrôlée que celle du AHE, nous avons choisi d'utiliser ce dernier. L'ajout d'un groupement méthyle dans le MAHE entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse (Tg), les mouvements moléculaires étant alors restreints.

Récemment, une autre technique de polymérisation a été mise au point et est détaillée dans la suite de ce chapitre.

2.3. Polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électrons (SET-LRP)

2.3.1. Principe général

Les développements récents dans la polymérisation catalysée par le cuivre (0), aussi appelée SET-LRP (Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization) ont permis la synthèse très simple de polymères bien définis dans les milieux polaires. Cette polymérisation permet d'atteindre des taux de conversion très élevés (proches de 100%) tout en gardant la fonctionnalité de bout de chaîne^[8]. De plus, la polymérisation est possible en milieu aqueux^[19] avec des monomères hydrophiles.

La SET-LRP est basée sur la catalyse hétérogène par le cuivre métallique^[6]. La catalyse est activée par une interaction entre le ligand et le cuivre. Pour l'instant, la nature de cette interaction n'est pas encore bien comprise^[20]. Le mécanisme de synthèse proposé par Percec commence par la réaction de l'espèce dormante P_n-X avec Cu^0 . La formation de l'espèce active radicalaire ainsi que l'oxydation du cuivre (0) en cuivre (I) sont observées. La propagation s'effectue à partir de ce radical par addition de monomères tandis que le cuivre (I) se dismute en cuivre (0) et cuivre (II). L'espèce active se transforme alors en espèce dormante par réaction du radical avec le cuivre (II). Le cuivre (I) formé se redismute en cuivre (0) et cuivre (II) pour revenir à l'état initial (figure 3).

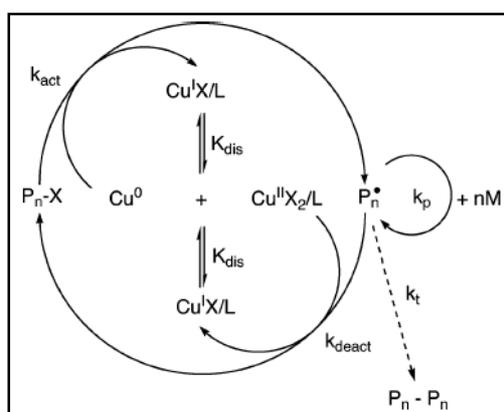


Figure 3 : Schéma du mécanisme de polymérisation par SET-LRP^[5].

La quantité d'espèces radicalaires actives est très faible devant la quantité de chaînes dormantes, ce qui permet de limiter les réactions de transfert et de terminaison. Cela permet le contrôle des masses molaires et de l'indice de polydispersité.

Un des paramètres clés pour le bon fonctionnement de cette polymérisation est le solvant. Les solvants polaires communs peuvent être utilisés, incluant le DMSO et l'eau. Il a été montré que le DMSO était le solvant le plus efficace pour la SET-LRP car, en présence de ligand comme le Me_6-TREN , il favorisait la dismutation du cuivre (I) en cuivre (0) et cuivre (II)^[21,22]. Cependant, ce mécanisme a été remis en question par Matyjaszewski et al.^[23] qui avancent que le cuivre (0) agit comme un agent réducteur qui réagit avec le cuivre (II) pour générer des ions cuivre (I) et induire un processus d'ATRP. Quel que soit le mécanisme, le DMSO permet une polymérisation rapide, avec une grande conversion et un bon contrôle des masses molaires.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les études faites sur la SET-LRP.

2.3.2. SET-LRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle

Boyer et al.^[24] ont synthétisé des étoiles multiblocs avec un dérivé du glucose comme amorceur. Un des blocs consiste en un petit oligomère PAHE (4 – 5 unités). La synthèse est effectuée dans le DMSO avec le Me₆-TREN et le CuBr₂. Pour chaque bloc, la conversion est complète en quelques heures, avec un bon contrôle de la taille des chaînes et un indice de polydispersité faible.

L'équipe de Feng^[25,26] a étudié la SET-LRP du N-isopropylacrylamide (NIPAAM) avec le AHE. La polymérisation a été réalisée à 25°C, dans un mélange DMF/eau en utilisant CuCl/ Me₆-TREN comme système catalytique. Le AHE a été ajouté quand la polymérisation du NIPAAM a atteint 93,7%. Après 3h de réaction, la polymérisation du AHE atteignait 49% de conversion. Ce copolymère dibloc a ensuite été transformé en macroamorceur par réaction du groupe hydroxyle du PAHE avec le chlorure de 2-chloropropionyle, puis engagé dans l'ATRP du monomère désiré (MX) afin d'obtenir le copolymère P(NIPAAM)-*b*-[P(AE)-*g*-P(MX)]. Il a été montré que le CuCl se dismutait en Cu(0) et CuCl₂, ce qui a porté à croire qu'il s'agissait plus d'un mécanisme de SET-LRP que d'ATRP. Le poly(acrylate d'hydroxyéthyle) obtenu a un indice de polydispersité de 1,1 et une masse molaire moyenne en nombre de 23800 g.mol⁻¹.

Il a été montré que le AHE pouvait être polymérisé par SET-LRP aussi bien en générant le Cu (0) in situ^[25,26] ou en utilisant directement des fils de cuivre^[24].

La même équipe^[27] a synthétisé un copolymère multiblocs. Chaque bloc est très petit (2 ou 3 unités). La réaction a été conduite à 25°C dans le DMSO. Chaque monomère est ajouté successivement, et aucune purification n'est nécessaire. Le copolymère obtenu P(MA-*b*-nBuA-*b*-AE-*b*-AHE-*b*-AE-*b*-nBuA) présente des masses molaires en accord avec celles attendues et l'indice polydispersité est de 1,2. Il est donc possible de former des copolymères multiblocs par ajout successif de monomères de natures différentes.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons la synthèse du copolymère à blocs POE-*b*-PAME. L'AHE sera synthétisé par ATRP puis par SET-LRP.

3. Synthèse du copolymère dibloc POE-*b*-PAME

Un copolymère dibloc amphiphile, composé d'un bloc hydrophile poly(oxyde d'éthylène) et d'un bloc hydrophobe poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) a été synthétisé selon la voie de synthèse décrite en figure 4.

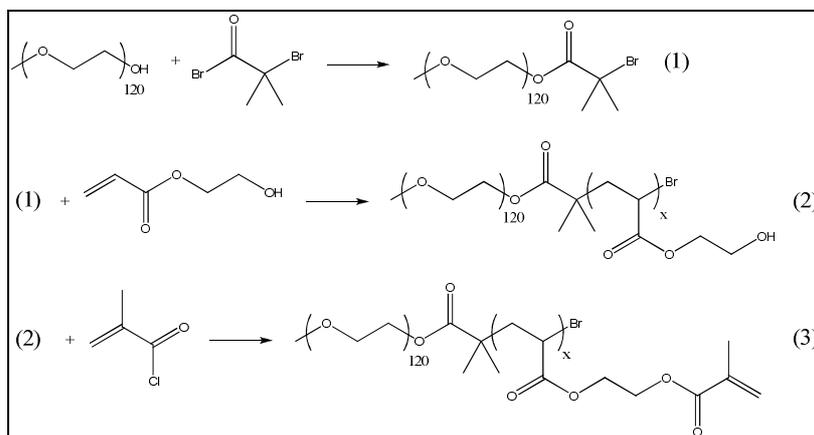


Figure 4 : Schéma général de synthèse du copolymère dibloc amphiphile POE-*b*-PAME.

La synthèse du copolymère se déroule en trois étapes. La première consiste en l'obtention d'un macroamorceur par fonctionnalisation du poly(oxyde d'éthylène) monohydroxy-fonctionnel. Ensuite, ce POE fonctionnalisé est engagé comme macroamorceur dans la polymérisation contrôlée du bloc acrylate d'hydroxyéthyle afin d'obtenir le deuxième bloc. La dernière étape de la synthèse est la fonctionnalisation des extrémités de chaînes du copolymère par le groupement méthacrylique photo-polymérisable afin d'obtenir un copolymère poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) (POE-*b*-PAME). Cette étape permet de rendre le 2^e bloc hydrophobe, et donc le copolymère amphiphile. Dans ce cadre, le paragraphe suivant décrit la première étape de la synthèse, l'élaboration du macroamorceur.

3.1. Synthèse du macroamorceur POE-Br

La synthèse du macroamorceur poly(oxyde d'éthylène) a été réalisée afin de synthétiser ensuite le copolymère dibloc amphiphile POE-*b*-PAHE. L' ω -bromo- α -méthoxypoly(oxyde d'éthylène) est synthétisé à partir de l' ω -hydroxy- α -méthoxypoly(oxyde

d'éthylène) par estérification avec le bromure de bromoisobutyryle en présence de triéthylamine (TEA) et catalysée par la N,N-diméthylamino pyridine (DMAP) (figure 5).

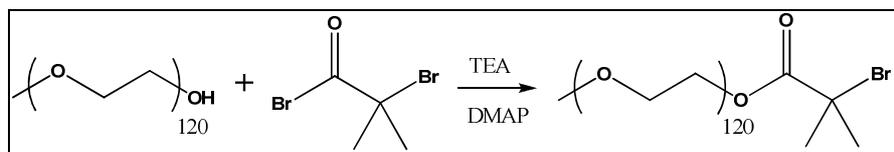


Figure 5 : Synthèse de l' ω -bromo- α -méthoxypoly(oxyde d'éthylène).

Le macroamorceur a été obtenu après purification (précipitation, dialyse et lyophilisation). L'efficacité de la fonctionnalisation est vérifiée par RMN¹H (figure 6) en observant la disparition totale du signal à 4,6 ppm correspondant aux protons des fonctions hydroxyle et l'apparition du signal à 1,9 ppm correspondant aux protons des groupements méthyle. La quantativité de la réaction est évaluée en fixant les 3 protons méthoxy en bout de chaîne H-a et en regardant les signaux des protons H-b et H-d. Nous obtenons un taux de fonctionnalisation proche de 100%.

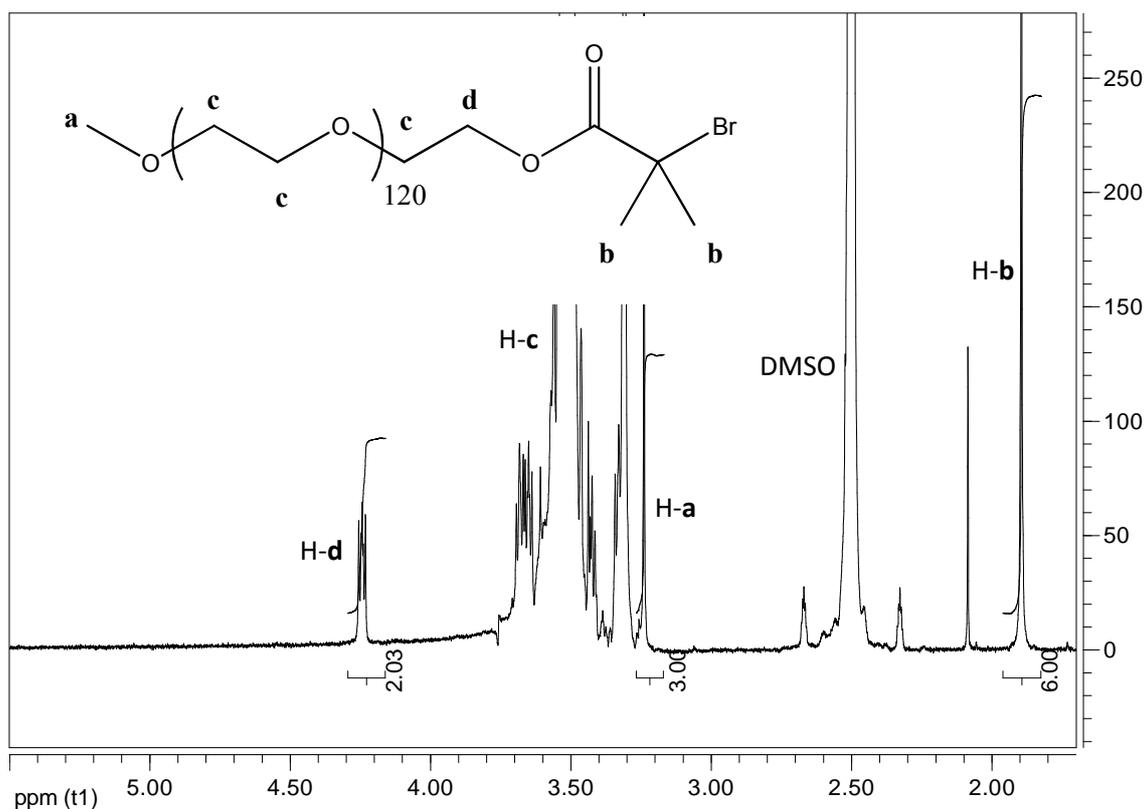


Figure 6 : Spectre RMN ¹H dans le DMSO du macroamorceur ω -bromo- α -méthoxypoly(oxyde d'éthylène).

Nous avons donc obtenu un macroamorceur POE-Br entièrement fonctionnalisé. Celui-ci est ensuite utilisé dans la copolymérisation du AHE.

3.2. Synthèse du copolymère double hydrophile POE-*b*-PAHE

3.2.1. Copolymérisation par ATRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle à partir du macroamorceur POE-Br

L'ATRP a tout d'abord été choisie pour la synthèse du bloc poly(acrylate d'hydroxyéthyle) pour les raisons suivantes :

- elle permet de synthétiser de manière contrôlée différentes familles de monomères dont les acrylates.

- elle conduit à des polymères ayant une masse molaire bien définie et dont l'indice de polydispersité est faible.

Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Piogé et al.^[2,3] sur l'acrylate d'éthyle (AE) afin de déterminer les conditions opératoires.

La réaction a été réalisée à 50°C, en présence du système catalytique CuBr/CuBr₂ et complexée par la PMDETA, dans le toluène (80% en volume par rapport au monomère). Les conditions sont les suivantes : [AHE]₀ / [POE-Br]₀ / [CuBr]₀ / [CuBr₂]₀ / [PMDETA]₀ : 35 / 1 / 0,25 / 0,0375 / 0,275.

La représentation de l'évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps (figure 7) n'est pas linéaire. Des réactions de terminaison sont présentes. Pour garder une réaction contrôlée, il faut se limiter à une conversion d'environ 20%, ce qui, dans ces conditions, conduit à un degré de polymérisation de 7.

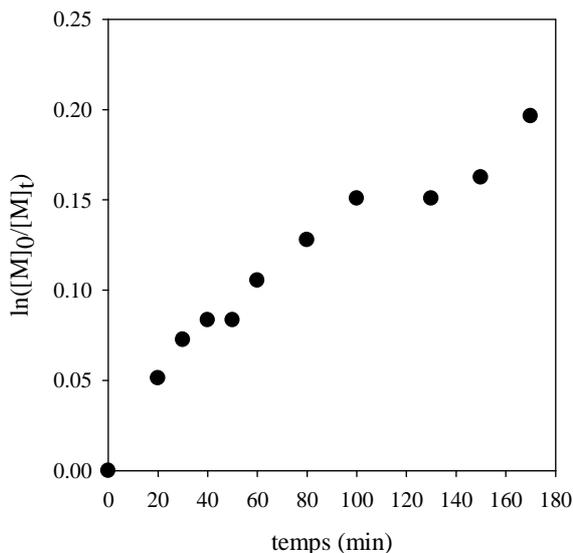


Figure 7 : Évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps.

Conditions expérimentales : ATRP du AHE à partir du macroamorceur POE-Br dans le toluène à 50°C en utilisant les ratios suivants $[AHE]_0 / [POE-Br]_0 / [CuBr]_0 / [CuBr_2]_0 / [PMDETA]_0$: 35/1/0,25/0,0375/0,275.

Cette technique pose quelques problèmes. Dans les conditions classiques, le taux de conversion est très faible et beaucoup de réactions de terminaison sont présentes. De plus, la réaction est difficile à reproduire à l'identique. La réaction n'étant pas totale, il faut s'arrêter à un taux de conversion précis. Celui-ci est estimé par RMN¹H, sur lequel il y a une incertitude d'environ 10%. En effet, le taux de conversion est estimé en fixant le CH₃ de bout de chaîne et en regardant l'évolution des signaux du monomère. Il est difficile de s'arrêter toujours au même taux de conversion. Les différents essais menés nous ont conduits à des polymères avec des degrés de polymérisation variés (entre 4 et 9 pour un DP_n visé de 7), ce qui pose problème d'un point de vue reproductibilité pour l'étude physico-chimique.

Nous avons donc essayé d'utiliser une autre technique de polymérisation, plus robuste et reproductible, permettant de toujours obtenir le même degré de polymérisation. Cette technique est décrite dans le paragraphe suivant.

3.2.2. Copolymérisation par SET-LRP de l'acrylate d'hydroxyéthyle à partir du macroamorceur POE-Br

La synthèse du copolymère dibloc hydrophile POE-*b*-PAHE (figure 8) a été effectuée par polymérisation SET-LRP de l'AHE à partir du macroamorceur ω -bromo- α -méthoxypoly(oxyde d'éthylène), dont la synthèse a été détaillée précédemment.

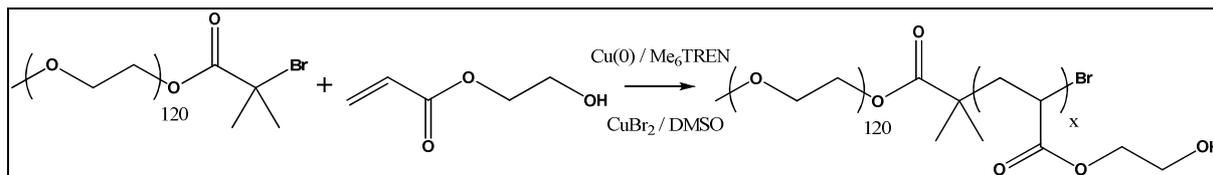


Figure 8 : Synthèse du copolymère dibloc amphiphile POE-*b*-PAHE.

La mise au point de la réaction a tout d'abord été menée en utilisant le 2-bromoisobutyrate d'éthyle (EBIB) comme amorceur^[20]. Ensuite, les premiers essais ont été menés avec le macroamorceur POE-Br dans le DMSO en utilisant le Me₆-TREN comme ligand avec un ratio [POE-Br]/[DMSO] : 1/2. La réaction a été effectuée à 35°C afin d'éviter une séparation de phase entre le POE et le DMSO, observée pour des températures plus basses. Différents rapports [AHE]/[POE-Br], de 5 à 106, ont été utilisés pour synthétiser des copolymères à blocs avec différentes longueurs de bloc AHE. L'évolution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps montre que lorsque des petits blocs PAHE sont visés, la polymérisation suit une cinétique d'ordre 1 jusqu'à 80% de conversion (figure 9). Dans le cas de blocs de PAHE longs ($DP_n = 106$), le milieu devient très visqueux après 30% de conversion, ce qui peut expliquer que la cinétique ne soit pas d'ordre 1.

Malgré une concentration en radicaux non constante, la longueur du bloc PAHE augmente linéairement jusqu'à l'arrêt de la réaction, et l'indice de polydispersité reste inférieur à 1,1.

Le polymère obtenu est analysé par spectroscopie RMN ¹H (figure 10). En comparant les intégrales des deux protons méthyle du macroamorceur (H-**c**,**c'**) avec celles des protons hydroxyle du PAHE (H-**h**), le degré de polymérisation du bloc PAHE peut être déduit. Le spectre révèle également la présence du groupement terminal CH-Br.

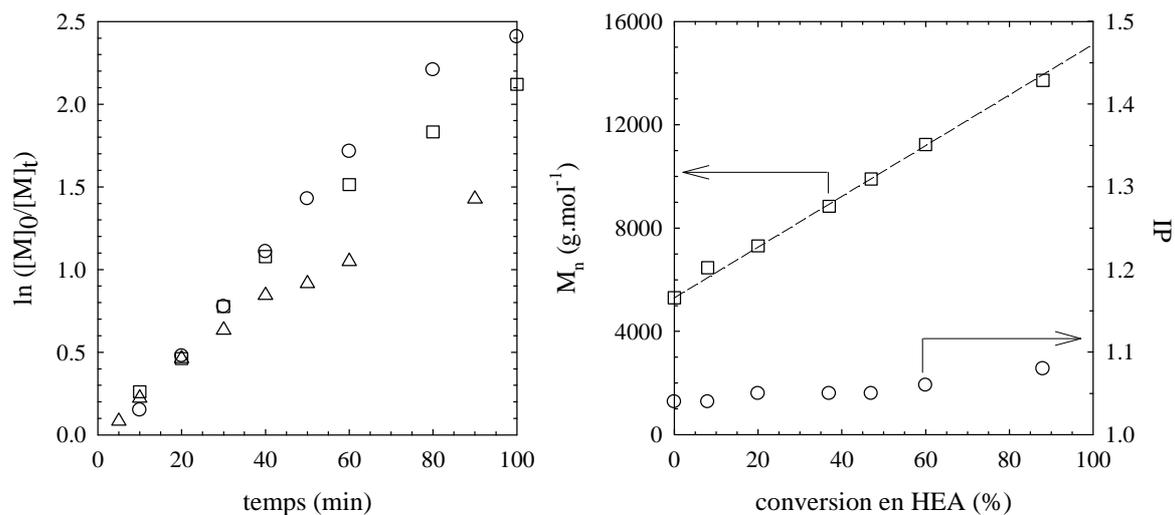


Figure 9 : Evolution (A) de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps pour différents rapports de AHE : [7,5] (□), [32] (○), [106] (Δ) et évolution (B) des masses molaires moyennes en nombre (□) et des indices de polydispersité (○) en fonction de la conversion.

Conditions expérimentales : SET-LRP du AHE à partir du macroamorceur POE-Br dans le DMSO à 35°C en utilisant les ratios suivants $[POE-Br]_0/[Me_6-TREN]_0/[CuBr_2]_0$: 1/0,2/0,05.

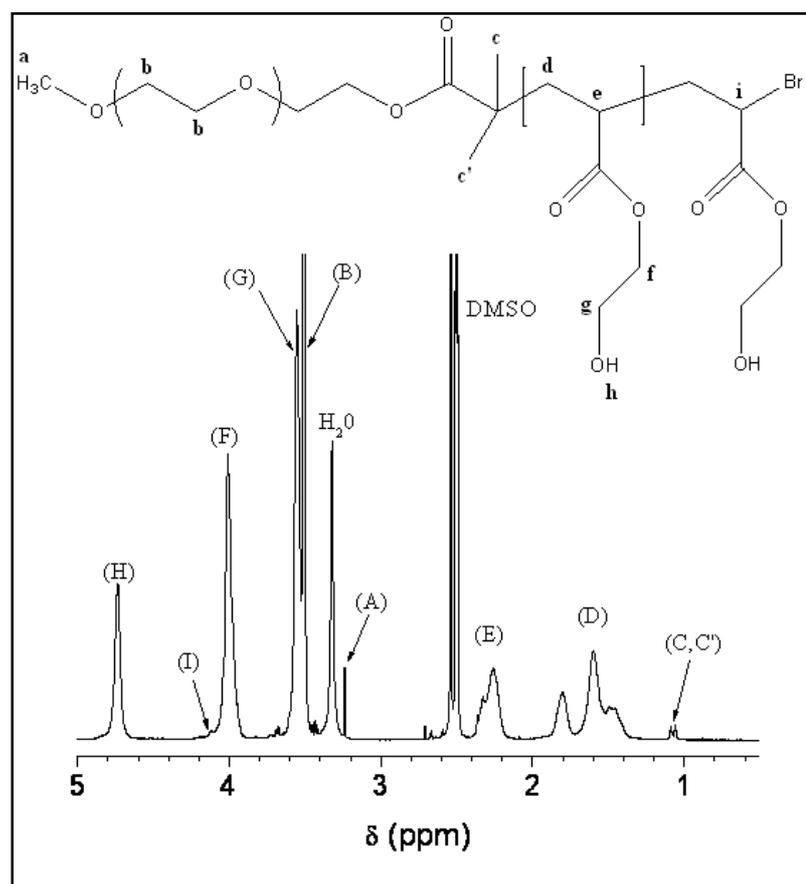


Figure 10 : Spectre RMN^1H du copolymère POE-b-PAHE (solvant : DMSO-d_6).

Le POE étant un polymère hydrophile, il a été possible de synthétiser un copolymère dibloc POE-*b*-PAHE par SET-LRP dans l'eau, en utilisant des fils de cuivre et le Me₆-TREN ou la PMDETA comme ligand. Les rapports molaires utilisés sont les suivants : [AHE]₀/[POE-Br]₀/[ligand]₀/[CuBr₂]₀ : 32/1/0,2/0,05. Comme observé dans le cas de l'homopolymérisation du AHE^[20], la polymérisation en présence de PMDETA est plus rapide que celle utilisant le Me₆-TREN (figure 11).

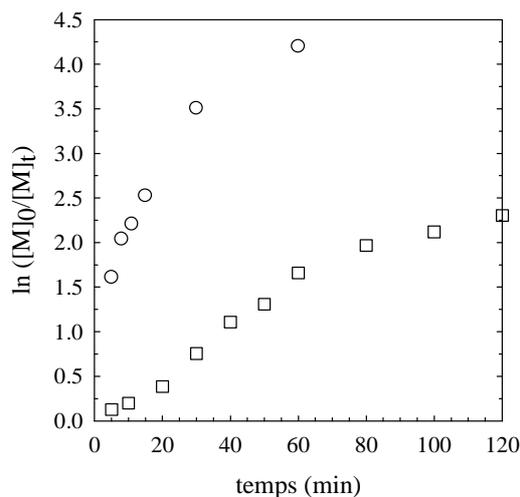


Figure 11 : Cinétique de polymérisation du AHE à partir du POE-Br par SET-LRP dans l'eau à 25°C en utilisant le ME₆-TREN (□) ou la PMDETA (○) comme ligand.

La vitesse de polymérisation apparente de la polymérisation catalysée par le Me₆TREN est la même que celle mesurée dans le DMSO. Cependant, la réaction est effectuée à 25°C dans l'eau contre 35°C dans le DMSO. Donc, il peut également être déduit, qu'à la même température, la polymérisation dans l'eau devrait être plus rapide que celle dans le DMSO. Dans les deux cas, des taux de conversion très élevés devraient être atteints en quelques heures (table 1). Le DMSO a été choisi comme solvant car il permet un meilleur contrôle de la réaction.

Les degrés de polymérisation moyens estimés par RMN ¹H sont en accord avec ceux calculés (table 1) et les indices de polydispersité restent faibles et comparables avec ceux obtenus par SET-LRP dans le DMSO (figure 12).

Table 1 : Conditions et caractéristiques des copolymères diblocs POE-b-PAHE synthétisés par SET-LRP.

[AHE]/[POE-Br]	Solvant	Ligand	K _p (app) (min ⁻¹)	Conversion maximale	DP _n (AHE)	M _n (SEC) (g.mol ⁻¹)	IP
5,3	DMSO	Me ₆ -TREN	0,025	>99	4,5	6200	1,07
7,4	DMSO	Me ₆ -TREN	0,026	>99	8,5		
7,4	DMSO	Me ₆ -TREN		>99	8	6400	1,07
10,6	DMSO	Me ₆ -TREN		>99	11	6600	1,06
15,9	DMSO	Me ₆ -TREN		>99	17	6850	1,06
32	DMSO	Me ₆ -TREN	0,031	94	33	7850	1,06
106	DMSO	Me ₆ -TREN	0,021	88	97	13700	1,08
32	H ₂ O	Me ₆ -TREN	0,026	96	33	8100	1,07
32	H ₂ O	PMDETA	>0,27	>99	34	7900	1,09

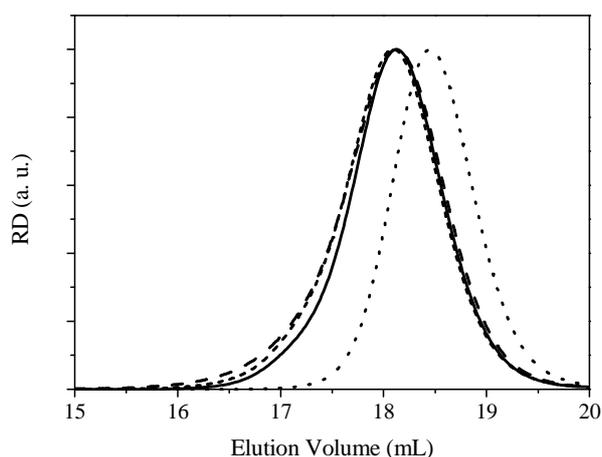


Figure 12 : Superposition des chromatogrammes SEC du macroamorceur POE-Br (.....) et du copolymère à bloc POE-b-PAHE synthétisé en utilisant les mêmes rapports [AHE]₀/[POE-Br]₀/[ligand]₀/[CuBr₂]₀ et différents ligands et solvants : Me₆-TREN dans le DMSO (_____), Me₆TREN dans l'eau (-----) et PMDETA dans l'eau (_ _ _ _).

3.3. Fonctionnalisation du bloc PAHE

Afin de donner au copolymère dibloc son caractère amphiphile et d'introduire des fonctions polymérisables en chaîne latérale, les fonctions alcool du bloc PAHE sont estérifiées dans le toluène en utilisant le chlorure de méthacryloyle (3 équ. molaire) en présence

d'une base, la TEA (3,3 éq. molaire) et d'un catalyseur la 4-(N,N-diméthylamino)pyridine (0,1 éq. molaire) (figure 13).

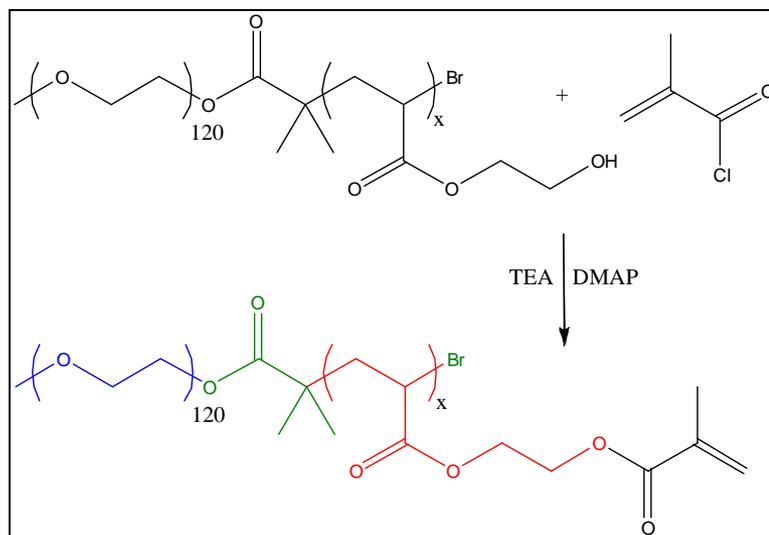


Figure 13 : Schéma de la fonctionnalisation du bloc PAHE.

Le polymère obtenu est analysé par spectroscopie RMN ^1H (figure 14). Le signal (H-a) à 3,4 ppm correspond aux protons du groupement méthyle de l'extrémité α - du poly(oxyde d'éthylène), les signaux (H-b) et (H-c) qui apparaissent à 5,55 et 6,1 ppm respectivement, correspondent aux protons éthyléniques du groupement méthacrylique et le signal (H-e) à 1,95 ppm est attribué au méthyle du groupement méthacrylique.

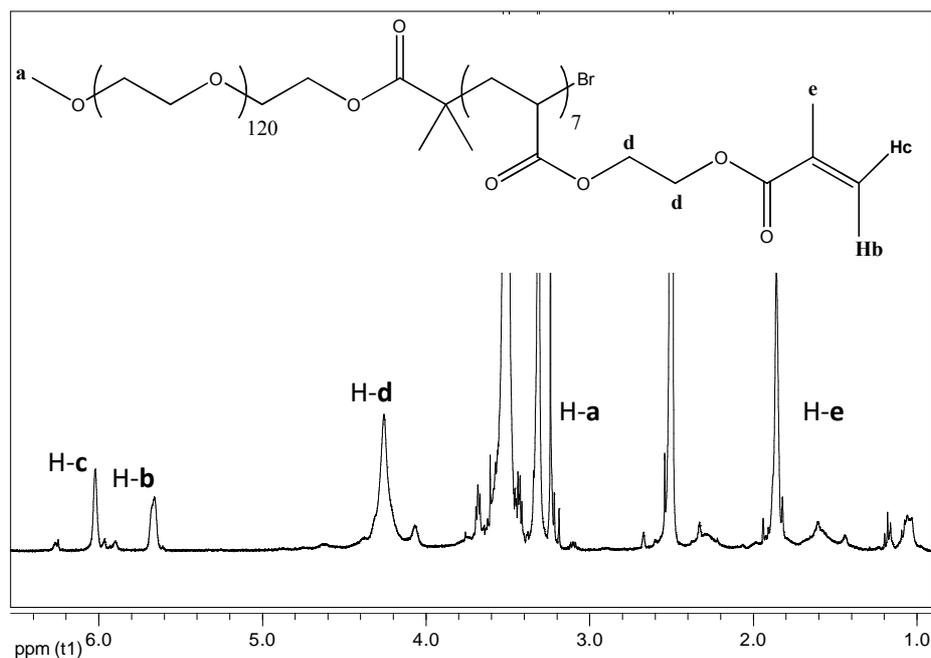


Figure 14 : Spectre RMN ^1H du copolymère dibloc amphiphile POE-b-PAME (solvant : DMSO-d6).

La disparition du signal à 4,75 ppm correspondant aux groupements alcool confirme la fonctionnalisation quantitative du copolymère dibloc.

4. Des étoiles dynamiques aux étoiles figées

Pour passer d'un système micellaire dynamique à un système micellaire figé, nous utilisons la méthode de photo-polymérisation radicalaire^[1,3]. Un photo-amorceur, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA) hydrophobe, a été ajouté aux micelles en solution aqueuse (figure 15). Pour 1 mole de micelles de copolymère, 4 moles de DMPA sont ajoutées. Le caractère hydrophobe du DMPA permet une photo-réticulation dans l'eau des fonctions méthacrylate au cœur des micelles. Il a été vérifié par diffusion de la lumière que la présence de DMPA n'influe pas sur le nombre d'agrégation des étoiles formées.



Figure 15 : Formation d'étoiles figées par photo-réticulation radicalaire des étoiles dynamiques POE-*b*-PAME.

Le DMPA est un photo-amorceur qui génère des radicaux par coupure en α du carbonyle^[28]. Un réarrangement du radical benzyle diméthoxy forme un radical libre méthyle qui peut aussi participer à la réaction de photo-amorçage (figure 16).

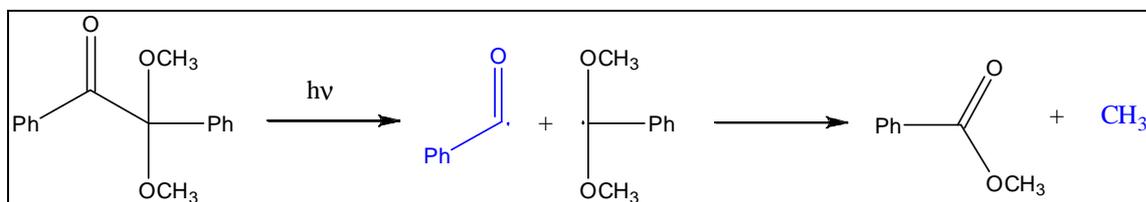


Figure 16 : Formation des radicaux du DMPA (espèce qui amorce en bleu).

L'irradiation se fait avec une puissance de 220 mW/cm² pendant 60 secondes pour 1 mL de solution. L'efficacité de la photo-polymérisation a été vérifiée par spectroscopie

RMN¹H (dans D₂O) sur un échantillon à une concentration de 30 g.L⁻¹. Le spectre RMN suivant (figure 17) montre la disparition des signaux caractéristiques du groupement méthacrylique après photo-polymérisation (H-b et H-c). On remarque également la disparition des signaux correspondant au bloc hydrophobe (H-d et H-e) qui traduit l'apparition d'un caractère « vitreux » pour les protons de ce bloc. Cette transition de caractère « liquide » à « vitreux » au regard de la fréquence de la RMN est une indication de la bonne réticulation des cœurs micellaires. Il est donc possible de réticuler efficacement les cœurs micellaires par irradiation UV.

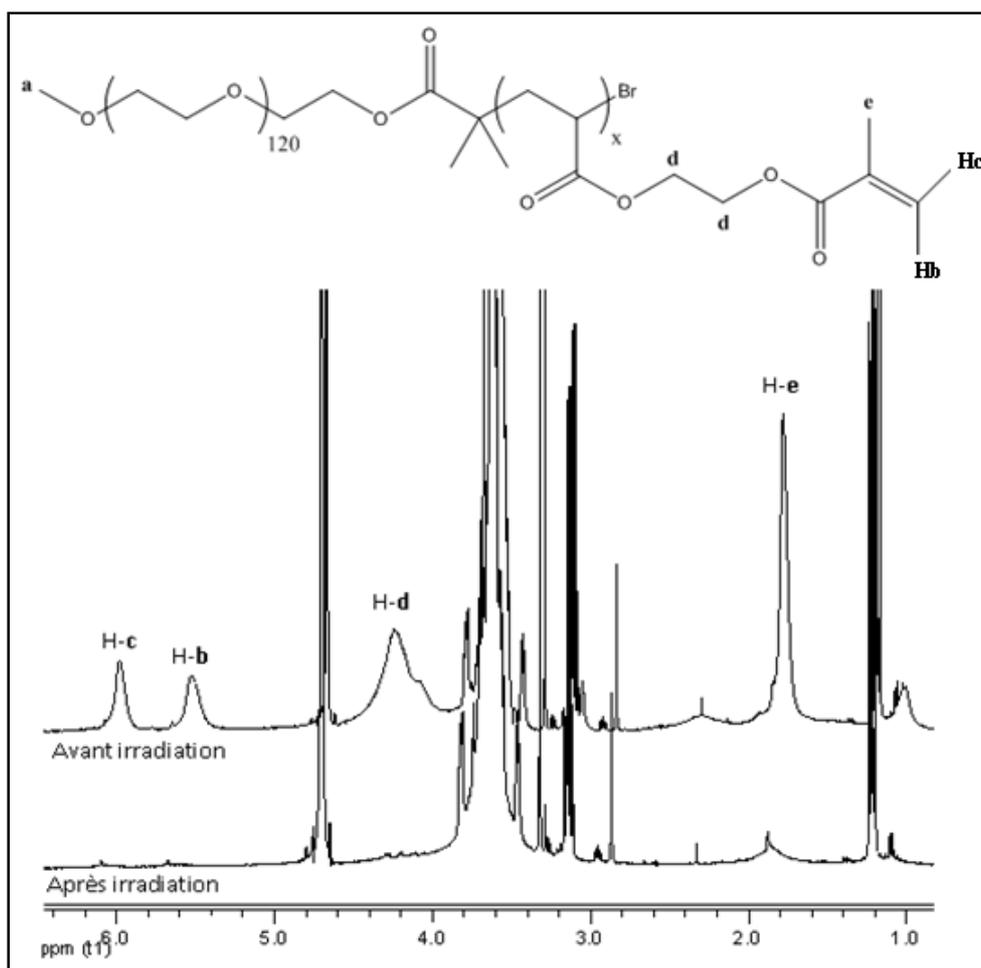


Figure 17 : Spectres RMN¹H du copolymère dibloc amphiphile POE-b-PAME avant et après photo-polymérisation (solvant : D₂O).

5. Conclusion

Nous avons donc synthétisé, avec succès et de manière contrôlée, des copolymères diblocs POE-*b*-PAHE avec des degrés de polymérisation variés pour le bloc AHE. L'estérification des groupements alcool permet d'obtenir un copolymère à blocs POE-*b*-PAME amphiphile capable de s'auto-associer dans l'eau. Les étoiles peuvent ensuite être stabilisées par photo-réticulation des cœurs hydrophobes. Ceci permet d'obtenir des systèmes dynamiques et gelés ayant exactement la même nature chimique.

Références bibliographiques

- [1] Kadam, V. S.; Nicol, E.; Gaillard, C.; *Macromolecules*, **2011**, 45, 410-419.
- [2] Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 4262-4272.
- [3] Piogé, S.; Nesterenko, A.; Brotons, G.; Pascual, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; *Macromolecules*, **2011**, 44, 594-603.
- [4] Kakwere, H.; Perrier, S.; *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 270-288.
- [5] Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14156-14165.
- [6] Rosen, B. M.; Percec, V.; *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5069-5119.
- [7] Lligadas, G.; Percec, V.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2745-2754.
- [8] Nyström, F.; Soeriyadi A. H.; Boyer, C.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2011**, 49, 5313-5321.
- [9] Bian, K.; Cunningham, M. F.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 695-701.
- [10] Zhang, L.; Katapodi, K.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2006**, 44, 2177-2194.
- [11] Matyjaszewski, K.; Xia, J.; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921-2990.
- [12] Kamigaito, K.; Ando, T.; Sawamoto, M.; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3689.
- [13] Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **1998**, 36, 1417-1424.
- [14] Gao, H.; Matyjaszewski, K.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2007**, 129, 6633.
- [15] Lee, D. K.; Lee, K. J.; Kim, Y. W.; *Desalination*, **2008**, 233, 104.
- [16] Mühlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 6046-6052.
- [17] Beers, K. L.; Boo, S.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 5772-5776.
- [18] Robinson, K. L.; Khan, M. A.; de Paz Banez, M. V.; Wang, X. S.; Armes, S. P.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 3155-3158.
- [19] Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Percec, V.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2009**, 47, 5577-5590.

- [20] Nicol, E.; Derouineau, T.; Puaud, F.; Zaitsev, A.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2012**, 50, 3885-3894.
- [21] Lligadas, G.; Rosen, B. M.; Monteiro, M. J.; Percec, V.; *Macromolecules*, **2008**, 41, 8360-8364.
- [22] Nguyen, N. H.; Levere, M. E.; Percec, V.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2012**, 50, 35-46.
- [23] Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V.; Braunecher, W. A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Yoon, J. A.; *Macromolecules*, **2007**, 40, 7795-7806.
- [24] Boyer, C.; Derveaux, A.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R.; *Polym. Chem.*, **2012**, 3, 117-123.
- [25] Feng, C.; Shen, Z.; Li, Y.; Gu, L.; Zhang, Y.; Lu, G.; Huang, X.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2009**, 47, 1811-1824.
- [26] Feng, C.; Shen, Z.; Gu, L.; Zhang, S.; Li, L.; Lu, G.; Huang, X.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **2008**, 46, 5638-5651.
- [27] Soeriyadi, A. H.; Boyer, C.; Nyström, F.; Zetterlund, P.B.; Whittaker, M. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11128-11131.
- [28] Fouassier, J. P.; *Photoinitiation, photopolymerization and photocuring : fundamentals and applications*, **1995**.

Chapitre 4 : Caractérisations structurale et rhéologique des étoiles dynamiques et figées

1. Influence de la dynamique d'échange	85
1.1. Nombre de bras et taille.....	85
1.2. Propriétés rhéologiques	92
1.3. Cristallisation.....	99
1.4. Discussion.....	102
1.5. Conclusion.....	103
2. Impact du nombre de bras	105
2.1. Nombre de bras et taille.....	105
2.2. Effet du nombre de bras sur les propriétés rhéologiques	107
2.3. Effet du nombre de bras sur la cristallisation	111
2.4. Conclusion.....	113
3. Effet de la taille du bloc hydrophobe.....	114
3.1. Nombre de bras et taille.....	114
3.2. Propriétés rhéologiques	115
3.3. Conclusion.....	116
4. Les mélanges	117
4.1. Grandes étoiles figées et petites étoiles figées	117
4.2. Grandes étoiles dynamiques et petites étoiles figées.....	121
4.3. Grandes étoiles dynamiques et grandes étoiles figées.....	124
4.4. Conclusion.....	127
Références bibliographiques	128

L'objectif de ce chapitre est de présenter les travaux visant à comprendre les différences de comportement physico-chimique existant entre les étoiles de copolymère et les polymères en étoile. Les résultats sont présentés selon 4 parties :

- tout d'abord, une comparaison entre les étoiles dynamiques et les étoiles figées sera établie afin de déterminer l'impact de la dynamique d'échange des bras sur les propriétés rhéologiques et structurales ;

- ensuite, nous étudierons l'influence du nombre de bras des étoiles sur leur comportement ;

- puis nous nous intéresserons à l'effet de la taille du bloc hydrophobe ;

- enfin, nous étudierons des mélanges d'étoiles dynamiques et d'étoiles figées ainsi que des mélanges d'étoiles avec des nombres de bras différent.

1. Influence de la dynamique d'échange

Cette partie présente les similitudes et les différences entre les étoiles dynamiques et les étoiles figées in situ. Nous allons étudier les propriétés rhéologiques et structurales de ces deux systèmes en fonction de la concentration et de la température. Le copolymère étudié est le POE-*b*-PAME. Dans cette partie, tous les copolymères ont un bloc hydrophobe de même taille, composé de 7 unités acrylate de méthacryloyloxyéthyle.

1.1. Nombre de bras et taille

L'auto-association des copolymères POE-*b*-PAME a été étudiée par diffusion statique et dynamique de la lumière. Les intensités diffusées ont été mesurées à différents angles. Aucune dépendance angulaire n'a été observée à cause de la petite taille des étoiles. Le nombre d'agrégation apparent égal à $R / (K.C.M_{\text{unimère}})$ a été mesuré sur une large gamme de concentration, pour les étoiles dynamiques et les étoiles figées in situ. Les résultats sont présentés sur la figure 1. Les étoiles dynamiques sont mesurées à une concentration donnée

puis irradiées et remesurées, ce qui permet d'obtenir les étoiles figées in situ. Dans cette gamme de concentration, aucun effet de CMC n'est attendu, celle-ci ayant été évaluée à $0,04 \text{ g.L}^{-1}$ par spectroscopie de fluorescence du pyrène. Pour les étoiles dynamiques et figées, l'intensité diffusée chute lorsque la concentration augmente au-delà de 50 g.L^{-1} à cause des interactions de volume exclu entre les segments POE. À très fortes concentrations, la compressibilité osmotique est dominée par celle des chaînes de POE interpénétrées et identique à celle d'une solution de POE linéaires.

Le « vrai » nombre d'agrégation (N_{ag}) correspond au nombre d'agrégation apparent à faible concentration, là où il n'y a pas d'interaction de volume exclu. Le nombre d'agrégation des étoiles dynamiques est de 30. Après photo-réticulation, le nombre d'agrégation des étoiles figées a augmenté d'environ 60 % à faible concentration, ce qui indique une réorganisation de la structure.

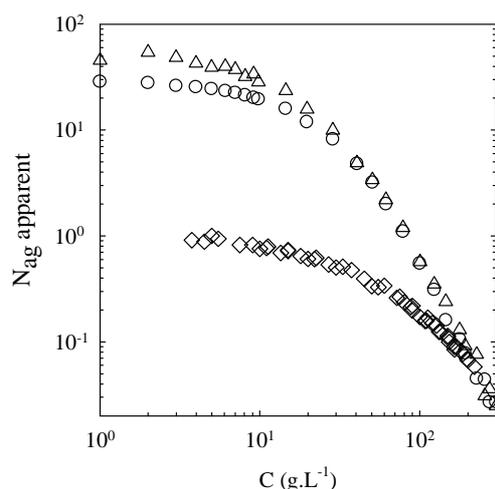


Figure 1 : Évolution du nombre d'agrégation apparent en fonction de la concentration pour des POE linéaires (\diamond), des étoiles dynamiques (\circ) et des étoiles figées (Δ) de POE-b-PAME.

La diffusion dynamique de la lumière a également été étudiée sur une large gamme de concentrations afin de déterminer la dépendance du coefficient de diffusion coopérative avec la concentration. Le rayon hydrodynamique R_h des étoiles peut alors être déterminé comme cela a été décrit dans le chapitre 2. La figure 2 représente la dépendance en concentration du rayon hydrodynamique apparent. En milieu dilué, le rayon hydrodynamique apparent correspond au R_h des étoiles. Il est de 9 nm pour les étoiles dynamiques. Lorsque la

concentration augmente, le rayon hydrodynamique apparent diminue car il est influencé par les interactions de volume exclu.

De même que pour le nombre d'agrégation, le rayon hydrodynamique augmente après photo-réticulation à faibles concentrations et est de 11 nm.

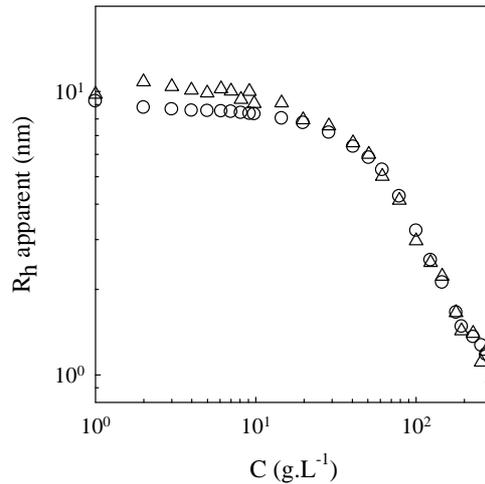


Figure 2 : Évolution du rayon hydrodynamique apparent en fonction de la concentration pour des étoiles dynamiques (○) et des étoiles figées (Δ) de POE-b-PAME.

Pour des sphères dures sans interaction, la dépendance de la compressibilité osmotique avec la fraction volumique a été décrite par l'équation de Carnahan et Starling^[1] (équation 1) prédisant l'évolution de l'intensité diffusée normalisée $I(C) / I(C=0)$ en fonction de la fraction volumique effective ϕ_{eq} :

$$\frac{I(C)}{I(C=0)} = \frac{(1 - \phi_{eq})^4}{1 + 4\phi_{eq} + 4\phi_{eq}^2 - 4\phi_{eq}^3 + 4\phi_{eq}^4} \quad \text{Équation 1}$$

avec $\phi_{eq} = C / C^*$, où $C^* = \frac{3.N_{ag}.M_{unimère}}{4.\pi.R^3.N_a}$, Équation 2

et R le rayon équivalent pour les sphères dures.

On peut, dans une première approximation, traiter les étoiles comme des sphères dures avec un volume effectif. La figure 3 représente l'évolution de l'intensité diffusée normalisée en fonction de la fraction volumique effective pour les chaînes de POE ($C^* = 380 \text{ g.L}^{-1}$), les étoiles dynamiques ($C^* = 200 \text{ g.L}^{-1}$) et les étoiles figées in situ ($C^* = 140 \text{ g.L}^{-1}$), mesurées à différentes concentrations. Les valeurs de C^* sont obtenues en comparant la dépendance en

concentration initiale avec l'équation 1. Le modèle (équation 1) s'applique bien à nos valeurs expérimentales pour des faibles valeurs de ϕ_{eq} . Au-delà de $\phi_{eq} = 0,35$, le comportement des étoiles dévie de celui des sphères dures, car les couronnes des étoiles s'interpénètrent mais aussi car le nombre d'agrégation des étoiles dynamiques n'est pas constant à fortes concentrations (voir ci-dessous).

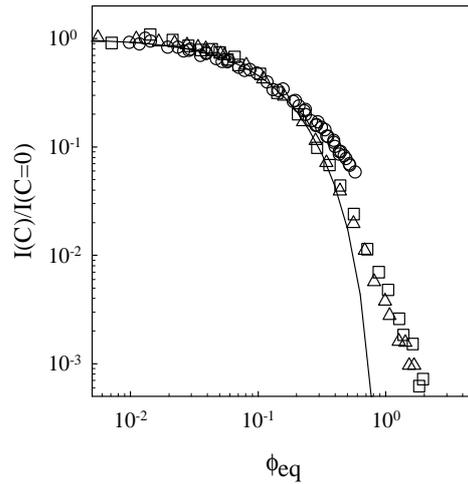


Figure 3 : Évolution de $I(C) / I(C=0)$ en fonction de la fraction volumique effective pour les POE précurseurs (\circ), les étoiles dynamiques (Δ) et les étoiles figées (\square). La ligne représente l'équation 1.

L'effet de la température sur la compressibilité osmotique a déjà été étudié sur des systèmes similaires^[2,3]. Lorsque la température augmente, la fraction volumique effective des étoiles diminue, ce qui correspond à une diminution du second coefficient du Viriel dû à la déshydratation des segments POE lorsque la température augmente^[4]. Dans notre cas, les variations du nombre de bras et du rayon hydrodynamique à faibles concentrations sont négligeables.

Le vrai nombre d'agrégation des étoiles figées peut être mesuré après dilution. La figure 4 présente l'évolution de N_{ag} et R_h des étoiles figées à différentes concentrations. Ils restent tous les deux constants jusqu'à une concentration d'environ 100 g.L^{-1} mais augmentent de manière significative à plus fortes concentrations. Le début de cette augmentation commence à une concentration correspondant à la concentration de recouvrement C^* des étoiles dynamiques ($C^* \approx 100 \text{ g.L}^{-1}$), calculée selon l'équation 2, en utilisant le rayon hydrodynamique R_h comme le rayon équivalent des sphères dures. On peut comparer les

valeurs de R (calculées avec l'équation 1) et de R_h (mesurées) pour les étoiles dynamiques et les étoiles figées en milieu dilué :

- pour les étoiles dynamiques, $R = 7,2$ nm et $R_h = 9$ nm.
- pour les étoiles figées, $R = 9,2$ nm et $R_h = 11$ nm.

Les étoiles figées sont plus grandes car leur nombre d'agrégation est supérieur à celui des étoiles dynamiques. R est proche mais plus petit.

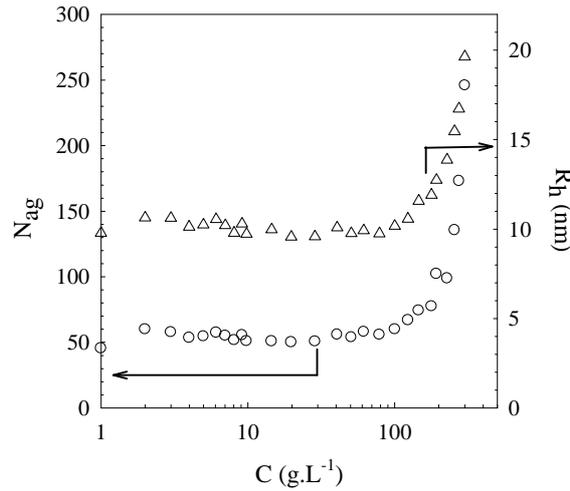


Figure 4 : Évolution du nombre d'agrégation (\circ) et du rayon hydrodynamique (Δ) en fonction de la concentration à laquelle les étoiles dynamiques ont été réticulées. Les échantillons ont été mesurés à une concentration tendant vers zéro ($1g.L^{-1}$) pour avoir les vrais N_{ag} et R_h . L'axe horizontal supérieur représente la fraction volumique effective ϕ_{eq} .

Le schéma suivant (figure 5) illustre l'évolution de la taille des étoiles en fonction de la concentration. Le rayon du cœur $R_{cœur}$ est considéré comme dense et sphérique, et peut être calculé à partir de l'équation 3 suivante :

$$R_{cœur} = \sqrt[3]{\frac{N_{ag} \cdot M_{cœur}}{d \cdot N_A} / \frac{4}{3}\pi} \quad \text{Équation 3}$$

avec $M_{cœur}$ la masse molaire du bloc constituant le cœur, d la densité et N_A le nombre d'Avogadro. Le rayon de la couronne est ensuite déduit en soustrayant le rayon du cœur au rayon total de l'étoile. Lorsque la concentration augmente, la taille des étoiles augmente. Plus le système est concentré et plus l'étoile possède de bras. L'encombrement stérique contraint alors les chaînes à s'étirer.

Un nombre d'agrégation constant est attendu pour les systèmes dynamiques, puisque celui-ci est déterminé par la minimisation de l'énergie libre qui résulte de la balance entre la réduction de la tension interfaciale du bloc hydrophobe et les contraintes stériques au sein de la couronne hydrophile. Le nombre d'agrégation augmente de manière significative lorsque le système devient très dense. Il semblerait donc que ce phénomène soit conduit par une augmentation des interactions de volume exclu entre les étoiles. Au départ, les unimères ajoutés forment de plus en plus d'étoiles avec un nombre de bras constant. Une fois que le système a atteint sa limite de densité, il n'y a plus de place pour former de nouvelles étoiles. Les unimères ajoutés s'insèrent alors dans les étoiles existantes.

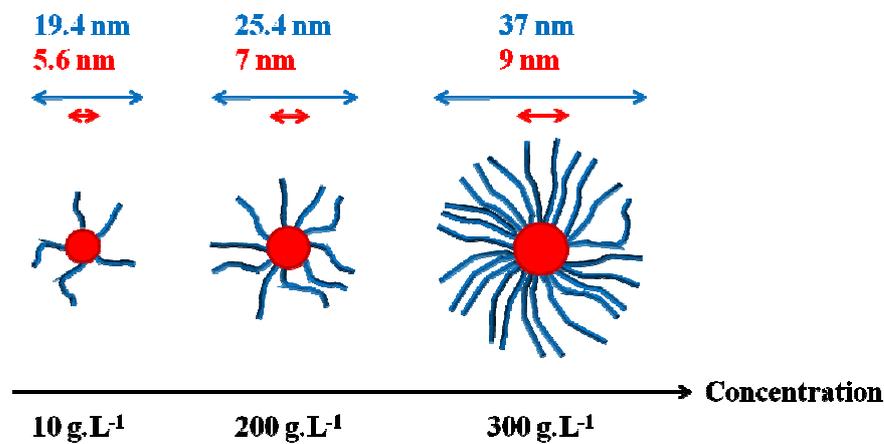


Figure 5 : Représentation schématique de l'évolution de la taille des étoiles avec la concentration.

Il est possible de comparer l'évolution de la taille des étoiles en fonction du nombre d'agrégation avec le modèle de Daoud et Cotton (chapitre bibliographie) où : . La figure 6 présente l'évolution du rayon en fonction du nombre d'agrégation. La pente obtenue est de 0,45 et n'est pas en adéquation avec le modèle. Le rayon de la couronne varie également comme $N_{ag}^{0,45}$, ce qui est trop important. Le modèle ne s'applique pas, ce qui peut s'expliquer par le fait que le cœur représente $\frac{1}{4}$ de la taille totale de l'étoile et n'est donc pas négligeable. Dans notre cas, les conditions de lois d'échelle ne sont pas réunies car les polymères sont trop petits.

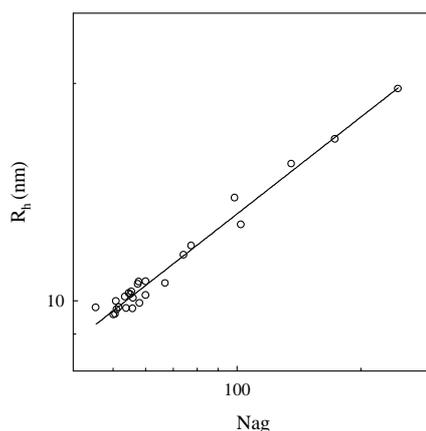


Figure 6 : Évolution de la taille de l'étoile en fonction du nombre d'agrégation N_{ag} pour des étoiles figées de polymère.

La concentration molaire des étoiles a été calculée en divisant la concentration molaire en copolymère par le nombre d'agrégation. La figure 7 montre l'évolution de la concentration en étoiles dynamiques en fonction de la concentration massique en copolymère. La concentration molaire des étoiles augmente linéairement avec la concentration en copolymère, jusqu'à la concentration de recouvrement C^* . À plus forte concentration en polymère, la concentration molaire devient constante. Ceci est cohérent avec notre hypothèse précédente. À faible concentration en polymère, le nombre d'étoiles augmente alors que le nombre d'agrégation reste constant. Quand les étoiles dynamiques commencent à s'interpénétrer, le système se réarrange pour garder le même nombre d'étoiles, c'est-à-dire la même distance entre les centres des particules.

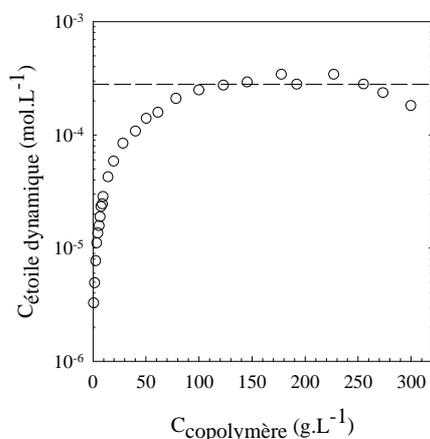


Figure 7 : Évolution de la concentration molaire en étoile dynamique en fonction de la concentration en masse de copolymère.

Résumé. Le nombre de bras des étoiles figées peut être contrôlé par la concentration à laquelle la réticulation est effectuée. En-dessous de la concentration de recouvrement C^* , le nombre de bras est constant. Au-delà de C^* , le nombre de bras augmente linéairement et de manière continue avec la concentration. À partir d'une fraction effective critique, le comportement des étoiles dévie de celui des sphères dures à cause de l'interpénétration des couronnes.

1.2. Propriétés rhéologiques

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés rhéologiques des étoiles dynamiques et figées afin de comprendre quelle est l'influence de la dynamique d'échange des bras sur la transition liquide-solide et la viscosité.

À forte concentration, les étoiles s'interpénètrent les unes avec les autres. Si la concentration est assez forte, les étoiles se coincent et une transition liquide-solide apparaît (« jamming »). Cette transition réversible dépend à la fois de la concentration et de la température. La figure 8 présente l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la température pour des étoiles dynamiques.

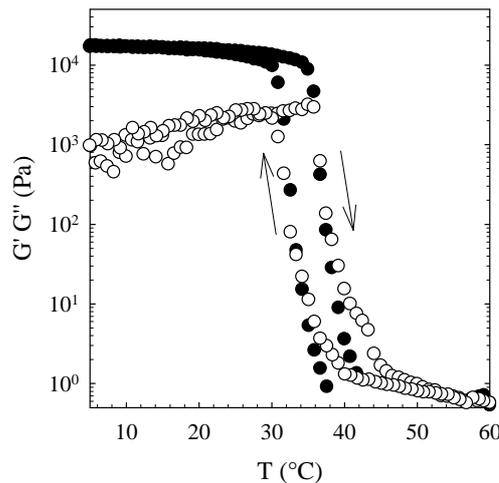


Figure 8 : Évolution des modules de conservation G' (●) et de perte G'' (○) en fonction de la température (aller / retour) pour des étoiles dynamiques, à une concentration de 200 g.L^{-1} et à 1 Hz .

Quand le copolymère POE-*b*-PAME est dissous dans l'eau à une concentration de 200 g.L^{-1} , les étoiles dynamiques se comportent comme un solide à basse température et comme un liquide à haute température. Cette transition est causée par une augmentation des interactions de volume exclu entre les segments POE lorsque la température diminue. La rampe en température est effectuée à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. En refroidissant, la transition liquide-solide des étoiles dynamiques apparaît vers 30°C et est très abrupte. Le système fond à une température un peu plus élevée (35°C). Cette différence dépend des vitesses de chauffage et de refroidissement. Plus les vitesses seront faibles et plus la différence de température entre la solidification (T_g) et la fonte (T_f) sera faible. La transition est discontinue : le système passe d'un état liquide à solide en quelques degrés. De plus, il est impossible d'obtenir un système stable lorsque la température est proche de T_f ou de T_g . Ces résultats sont en accord avec les observations de Renou et al.^[5] faites sur des micelles de polymère POE-Alkyle. Dans l'état solide, G' est supérieur à G'' et indépendant de la fréquence.

Comme le présente la figure 9, les étoiles figées montrent la même transition liquide-solide discontinue mais à des températures plus élevées de 20°C (50°C pour la solidification et 55°C pour la fonte). Cette transition liquide-solide ne nécessite donc pas une dynamique d'échange des bras entre les étoiles pour présenter un caractère discontinu. La suppression de la dynamique d'échange des bras induit une augmentation de l'énergie associée à la fonte des étoiles figées. À l'inverse, en refroidissant le système, celui-ci se coince plus facilement et la solidification apparaît plus tôt.

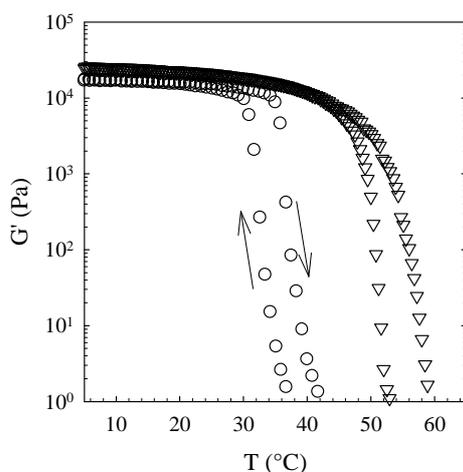


Figure 9 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température pour des étoiles dynamiques (\circ) et des étoiles figées (∇) in situ à une concentration de 200 g.L^{-1} .

La figure 10 témoigne de l'impact de la photo-réticulation sur la température de solidification. Il y a une augmentation systématique de la température de transition après suppression de la dynamique d'échange des bras, quelle que soit la concentration. Pour une concentration donnée, les étoiles figées solidifient plus facilement que les étoiles dynamiques. Pour une température fixe, il faudra une concentration plus élevée en étoiles dynamiques pour obtenir un solide que pour les étoiles figées. Il semblerait donc que l'absence de dynamique d'échange favorise la transition liquide-solide des étoiles.

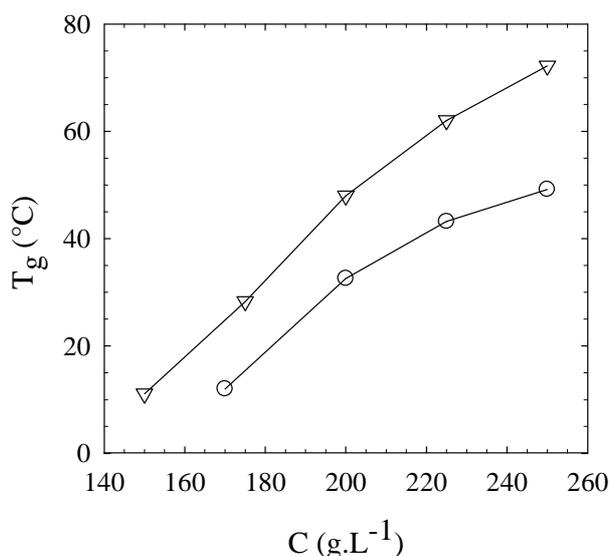


Figure 10 : Évolution de la température de solidification en fonction de la concentration pour des étoiles dynamiques (○) et des étoiles figées (▽) in situ.

Le fait que la température de solidification augmente après photo-réticulation signifie que la transition liquide-solide pourrait être induite par irradiation à une température au-dessus de T_f pour les étoiles dynamiques et en dessous de T_g pour les étoiles figées. Cela a pu être démontré par irradiation in-situ sur le rhéomètre, en utilisant un Peltier transparent (figure 11). L'échantillon est chauffé à 60°C, afin de présenter un comportement liquide. L'irradiation est ensuite déclenchée à $t = 25$ secondes. Une transition liquide-solide apparaît au moment de l'irradiation. Il est donc possible de passer d'un système liquide à solide par irradiation, c'est-à-dire en supprimant la dynamique d'échange des bras.

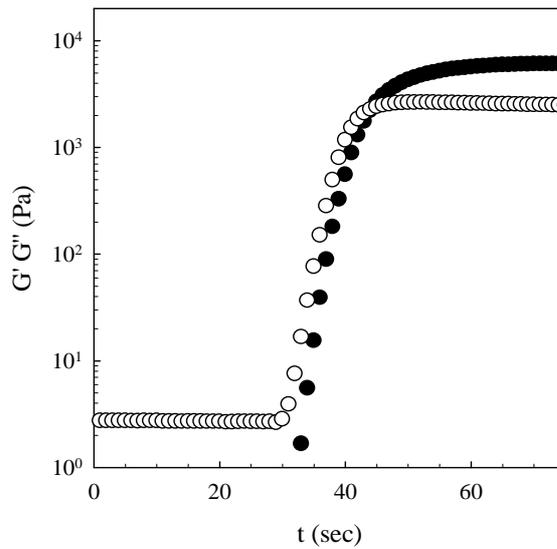


Figure 11 : Évolution des modules de conservation G' (●) et de perte G'' (○) en fonction du temps pendant l'irradiation à 60°C pour des étoiles dynamiques à 200 g.L^{-1} . L'irradiation est déclenchée à $t = 25\text{secondes}$.

L'effet de la photo-réticulation sur le module élastique au plateau G_0 a été étudié et est présenté sur la figure 12. L'effet négligeable implique que la dynamique d'échange des bras n'a pas d'effet significatif sur le module élastique des étoiles de polymère dans l'état solide.

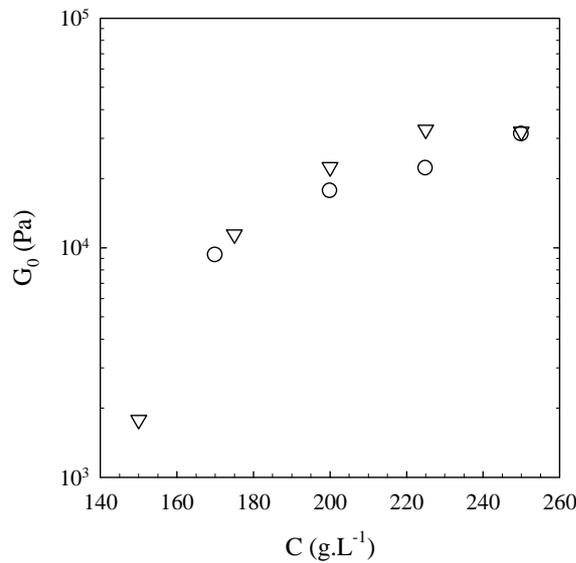


Figure 12 : Évolution du module élastique G_0 au plateau en fonction de la concentration pour les étoiles dynamiques (○) et les étoiles figées (▽), à $T=5^{\circ}\text{C}$.

La figure 13 montre l'évolution du module de conservation G' en fonction de la température lors de la solidification pour différentes concentrations. On constate que la

température de transition augmente avec la concentration. On remarque également que les modules augmentent avec la concentration et semblent être peu sensibles à la température aux fortes concentrations.

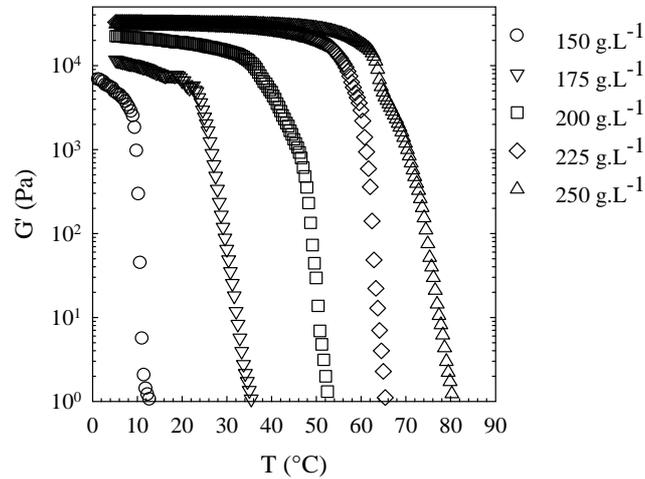


Figure 13 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température lors de la solidification (5°C/min) pour des étoiles figées à différentes concentrations.

Nous venons de regarder la transition liquide-solide au travers des modules de conservation G' et de perte G'' , mais la transition peut également être regardée au travers de la viscosité dynamique η' . La figure 14 présente l'évolution de la viscosité dynamique η' en fonction de la température pour les étoiles figées à différentes concentrations. Pour des températures supérieures à T_g , la viscosité dynamique suit une évolution linéaire avec la température. Lorsque la température atteint la température critique de solidification, la viscosité dynamique diverge. Comme les valeurs augmentent avec le temps, il est impossible de mesurer une viscosité stable au-delà d'une certaine valeur critique. Les traits en pointillés montrent que, quelles que soient les concentrations, la viscosité a la même dépendance en température. L'extrapolation de l'évolution linéaire de η' en fonction de T permet d'estimer les valeurs de la viscosité dynamique pour $T < T_g$.

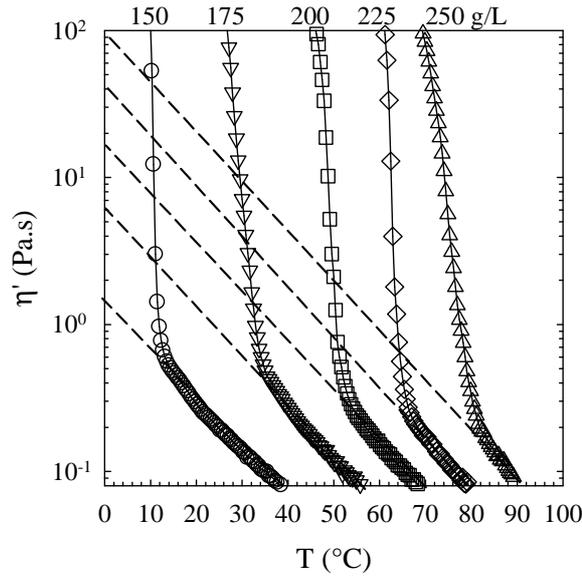


Figure 14 : Évolution de la viscosité dynamique η' en fonction de la température ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) pour des étoiles figées à différentes concentrations.

À partir de cette figure, il est donc possible de remonter à la viscosité dynamique des étoiles en fonction de la température pour chaque concentration. La figure suivante (15) illustre l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la concentration pour les étoiles dynamiques à différentes températures. Les symboles ouverts représentent les points réellement mesurés et les symboles fermés représentent les valeurs extrapolées. Le même protocole est appliqué aux étoiles figées. On peut remarquer que la viscosité n'augmente que légèrement avec la concentration quand celle-ci est en dessous de la concentration de recouvrement C^* . Au-delà, la viscosité augmente brutalement. Le même comportement est observé pour les étoiles figées.

La viscosité relative η_r est obtenue en divisant la viscosité dynamique des étoiles par la viscosité du solvant à chaque température. Il est possible de superposer les courbes en effectuant des translations en concentration (a_C) afin d'obtenir une courbe maîtresse de la viscosité relative en fonction de la concentration (figure 16). La température de référence choisie est 20°C . Les facteurs de translation appliqués sont les mêmes pour les étoiles dynamiques et figées. L'évolution de la viscosité du POE linéaire est indiquée pour comparaison^[5].

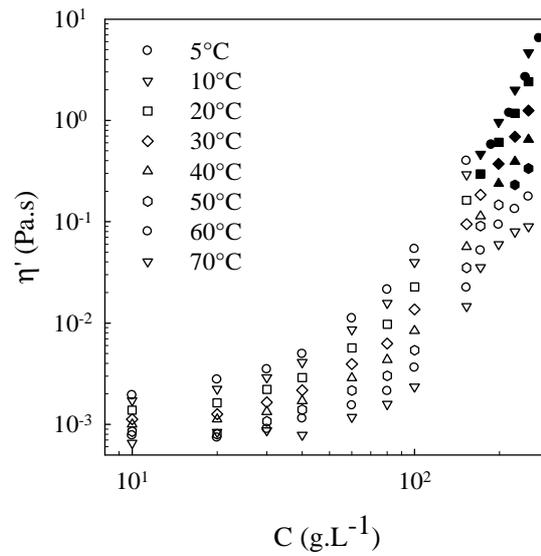


Figure 15 : Évolution de la viscosité dynamique η' en fonction de la concentration pour des étoiles dynamiques à différentes températures. Les symboles ouverts représentent les points mesurés et les symboles fermés représentent les points extrapolés.

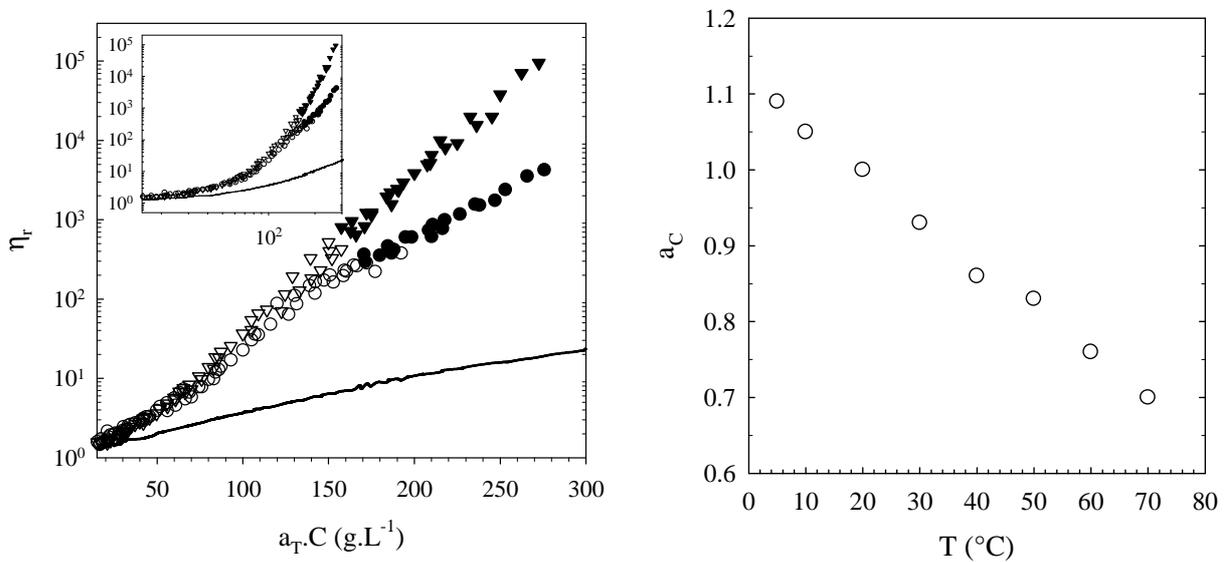


Figure 16 : (a) Courbes maîtresses de la viscosité relative en fonction de la concentration pour les étoiles dynamiques (\circ), les étoiles figées (∇) et le POE linéaire^[51] (—). La température de référence choisie est 20°C. Les symboles fermés représentent des valeurs extrapolées à partir de la dépendance en température de η' dans l'état liquide. (b) Évolution de a_C en fonction de la température.

En dessous de 100 g.L⁻¹, l'effet de la dynamique d'échange des bras sur la viscosité est faible. Au-delà, la viscosité extrapolée des étoiles augmente fortement avec la concentration.

L'augmentation est plus importante dans le cas où l'échange dynamique des bras est arrêté par photo-réticulation. À une concentration forte donnée, les solutions d'étoiles figées sont plus visqueuses que celles d'étoiles dynamiques.

Résumé. Les étoiles présentent une transition liquide-solide discontinue. Plus la concentration augmente et plus la température de solidification est grande. Dans le cas des étoiles figées, l'absence de dynamique d'échange des bras facilite la transition liquide-solide qui a lieu à des concentrations plus faibles et/ou des températures plus hautes que pour les étoiles dynamiques. Enfin, la viscosité relative des étoiles augmente brutalement au-delà de la concentration de recouvrement C^* . Cette augmentation est plus abrupte dans le cas des étoiles figées que dans celui des étoiles dynamiques. La dynamique d'échange n'est pas nécessaire pour obtenir la transition liquide-solide et favorise l'état solide.

1.3. Cristallisation

Cette partie concerne la cristallisation des étoiles dynamiques et des étoiles figées. La détermination des conditions de cristallisation et du type de réseau formé a été réalisée par diffusion des rayons-X aux petits angles.

La figure 17 illustre l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour des solutions d'étoiles dynamiques et figées, à 200 g.L^{-1} et 20°C . Le premier pic met en évidence un ordre liquide. Cependant, de larges domaines sont cristallisés. La position relative des pics de Bragg ($q_1:q_2:q_3 = \sqrt{2}:\sqrt{4}:\sqrt{6}$) correspond aux plans (110), (200) et (211). Elle révèle la formation d'un réseau cubique centré (BCC). Nous ne pouvons pas, dans notre cas, faire la distinction entre un réseau cubique centré ou cubique simple car la distinction ne se fait qu'au septième pic. Néanmoins, Nicolai et al.^[2] ont montré la formation d'un réseau BCC pour un système similaire. Ils ont aussi montré que la fraction de la phase cristalline augmentait progressivement avec la concentration. On remarque qu'après photo-réticulation, les étoiles figées restent cristallisées. Ceci prouve que la suppression de la dynamique d'échange n'inhibe pas la cristallisation. À priori, la dynamique n'est pas nécessaire en elle-même pour que les étoiles cristallisent.

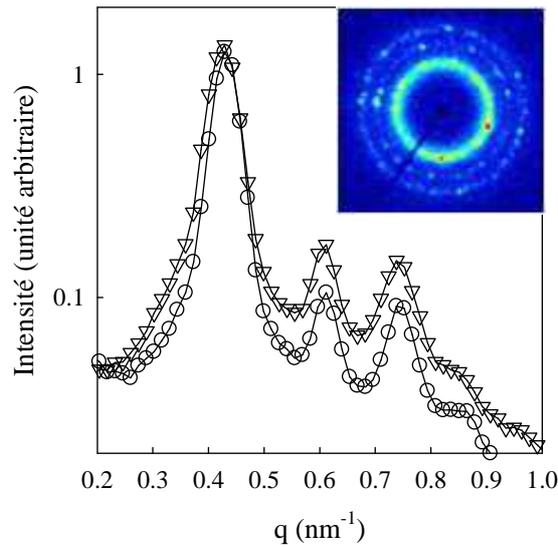


Figure 17 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour des étoiles dynamiques (\circ) et des étoiles figées (∇) à 200 g.L^{-1} et 20°C . L'insert représente une image 2D de la cristallisation.

Nous pouvons également remarquer que la position des pics reste la même, ce qui montre que le nombre d'étoiles reste le même, donc que la photo-réticulation in situ ne change pas le nombre d'agrégation à forte concentration, contrairement à ce qui a été observé pour les plus faibles concentrations. À partir de la position du premier pic ($q_1=0,43\text{nm}^{-1}$), il est possible de calculer le paramètre de maille a (équation 4) :

$$a = \sqrt{2} \cdot \frac{2\pi}{q_1} = 20,7 \text{ nm} \quad \text{Équation 4}$$

Une maille contient deux étoiles : une au centre, puis une dans chaque coin, commune à huit autres mailles. Le nombre d'étoiles par unité de volume est donc égale à : $2 / a^3$. Il en découle la concentration molaire en étoile qui est : $C_{\text{mol}} = 2 / (N_a \cdot a^3)$. Le nombre de bras est donc égal à la concentration molaire en bras ($C/M_{\text{unimère}}$) divisée par la concentration molaire en étoile. Le nombre de bras peut alors être calculé de la manière suivante (équation 5) :

$$N_{ag} = \frac{C \cdot (N_a \cdot a^3)}{2 \cdot M_{\text{unimère}}} \quad \text{Équation 5}$$

Il s'en suit un nombre de bras qui est de 88, à la fois pour les étoiles dynamiques et les étoiles figées. La concentration de recouvrement C^* a pu être calculé grâce à l'équation 2.

Pour notre système, $C^* = 127 \text{ g.L}^{-1}$, ce qui signifie qu'à 200 g.L^{-1} , le système est au-dessus de C^* .

Bien que la suppression de la dynamique d'échange ne fasse pas disparaître la cristallisation, il est intéressant de regarder si elle peut empêcher sa formation. Pour cela, nous avons chauffé les étoiles figées cristallisées. D'après la figure 18, nous pouvons remarquer que les domaines cristallins disparaissent complètement à 80°C . Il est en de même pour les étoiles dynamiques. La suspension d'étoiles figées est ensuite refroidie. En dessous de 60°C , les pics de Bragg réapparaissent rapidement. Aucune différence de cinétique de cristallisation n'a été observée entre les étoiles dynamiques et les étoiles figées.

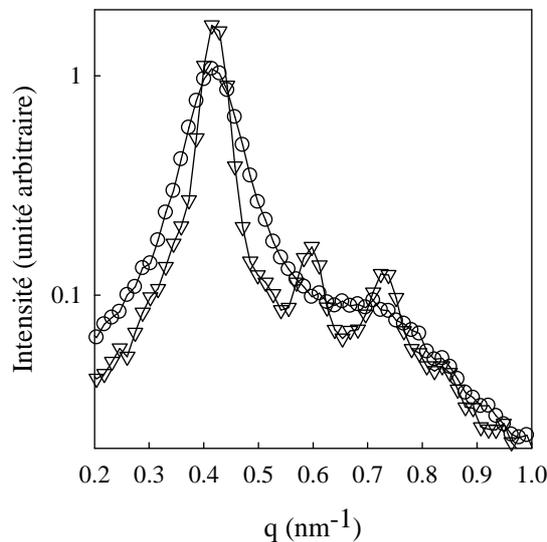


Figure 18 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour des étoiles figées à 200 g.L^{-1} lors du refroidissement de 80°C (○) à 58°C (▽).

Cette observation montre clairement que la dynamique d'échange n'est pas nécessaire à la cristallisation. Cependant, nous avons remarqué dans notre étude bibliographique que la cristallisation des étoiles figées était très difficile à observer. Kapnistos et al.^[6] n'ont pas réussi à observer la cristallisation d'étoiles de polybutadiène. Cela pourrait être dû à une polydispersité en taille, comme l'a suggéré von Ferber^[7].

Notre observation très claire de la cristallisation des étoiles rejoint celle de Ishizu^[8] et Uchida^[9]. Ils ont observé la cristallisation d'étoiles figées de poly(isoprène), avec un nombre

de bras allant de 90 à 237. Ils ont également réussi à observer la cristallisation d'étoiles de copolymère à gradient poly(styrène)-poly(isoprène).

Il semblerait donc que la cristallisation des étoiles ne soit pas propre à notre système d'étoiles de POE. Il est intéressant de noter que la position du premier pic du facteur de structure du liquide est la même que celle du premier pic de Bragg. Le fait que la position du pic ne bouge pas lorsque le système fond suggère que le plan (110), correspondant au premier pic, soit conservé même à haute température. Nous pensons que le plan est conservé mais que l'ordre dans ce plan disparaît.

Résumé. Les étoiles dynamiques cristallisent facilement et forment un réseau cubique centré BCC. La photo-réticulation in situ des étoiles ne fait pas fondre les cristaux. Une fois fondues, les étoiles figées cristallisent aussi facilement que les étoiles dynamiques. La dynamique d'échange des bras n'est donc pas nécessaire pour obtenir une cristallisation rapide des étoiles figées de polymère. Ceci infirme donc l'hypothèse selon laquelle la cristallisation relativement facile des étoiles dynamiques serait due à la présence de l'échange dynamique de bras.

1.4. Discussion

La transition liquide-solide est conduite par les répulsions entre les étoiles de polymère et ne nécessite pas la présence de dynamique d'échange. Les mesures de SAXS ont montré que les étoiles, dynamiques et figées, formaient un réseau cubique centré. Lorsque le système fond, le premier pic s'élargit, mais reste à la même position. Nous pouvons penser que dans l'état désordonné, les étoiles sont organisées en plans qui peuvent glisser les uns par rapport aux autres. Les étoiles restent désordonnées au sein de ces plans même si la distance interplanaire ne varie pas (figure 19a). Lorsque la température diminue (ou lorsque la concentration augmente), les répulsions entre les étoiles augmentent. Il est alors plus difficile pour les plans de bouger les uns par rapport aux autres. Dans ce schéma, nous expliquons la transition liquide-solide par l'immobilisation des plans lorsque la répulsion entre les étoiles dépasse un seuil critique. Pour pouvoir glisser, les plans doivent s'écarter les uns des autres,

induisant une force normale, comme cela a déjà été observé précédemment pour des étoiles dynamiques dans l'état solide^[10].

Il semblerait que ce processus de blocage puisse être lent proche du seuil critique. Dans l'état solide (figure 19b), les étoiles sont organisées selon un réseau cubique centré à l'intérieur de ces plans qui deviennent les (110) de la phase cubique. Ce processus de blocage intervient avant la formation du réseau cubique centré, comme il a été montré précédemment^[2]. De plus, la fraction cristalline est très faible proche de la transition et le module élastique n'est pas corrélé avec la fraction de phase cristalline.

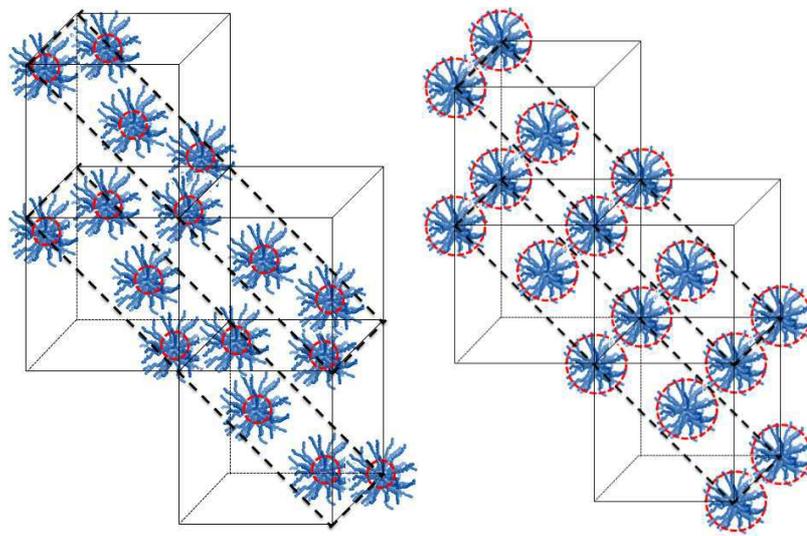


Figure 19: Schéma représentant (a) l'état liquide pour un système d'étoiles de polymère désordonnées au sein de plans, (b) l'état solide cristallin.

L'effet de la dynamique d'échange est donc double. Elle permet d'une part l'augmentation du nombre de bras avec la concentration, ce qui, indirectement, conduit à la transition liquide-solide. D'autre part, elle diminue la viscosité des étoiles dans l'état liquide et facilite le glissement des plans les uns par rapport aux autres.

1.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons regardé l'influence de la dynamique d'échange sur les propriétés rhéologiques et structurales d'étoiles dynamiques et figées ayant le même nombre de bras.

Nous avons vu que les étoiles dynamiques et figées présentaient toutes les deux une transition liquide-solide, mais à des températures plus élevées dans les cas des étoiles figées. La suppression de la dynamique d'échange dans l'état liquide entraîne une augmentation de la viscosité. Elle favorise également la transition liquide-solide des étoiles à une température plus haute. En revanche, aucune influence n'a été observée sur la cristallisation.

Nous avons proposé un scénario pour expliquer nos observations, où les étoiles seraient organisées selon des plans capables de glisser les uns sur les autres. La diminution de la température ou l'augmentation de la concentration entraînerait une augmentation des répulsions, à l'origine du coincement des plans les uns par rapport aux autres. Ensuite, les étoiles s'ordonneraient pour former partiellement un réseau cubique centré.

Les résultats présentés dans ce chapitre suggèrent que la cristallisation des étoiles dynamiques serait favorisée par la capacité du système à adapter son nombre de bras à une valeur optimale. Cela implique qu'une fois le nombre de bras optimal atteint, la dynamique ne soit plus nécessaire à la cristallisation. Dans le chapitre suivant, nous nous proposons donc d'étudier l'influence du nombre de bras sur les propriétés des étoiles figées, en les comparant toujours avec les étoiles dynamiques.

2. Impact du nombre de bras

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de moduler le nombre de bras des étoiles. Dans la suite de notre étude, nous avons réticulé des étoiles dynamiques à différentes concentrations afin d'obtenir un panel d'étoiles figées avec différents nombres de bras. L'objectif de cette étude est de regarder l'influence du nombre de bras des étoiles sur les propriétés rhéologiques et structurales, en fonction de la concentration et de la température.

2.1. Nombre de bras et taille

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution du nombre d'agrégation apparent en fonction de la concentration, présentée figure 20. En régime dilué, les étoiles figées in situ à 10 et 50 g.L⁻¹ ont un nombre d'agrégation assez similaire. Les étoiles figées à 300 g.L⁻¹ voient leur nombre d'agrégation multiplié par 3,5. Il est intéressant de souligner que quel que soit le vrai nombre d'agrégation des étoiles figées (déterminé par extrapolation à concentration nulle), toutes les courbes se superposent en régime plus concentré, au-delà de la concentration de « jamming », où seules les fluctuations de densité du POE sont visibles. L'effet du nombre de bras sur la compressibilité osmotique est donc négligeable à fortes concentrations ($C > 60$ g.L⁻¹), montrant que la pression osmotique n'est pas déterminée par le nombre d'étoiles mais par la concentration des segments de POE. Le même comportement est observé pour le rayon hydrodynamique des étoiles figées en fonction de la concentration.

La figure 21 présente l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la fraction volumique effective des étoiles figées in situ et des étoiles figées à 10 g.L⁻¹ et 300g.L⁻¹, mesurée à différentes concentrations. La déviation du comportement des étoiles par rapport à celui des sphères dures est due à l'interpénétration des couronnes. Cette déviation est d'autant plus importante que le nombre de bras des étoiles est petit. Plus le nombre de bras est faible et plus les étoiles ont un comportement proche de celui des chaînes de polymère. À l'inverse, plus le nombre de bras est grand et plus les étoiles ont un comportement proche de celui des sphères dures. De cette figure, nous pouvons conclure que les étoiles figées à 300 g.L⁻¹ sont plus dures que les étoiles figées in situ ou à faible concentration.

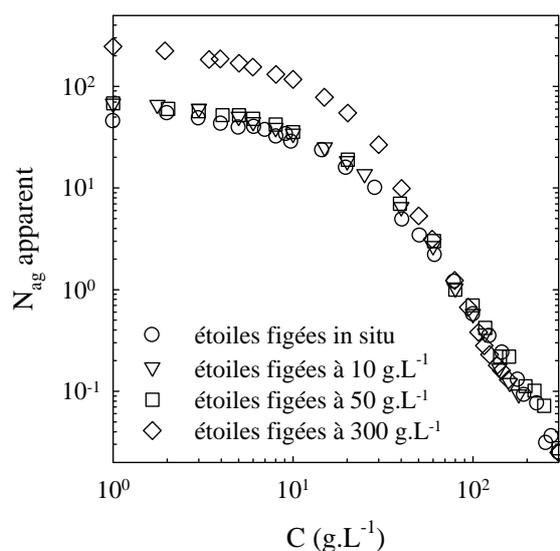


Figure 20 : Évolution du nombre d'agrégation apparent en fonction de la concentration pour des étoiles figées à différentes concentrations.

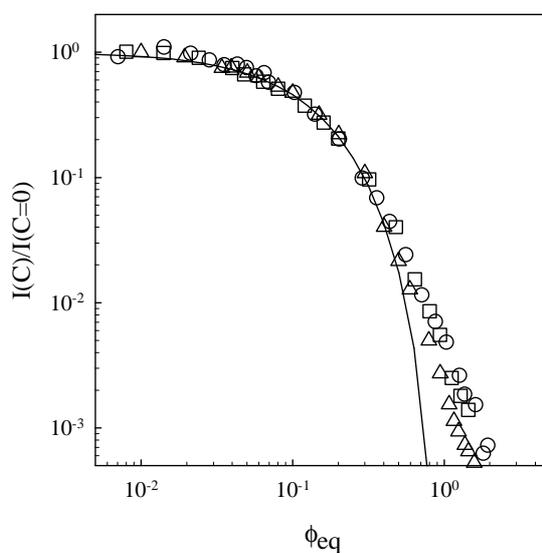


Figure 21 : Évolution de $I(C)/I(C=0)$ en fonction de la fraction volumique effective ϕ_{eq} pour les étoiles figées in situ (\circ) et les étoiles figées à 10 g.L^{-1} (\square) et 300 g.L^{-1} (Δ). La ligne correspond à l'équation 1.

Résumé. Il est possible de moduler le nombre de bras des étoiles en faisant varier la concentration à laquelle l'échantillon est réticulé. Plus le nombre de bras des étoiles est important et plus leur comportement est proche de celui des sphères dures.

2.2. Effet du nombre de bras sur les propriétés rhéologiques

Cinq étoiles de polymères figées avec un nombre de bras différent ont été formées par photo-réticulation d'étoiles dynamiques à différentes concentrations. Le tableau suivant (1) récapitule ces données. C^* est calculé selon l'équation 2.

Tableau 1 : Correspondance entre la concentration de réticulation et les caractéristiques des étoiles figées formées.

$C_{\text{réticulation}} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	N_{ag}	$R_h \text{ (nm)}$	$C^* \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$
50	54	9.8	143
110	63	10.3	140
150	74	11.6	118
200	102	12.7	122
250	136	15.5	90

L'effet du nombre de bras sur la transition liquide-solide a été étudié. La figure 22 présente l'évolution de la viscosité dynamique η' en fonction de la température pour les cinq étoiles formées. Toutes les solutions sont mesurées à une concentration de 200 g.L⁻¹. La transition liquide-solide se déplace vers des températures plus faibles lorsque le nombre de bras diminue. Deux cas peuvent être distingués : les étoiles qui solidifient quand on refroidit les solutions et celles qui restent liquides. À 200 g.L⁻¹, les étoiles figées avec 54 et 63 bras restent liquides jusqu'à 5°C. Pour les étoiles avec 54 bras, le système reste liquide même à des concentrations plus élevées ($C = 250 \text{ g.L}^{-1}$). Pour les étoiles figées avec 74, 102 et 136 bras, nous retrouvons le comportement classique d'une viscosité qui suit une évolution linéaire avec la température, jusqu'à une température critique à laquelle elle diverge. La transition liquide-solide dépend donc de la température et de la concentration comme nous l'avons vu dans la partie précédente, mais également du nombre de bras. Des étoiles avec un nombre de bras trop faible ne présentent pas de transition liquide-solide, même à forte concentration.

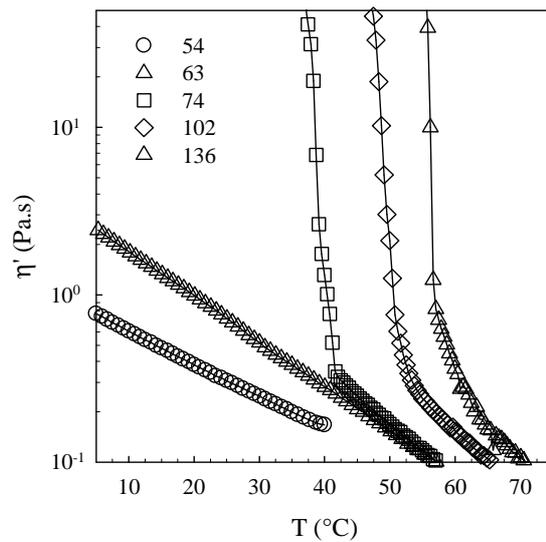


Figure 22 : Évolution de la viscosité dynamique η' lors du refroidissement ($5^\circ\text{C} / \text{min}$) pour des étoiles figées avec un nombre de bras différent, à une concentration de 200 g.L^{-1} .

L'effet du nombre de bras sur la température de solidification a été évalué. La figure 23 représente l'évolution de la température de solidification en fonction de la concentration pour les étoiles dynamiques et les étoiles figées avec un nombre de bras différent. Les étoiles avec 102 bras ne sont pas représentées car leurs températures de solidification sont très proches de celles des étoiles avec 136 bras. Quel que soit le nombre de bras, la température de solidification diminue avec la concentration. Lorsque le nombre de bras augmente, les étoiles figées sont plus dures et leurs températures de solidification sont plus hautes. Il semblerait néanmoins qu'à partir d'un certain nombre de bras (environ 100), celui-ci n'ait plus d'influence sur la transition (T_g semblables pour les étoiles avec 102 et 136 bras). Il est intéressant de remarquer que les étoiles figées avec 74 bras présentent une température de solidification toujours plus élevée que celle des étoiles dynamiques, même à 250 g.L^{-1} , où ces dernières possèdent 136 bras, c'est-à-dire presque deux fois plus. Plus que par le nombre de bras, la transition liquide-solide est surtout favorisée par l'absence de dynamique d'échange, du moment que le nombre de bras est suffisamment grand pour permettre la transition liquide-solide.

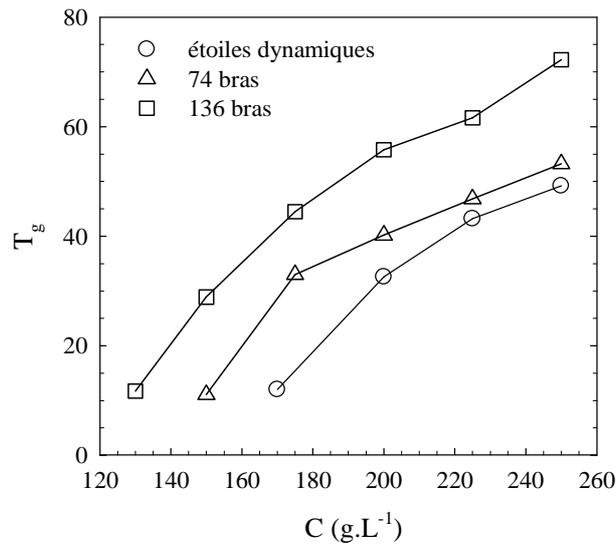


Figure 23 : Évolution de la température de solidification en fonction de la concentration pour les étoiles dynamiques et figées avec différents nombres de bras.

L'effet du nombre de bras sur la viscosité est présenté sur la figure suivante (24). Les courbes maitresses de la viscosité dynamique en fonction de la concentration sont obtenues en appliquant le principe de superposition température-concentration. La température de référence choisie est 20°C. Les symboles ouverts représentent les valeurs mesurées et les symboles fermés représentent les valeurs extrapolées. À faible concentration, la viscosité relative ne dépend que faiblement du nombre de bras. Par contre, à fortes concentrations, elle augmente de plus en plus lorsque le nombre de bras devient plus grand.

De la même façon que nous l'avons observé pour la température de transition, les étoiles figées avec 74 bras (150 g.L⁻¹) ont un comportement intermédiaire entre les étoiles figées in situ (comportement identique à celui des étoiles avec 136 bras) et les étoiles dynamiques. Quant aux étoiles avec 63 bras (110 g.L⁻¹), il est intéressant de voir que malgré l'absence de transition liquide-solide à proprement parlé, leur viscosité est supérieure à celle des étoiles dynamiques. Enfin, les étoiles avec 54 bras (50 g.L⁻¹) présentent le même comportement que celles à 63 bras mais avec une viscosité plus faible.

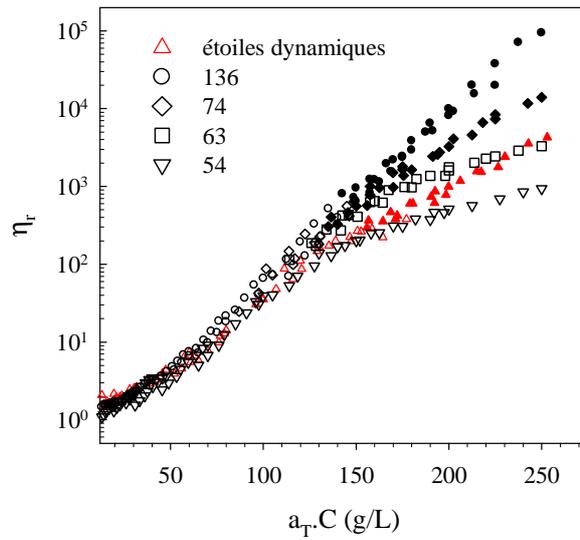


Figure 24 : Courbes maîtresses de la viscosité relative η_r en fonction de la concentration pour les différents systèmes étudiés. La température de référence choisie est 20°C.

Nous avons regardé plus en détail les étoiles figées avec 63 bras (réticulées à 110g.L⁻¹) qui restent liquides à C = 250 g.L⁻¹, mais pour lesquelles la viscosité continue d’augmenter progressivement lorsque la température diminue (figure 25). Lors du refroidissement, le système reste liquide jusqu’à 5°C.

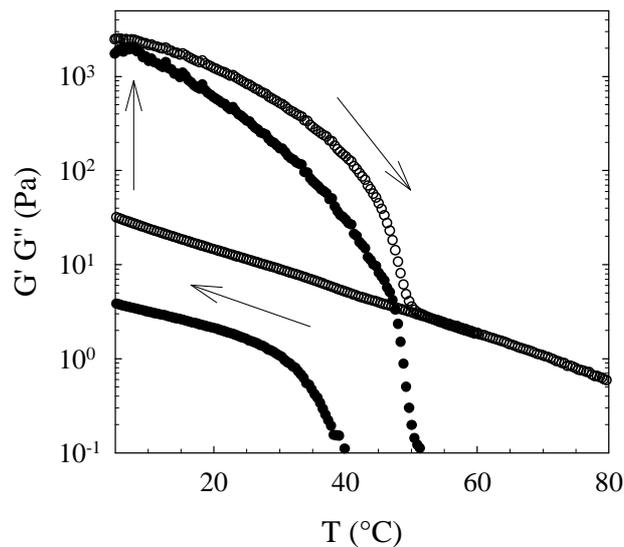


Figure 25 : Évolution des modules de conservation G' (●) et de perte G'' (○) en fonction de la température, pour des étoiles réticulées à 110 g.L⁻¹ et mesurées à 250 g.L⁻¹, $N_{ag} = 63$.

En revanche, si l'échantillon est laissé à 5°C plusieurs heures (figure 26), les modules augmentent. Cependant, le solide obtenu n'est pas stable car G' diminue après avoir atteint un maximum. Nous supposons qu'il y a formation d'un réseau fragile dans une matrice liquide.

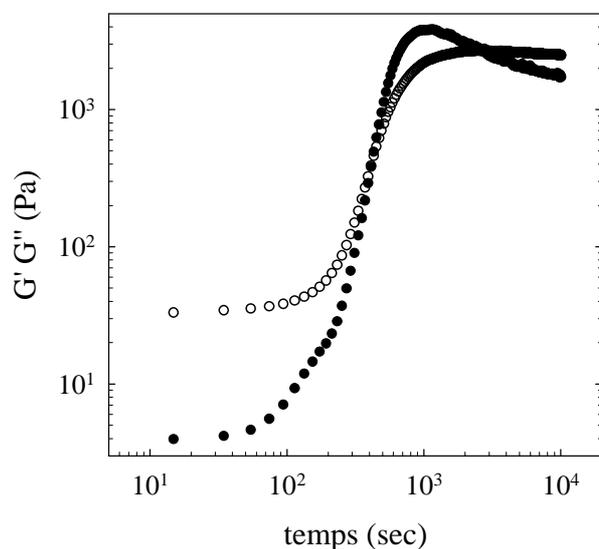


Figure 26 : Évolution des modules de conservation G' (●) et de perte G'' (○) en fonction du temps à 5°C, pour des étoiles réticulées à 100 g.L⁻¹ et mesurées à 250 g.L⁻¹, $N_{ag} = 54$.

Résumé. Il y a un nombre de bras minimum à atteindre pour que les étoiles solidifient. Si le nombre de bras est trop petit, la suspension d'étoile reste liquide. Une fois cette valeur critique atteinte, la transition liquide-solide des étoiles figées sera toujours favorisé par rapport à celle des étoiles dynamiques, quelle que soit la concentration. Au-delà d'un certain nombre de bras, toutes les étoiles se comportent de la même manière.

2.3. Effet du nombre de bras sur la cristallisation

Nous avons vu dans la première partie que les étoiles figées in situ pouvaient cristalliser facilement, et à la même vitesse que les étoiles dynamiques. La cristallisation n'est donc pas favorisée par la présence de l'échange dynamique des bras entre étoiles. Nous avons émis l'hypothèse que ces étoiles in situ pouvaient cristalliser car elles avaient le bon nombre

de bras. En effet, la dynamique d'échange permet aux étoiles dynamiques d'adapter leur nombre de bras à une valeur optimale. Nous avons donc considéré la cristallisation d'étoiles figées en solution à 20 g.L^{-1} avec un nombre de bras plus faibles ($N_{ag} = 63$) que les étoiles formées à 200 g.L^{-1} ($N_{ag} = 102$). La figure 27 présente l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde, lors du refroidissement. La suspension est tout d'abord chauffée à 60°C , où le système est complètement fondu. En baissant la température à 10°C , une cristallisation est observée à partir de 15°C .

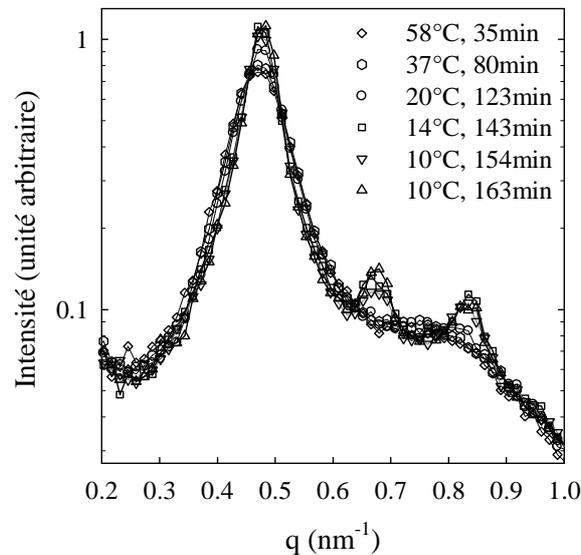


Figure 27 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour des étoiles figées à 20 g.L^{-1} ($N_{ag} = 63$) et mesurées à 200 g.L^{-1} lors du refroidissement de 60°C à 10°C . À chaque température mesurée correspond un temps t , avec $t = 0$ à 60°C .

La figure 28 montre l'évolution des sommes des intensités des pics q_2 et q_3 en fonction du temps pendant le refroidissement, pour les étoiles figées à 200 g.L^{-1} et les étoiles figées à 20 g.L^{-1} . La cristallisation des premières commence dès 70°C alors que celle des secondes ne commence qu'en dessous de 20°C . Ces résultats montrent clairement que la cristallisation est fortement ralentie si le nombre de bras n'est pas à sa valeur optimale.

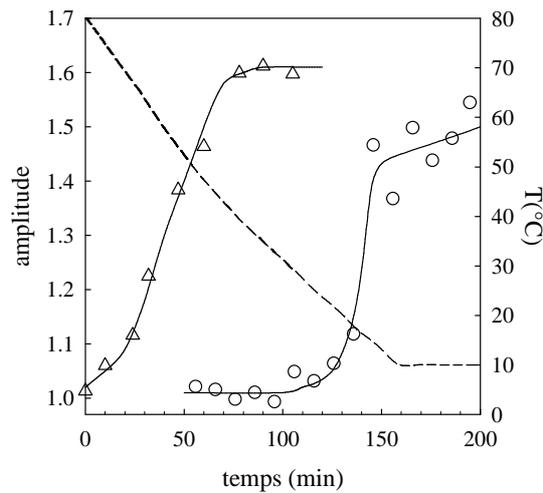


Figure 28 : Évolution de la somme des intensités des pics q_2 et q_3 en fonction du temps, lors du refroidissement de 80°C à 10°C , pour les étoiles figées à 200 g.L^{-1} ($N_{ag} = 88$, Δ) et les étoiles figées à 20 g.L^{-1} ($N_{ag} = 63$, \circ).

Résumé. L'auto-adaptation du nombre de bras favorise la cristallisation des étoiles dynamiques. Si le nombre de bras est trop petit, la cristallisation est très ralentie.

2.4. Conclusion

En photo-réticulant les étoiles dynamiques à différentes concentrations, nous sommes capables de former des étoiles figées avec un nombre de bras varié et précis. L'absence de dynamique d'échange favorise la transition liquide-solide. En revanche, la dynamique d'échange des bras n'a pas d'influence directe sur la cristallisation des étoiles. Les étoiles figées in situ cristallisent aussi facilement que les étoiles dynamiques. La dynamique reste néanmoins importante car elle donne au système la possibilité d'adapter son nombre de bras à une valeur minimale, ce qui permet la cristallisation et la transition liquide-solide. Une fois cette valeur minimale atteinte, la dynamique d'échange n'est plus nécessaire pour induire une cristallisation rapide et la transition liquide-solide. C'est donc l'auto-adaptation du nombre de bras, permise par l'échange dynamique, qui facilite ces deux phénomènes, et non la dynamique en elle-même.

3. Effet de la taille du bloc hydrophobe

Les copolymères à blocs utilisés dans ce travail ont été synthétisés au laboratoire. Il est donc possible de moduler la taille du bloc hydrophobe en faisant varier le rapport monomère / amorceur lors de la polymérisation du HEA. Cette partie est consacrée à l'influence de la taille du bloc hydrophobe sur le nombre d'agrégation du système et ses propriétés rhéologiques. La taille du bloc hydrophile reste fixée à 120 unités oxyde d'éthylène.

3.1. Nombre de bras et taille

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence de la taille du bloc hydrophobe sur le nombre de bras et la taille des étoiles, formées par des chaînes de copolymère avec un bloc hydrophobe allant de 5 à 12 unités. Dans la suite, nous simplifierons les notations en parlant de DPX, avec X le nombre d'unités de répétition dans la chaîne hydrophobe. La figure 29 représente l'évolution du nombre de bras en fonction de la concentration pour les différents systèmes dynamiques étudiés.

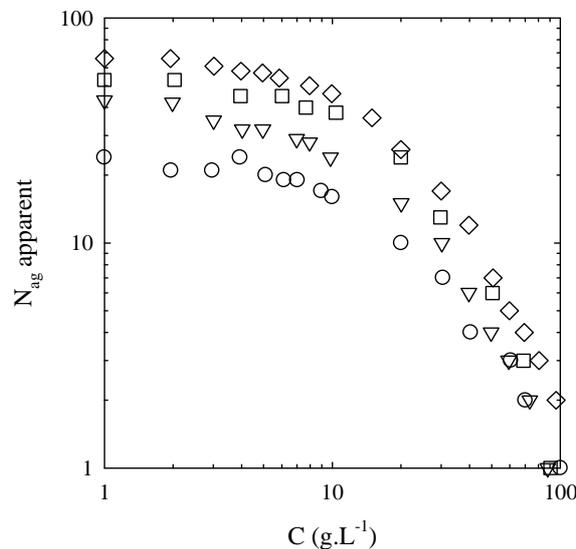


Figure 29 : Évolution du nombre d'agrégation apparent en fonction de la concentration pour des chaînes de copolymère avec : DP5 (\circ), DP7 (∇), DP10 (\square) et DP12 (\diamond).

Quelle que soit la taille du bloc hydrophobe, l'intensité diffusée chute lorsque la concentration augmente à cause des interactions de volume exclu entre les chaînes de POE, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre.

La figure 30 présente l'évolution du vrai nombre d'agrégation en fonction de la taille du bloc hydrophobe. Le nombre d'agrégation augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Il en est de même pour le rayon hydrodynamique, également présenté sur cette figure. Ce comportement est normal et a déjà été observé de nombreuses fois dans la littérature^[11].

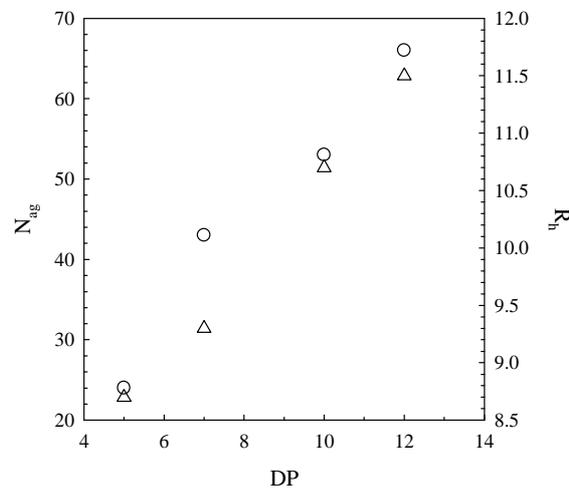


Figure 30 : Évolution du nombre d'agrégation (○) et du rayon hydrodynamique (Δ) en fonction de la taille du bloc hydrophobe.

3.2. Propriétés rhéologiques

Dans cette partie, nous avons principalement regardé l'influence de la taille du bloc hydrophobe sur la transition liquide-solide (température de solidification T_g). La figure suivante (31) présente l'évolution de la température de solidification T_g en fonction de la concentration pour les DP5, DP7 et DP12. Quelle que soit la taille du bloc hydrophobe, la température de solidification augmente avec la concentration. Il apparait nettement que la transition liquide-solide survient à des concentrations plus faibles lorsque la taille du bloc hydrophobe augmente. En effet, pour une concentration donnée, plus le bloc hydrophobe sera

long et plus le système sera dense. Ces résultats corroborent l'étude précédemment décrite sur l'influence du nombre de bras modulé par la concentration de réticulation.

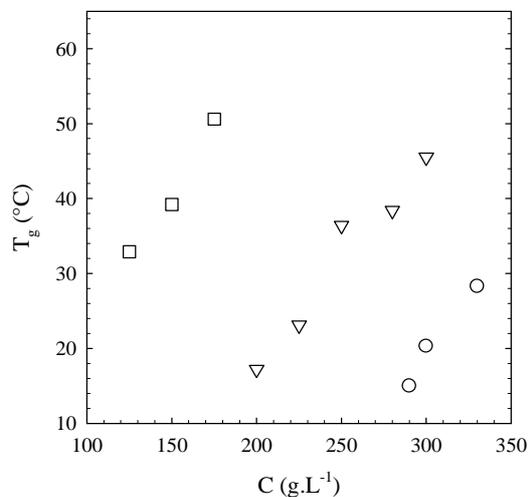


Figure 31 : Évolution de la température de solidification T_g en fonction de la concentration pour les DP5 (○), DP7 (▽) et DP12 (□).

3.3. Conclusion

Le nombre d'agrégation et le rayon hydrodynamique augmentent avec le degré d'hydrophobie du système. Plus le bloc hydrophobe est long et plus les étoiles dynamiques sont denses. Les étoiles dynamiques avec un plus long bloc hydrophobe solidifieront donc à des concentrations plus faibles.

4. Les mélanges

Nous avons vu qu'il était possible de former des étoiles figées avec différents nombres de bras. En fonction de celui-ci, les étoiles figées peuvent se comporter comme des étoiles dynamiques et présenter une transition liquide-solide, ou bien rester liquides quelles que soient la concentration et la température. Nous nous sommes demandé dans quelle mesure l'ajout d'étoiles dynamiques influençait le comportement des étoiles figées. Trois mélanges ont été étudiés : grandes étoiles figées et petites étoiles figées, grandes étoiles dynamiques et petites étoiles figées, étoiles dynamiques et étoiles figées de même taille. Tous les mélanges sont étudiés à une même concentration totale de 175 g.L^{-1} et le bloc hydrophobe est constitué de 7 unités. Les étoiles seront qualifiées de petites ou grandes en fonction de leur nombre d'agrégation.

4.1. Grandes étoiles figées et petites étoiles figées

Nous nous sommes tout d'abord intéressé au mélange de grandes et petites étoiles, toutes les deux figées (figure 32). Pour cela, nous avons utilisé des grandes étoiles réticulées à 175 g.L^{-1} ($N_{\text{ag}} = 112$, $R_h = 12,6 \text{ nm}$) et des petites étoiles réticulées à 10 g.L^{-1} ($N_{\text{ag}} = 55$, $R_h = 10,6 \text{ nm}$) puis reconcentrées à 175 g.L^{-1} . Ce cas est le plus simple car aucune réorganisation du système n'est possible. Les deux étoiles sont figées et ne peuvent pas échanger de bras.

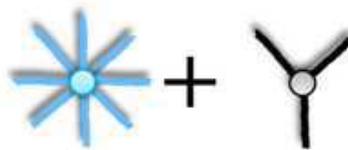


Figure 32 : Représentation d'un mélange de grandes étoiles figées avec 112 bras (vertes) et de petites étoiles figées avec 55 bras (roses).

La figure 33 suivante présente l'évolution du module de conservation G' en fonction de la température pour les grandes étoiles, le mélange grandes étoiles / petites étoiles 50/50 et un mélange 10/90. Les petites étoiles figées avec 55 bras ne présentent pas de transition et restent liquides quelle que soit la température.

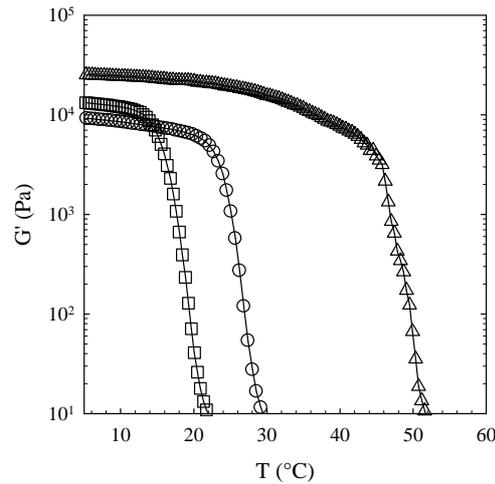


Figure 33 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température lors du refroidissement pour les grandes étoiles figées (Δ), le mélange grandes étoiles figées / petites étoiles figées 50/50 (\circ) et le mélange 10/90 (\square).

Les grandes étoiles seules solidifient à une température d'environ 50°C. En remplaçant la moitié par des petites étoiles, la transition se décale vers les plus faibles températures, avec une différence significative de 20°C. Si le mélange est constitué de 90% de petites étoiles, la température de transition est encore plus basse.

À l'inverse, il est intéressant de remarquer que l'ajout de 10% de grandes étoiles permet aux petites étoiles liquides de solidifier. La température et le module du solide restent plus faibles dans le cas du mélange que dans celui des grandes étoiles figées pures.

Dans la littérature, il a été montré que les mélanges (aussi bien entre étoiles dynamiques qu'entre étoiles figées) restaient liquides^[12-16]. Cependant, cela a été attribué à une polydispersité en taille, et non en nombre de bras. Zaccarelli et al.^[16] ont montré que si la différence de taille entre les deux étoiles était suffisamment grande, les petites étoiles étaient mobiles dans le solide formé par les grandes. Par contre, si les tailles des étoiles sont similaires, les petites étoiles sont coincées avec les grandes et participent à l'élasticité du solide. Il semblerait donc que l'ajout d'étoiles figées qui solidifient permette à des étoiles qui ne présentent pas de transition liquide-solide de finalement solidifier.

Nous avons également regardé la cristallisation de ce mélange. La figure 34 présente l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les grandes étoiles, les petites étoiles, et le mélange 50/50 des deux. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les

grandes étoiles cristallisent selon un réseau BCC. Il en est de même pour les petites étoiles et le mélange. Il est intéressant de noter que les petites étoiles cristallisent, alors qu'elles ne présentent pas de transition liquide-solide. Il n'y a donc pas de corrélation entre la cristallisation et la transition liquide-solide.

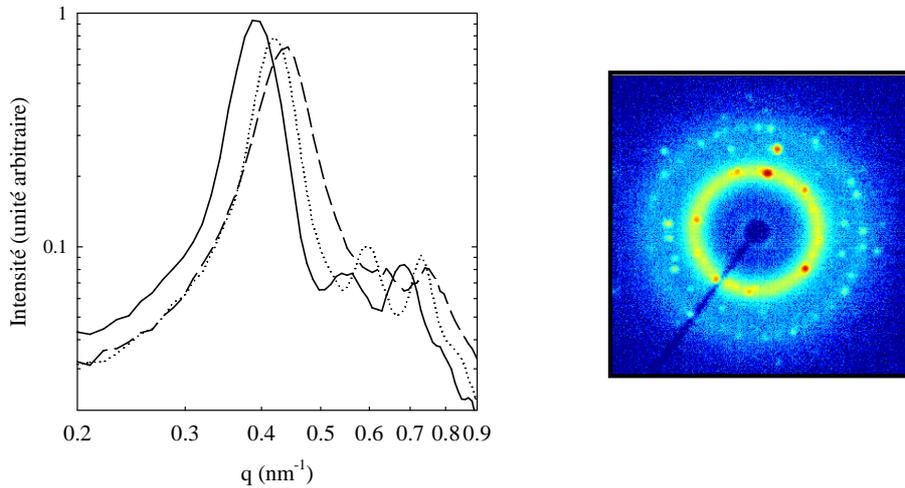


Figure 34 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les grandes étoiles figées (ligne continue), les petites étoiles figées (ligne tiret) et le mélange 50/50 des deux (ligne pointillée), à 20°C. L'image 2D montre la cristallisation des petites étoiles figées.

En superposant les trois courbes (figure 35), nous remarquons que le pic des petites étoiles est nettement plus large que ceux des grandes étoiles et du mélange. Les petites étoiles sont donc cristallisées, mais moins que les deux autres systèmes. Il s'agit plus d'un liquide avec quelques domaines cristallins.

À 70°C, les étoiles sont complètement fondues. En refroidissant, il est possible d'étudier la cinétique de cristallisation. La figure 36 montre la dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde à 60°C pour les grandes étoiles figées et le mélange 50/50. On observe que les grandes étoiles sont partiellement cristallisées tandis que le mélange reste complètement désordonné. Il faudra descendre de 10°C supplémentaire pour voir la recristallisation du mélange apparaître.

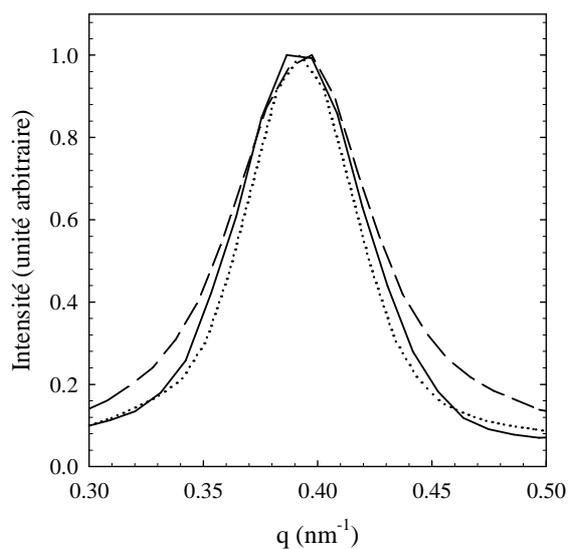


Figure 35 : Superposition des courbes représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les trois systèmes étudiés : les grandes étoiles figées (ligne continue), les petites étoiles figées (ligne tiret) et le mélange 50/50 des deux (ligne pointillée).

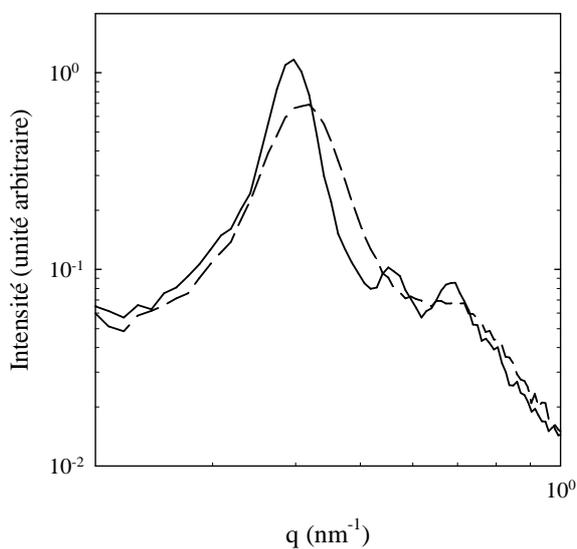


Figure 36 : Dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour les grandes étoiles figées (ligne continue) et le mélange 50/50 (ligne pointillée), à 60°C .

Résumé. L'ajout de 10% de grandes étoiles figées dans une suspension de petites étoiles figées permet la solidification de ces dernières. Les deux types d'étoiles sont cristallisés et le mélange l'est également. Après chauffage, le mélange recristallise mais à une température plus basse que les grandes étoiles pures. La position du premier pic ne change pas quand l'ordre supérieur disparaît, ce qui suggère que les plans (110) de la phase cristalline subsistent. Des étoiles qui restent à l'état liquide sont néanmoins capables de cristalliser partiellement. Il n'y a donc pas de corrélation entre la transition liquide-solide et la cristallisation.

4.2. Grandes étoiles dynamiques et petites étoiles figées

Afin de comprendre quel pouvait être l'influence de la dynamique d'échange dans les mélanges, nous avons utilisé des étoiles dynamiques à 175 g.L^{-1} ($N_{\text{ag}} = 112$, $R_h = 12,6 \text{ nm}$) et des étoiles réticulées à 10 g.L^{-1} ($N_{\text{ag}} = 55$, $R_h = 10,6 \text{ nm}$) puis reconcentrées à 175 g.L^{-1} . Le mélange présente un rapport 50/50 en masse. Il existe deux scénarii possibles (figure 37) : soit les étoiles restent chacune de leur côté, soit elles se réorganisent.

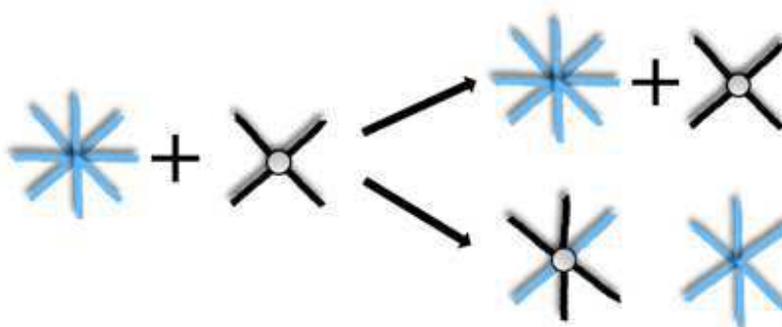


Figure 37 : Schéma des deux scénarii possibles suite à un mélange 50/50 en masse de grandes étoiles dynamiques et de petites étoiles figées.

Le nombre de bras a été évalué en réticulant le mélange obtenu. Le mélange présente un nombre de bras intermédiaire de 82 et un rayon hydrodynamique de 11,3 nm. Nous ne savons pas si les étoiles se réorganisent afin de toutes avoir le même nombre de bras (figure 38) ou si le nombre de bras mesuré correspond à la moyenne des deux populations différentes. La réorganisation serait favorable d'un point de vue entropique. Cependant, cela semble difficile pour un unimère de s'insérer dans un cœur réticulé.

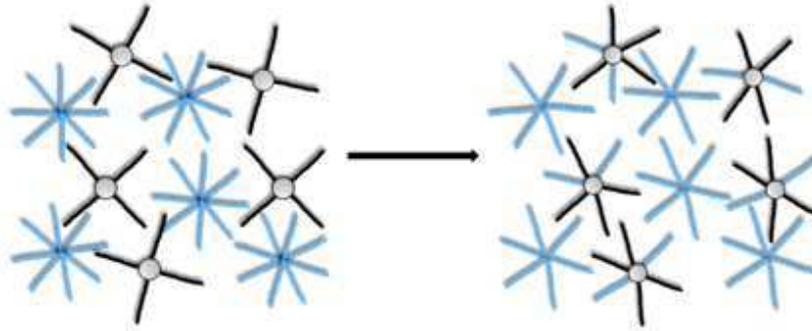


Figure 38 : Schéma du scénario de réorganisation suite à un mélange 50/50 en masse de grandes étoiles dynamiques et de petites étoiles figées.

Les petites étoiles ne présentent pas de transition liquide-solide et restent liquides quelles que soient la concentration et la température. La figure suivante (39) montre l'évolution du module de conservation G' en fonction de la température pour les grandes étoiles et le mélange. Il est intéressant de remarquer que l'ajout de grandes étoiles dynamiques permet aux petites étoiles figées de solidifier. La température de solidification du mélange est plus basse que celle des grandes étoiles dynamiques. Il en est de même pour le module du solide.

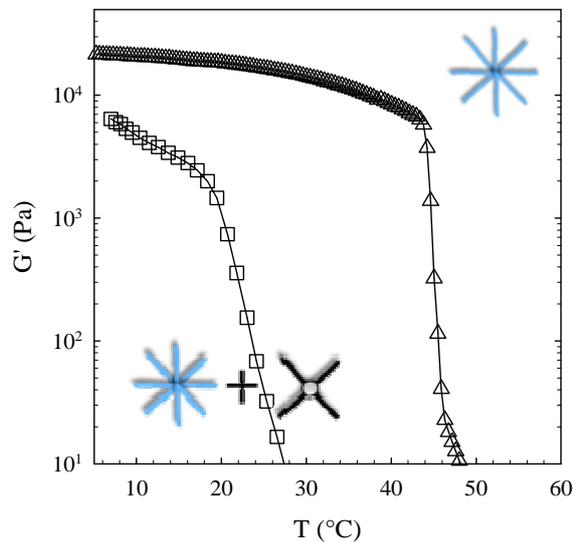


Figure 39 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température lors du refroidissement pour les étoiles dynamiques avec 112 bras (Δ) et le mélange étoiles dynamiques 112 bras / étoiles figées 55 bras 50/50 (\square).

Afin de déterminer si les étoiles se réorganisent ou non, nous avons comparé les deux mélanges que nous venons d'étudier. La figure 40 représente l'évolution du module de conservation G' en fonction de la température pour le mélange avec les grandes étoiles dynamiques (\square) et celui avec les grandes étoiles figées (\circ). Le comportement de G' pendant la solidification est similaire dans les deux cas et les températures de transition sont proches.

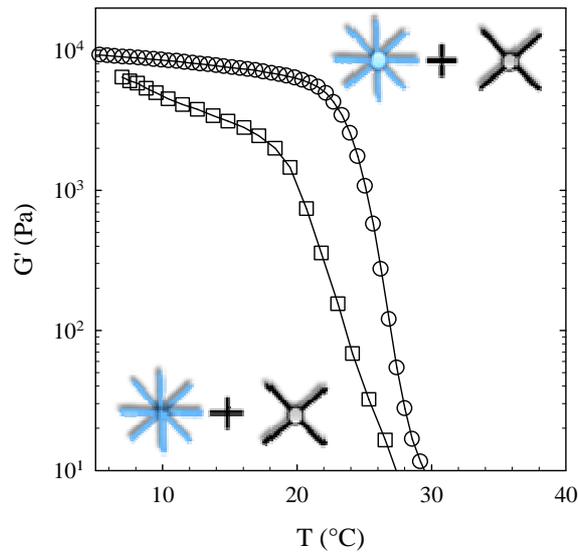


Figure 40 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température lors du refroidissement pour le mélange étoiles dynamiques 112 bras / étoiles figées 55 bras 50/50 (\square), et le mélange étoiles figées 112 bras / étoiles figées 55 bras 50/50 (\circ).

La figure 41 suivante présente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la température pour le mélange de grandes étoiles dynamiques et petites étoiles figées avant et après réticulation. Le mélange ne montre aucun changement après réticulation et présente un comportement proche du mélange de grandes et petites étoiles figées. Si le mélange étudié se réorganisait en étoiles monodisperses, la température de solidification serait celles des étoiles figées avec 82 bras. Nous avons vu que des étoiles avec 74 bras, donc un peu plus petites, solidifiaient à 33 °C à 175 g.L⁻¹, c'est-à-dire à une température plus haute que celle observée pour le mélange. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas de réorganisation du système et que chaque étoile se comporte indépendamment de l'autre.

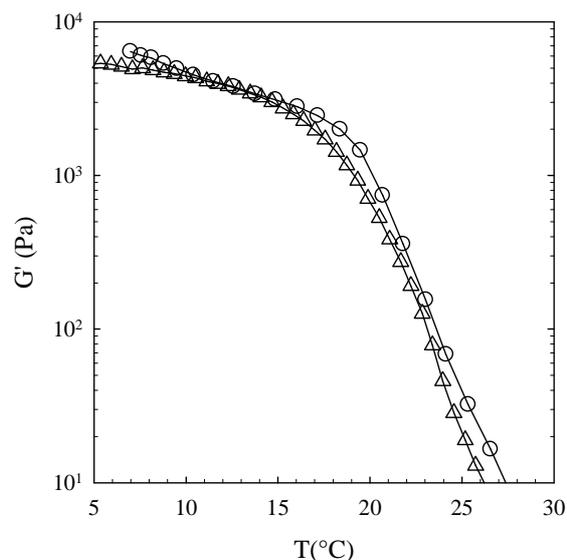


Figure 41 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température pour le mélange étoiles dynamiques 112 bras / étoiles figées 55 bras 50/50 avant (\circ) et après (Δ) réticulation.

Résumé. L'ajout de grandes étoiles dynamiques peut induire la transition liquide-solide à des concentrations où les petites étoiles figées ne solidifient pas seules. Cependant, la température de solidification du mélange est plus basse que celle des grandes étoiles dynamiques pures et proche de celle du mélange avec les grandes étoiles figées. Il n'y a pas de réorganisation du système. La dynamique d'échange n'a pas d'influence sur le comportement du mélange. L'ajout de grandes étoiles permet la transition liquide-solide des petites étoiles liquides, quelles soient dynamiques ou non.

4.3. Grandes étoiles dynamiques et grandes étoiles figées

Le dernier mélange consiste en un mélange 50/50 en masse d'étoiles dynamiques à 175 g.L^{-1} et d'étoiles figées à 175 g.L^{-1} .

Les deux scénarii possibles sont présentés sur la figure 42 : le système peut se réorganiser ou rester tel qu'il est.

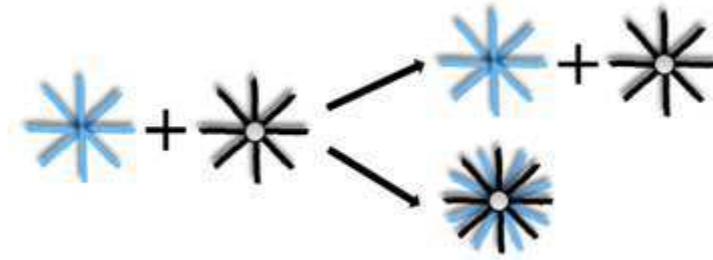


Figure 42 : Schéma des scénarii possibles suite à un mélange 50/50 en masse d'étoiles dynamiques à 175 g.L⁻¹ et d'étoiles figées à 175 g.L⁻¹.

Pour déterminer le bon scénario, nous avons tout d'abord mesuré le nombre de bras du mélange obtenu. Pour cela, nous avons réticulé le mélange, afin de stabiliser le système et de pouvoir le diluer sans changer sa structure. Si le premier scénario est vrai, une seule population avec 112 bras doit être mesurée. Dans le cas où le deuxième scénario serait vrai, une seule population doit également être observée mais avec un nombre de bras plus grand.

Après réticulation, le mélange obtenu présente une seule population avec un nombre de bras de 134 et un rayon hydrodynamique de 13,2 nm. Il semblerait donc que les étoiles dynamiques se réorganisent d'une façon limitée car le nombre de bras et la taille ont faiblement augmenté. Il pourrait se créer un nouvel état d'équilibre où il y a un peu moins d'étoiles dynamiques mais avec un peu plus de bras. Un des schémas possible est donc le suivant (figure 43) :

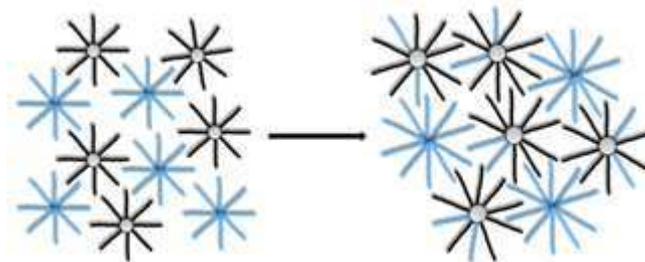


Figure 43: Schéma d'un des scénarii suite à un mélange 50/50 en masse d'étoiles dynamiques à 175 g.L⁻¹ et d'étoiles figées à 175 g.L⁻¹.

Nous avons ensuite étudié la transition liquide-solide de ce mélange. Le graphique suivant présente le module élastique G' en fonction de la température lors du refroidissement (figure 44).

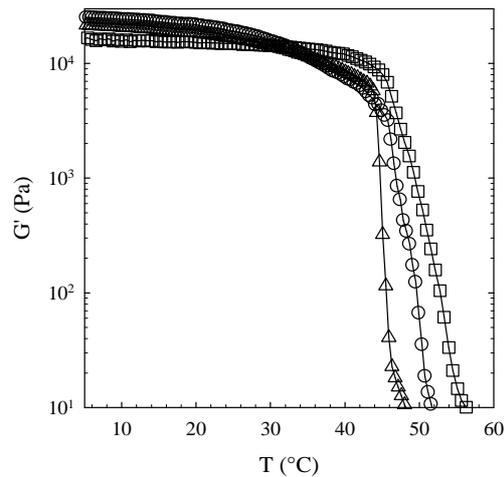


Figure 44 : Évolution du module de conservation G' en fonction de la température lors du refroidissement pour les étoiles dynamiques (Δ), les étoiles figées (\circ) et le mélange (\square).

Les trois températures de solidification sont assez similaires. Celle des étoiles figées est supérieure à celle des étoiles dynamiques et celle du mélange est légèrement supérieure à celles des étoiles pures. Ceci serait en accord avec le fait que le nombre de bras des étoiles dynamiques soit un peu plus grand.

Nous avons également étudié la transition liquide-solide du mélange après photo-réticulation (figure 45). Après réticulation, la température de solidification est plus élevée. Ceci est en accord avec ce que nous avons toujours observé.

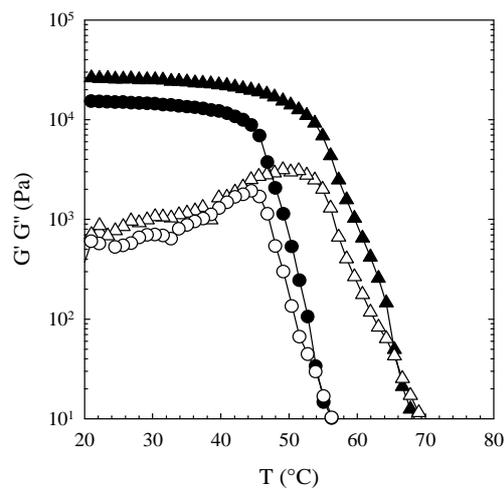


Figure 45 : Évolution des modules de conservation G' (symboles fermés) et de perte G'' (symboles ouverts) en fonction de la température avant (\circ) et après (Δ) réticulation pour le mélange.

Résumé. En mélangeant des étoiles dynamiques et des étoiles figées avec un nombre de bras identique, il y aurait une réorganisation des étoiles dynamiques. Il y aurait un peu moins d'étoiles mais avec un peu plus de bras, ce qui entraînerait une augmentation de la température de solidification.

4.4. Conclusion

En mélangeant des étoiles avec un nombre de bras différent, il est possible de faire solidifier des étoiles liquides en ajoutant seulement 10% d'étoiles solides. Les petites étoiles ont un nombre de bras environ deux fois plus petit que les grandes mais leur taille est proche. Malgré la polydispersité en nombre de bras, le système est capable de solidifier. Il n'y a pas de réorganisation du système, que les grandes étoiles soient dynamiques ou gelées.

Bien qu'elles restent liquides, les petites étoiles cristallisent. En les mélangeant avec des grandes étoiles, le système obtenu cristallise et recristallise après avoir été fondu. La recristallisation du mélange est cependant un peu plus lente que celle des grandes étoiles pures. La polydispersité en nombre de bras ne semble pas avoir d'influence sur la cristallisation.

L'ajout d'étoiles dynamiques dans un système d'étoiles gelées n'a que peu d'influence. Cela augmente légèrement la température de solidification. Les étoiles dynamiques se réarrangent pour être un peu moins nombreuses mais avec un peu plus de bras.

La cristallisation et la transition liquide-solide sont deux phénomènes différents qui se passent dans une solution dense de polymères étoiles et ont tous les deux pour origine l'interaction répulsive de volume exclu. Néanmoins, ils sont indépendants et chacun peut se manifester en l'absence de l'autre.

Références bibliographiques

- [1] Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; *The journal of chemical physics*, **1969**, 51, 2.
- [2] Nicolai, T.; Laflèche, F.; Gibaud, A.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 8066-8071.
- [3] Yamakazi, R.; Lizuka, K.; Hiraoka, K.; Nose T.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 439-447.
- [4] Shikata, T.; Okuzono, M.; Sugimoto, N.; *Macromolecules*, **2013**, 46, 1956-1961.
- [5] Renou, F.; Benyahia, L.; Nicolai, T.; *Macromolecules*, **2007**, 40, 4626-4634.
- [6] Kapnistos, M.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Mortensen, K.; Fleischer, G.; Roovers, J.; *Physical Review Letters*, **2000**, 85, 19.
- [7] von Ferber, C.; Jusufi, A.; Watzlawek, M.; Likos, C. N.; Löwen, H.; *Physical Review E*, **2000**, 62, 5.
- [8] Ishizu, K.; Ono, T.; Uchida, S.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 192, 189-193.
- [9] Uchida, S.; Takeda, H.; Ishizu, K.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 213, 62-67.
- [10] Nicolai, T.; Benyahia, L.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 9794-9802.
- [11] Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 4262-4272.
- [12] Likos, C.; *Soft Matter*, **2006**, 2, 478-498.
- [13] Ilzuka, K.; Numasawa, N.; Hiraoka, K.; Yamakazi, R.; Nose, T.; *Journal of Polymer Science : Part B : polymer Physics*, **2005**, 43, 2474-2483.
- [14] Renou, F.; Benyahia, L.; Nicolai, T.; *Macromolecules*, **2008**, 41, 6523-6530.

- [15] Stiakakis, E.; Erwin, B.M.; Vlassopoulos, D.; Cloitre, M.; Munam, A.; Gauthier, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *J. Phys. : Condens. Matter*, **2011**, 23, 234116.
- [16] Zaccarelli, E.; Mayer, C.; Asteriadi, A.; Likos, C. N.; Sciortino, F.; Roovers, J.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Tartaglia, P.; Löwen, H.; Vlassopoulos, D.; *Physical Review Letters*, **2005**, 95, 268301.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'influence de la dynamique d'échange des bras sur le comportement des polymères étoiles en suspensions denses. Pour cela, il fallait synthétiser un copolymère à blocs amphiphile, capable de s'auto-associer dans l'eau pour former des étoiles dynamiques. Ensuite, l'étude des propriétés rhéologiques et structurales des étoiles était réalisée afin de comprendre quel était l'impact de la dynamique d'échange des bras sur le comportement des étoiles.

Une nouvelle technique de polymérisation, la polymérisation radicalaire par désactivation réversible catalysée par le cuivre (0), nous a permis de synthétiser un copolymère à blocs amphiphile avec des masses molaires et des tailles de blocs hydrophobes diverses et bien contrôlées. Les étoiles dynamiques formées par ces copolymères auto-associés en solution aqueuse ont pu être efficacement figées par photo-réticulation des cœurs micellaires.

Dans un premier temps, l'étude d'étoiles dynamiques et d'étoiles figées nous a permis de montrer que la dynamique d'échange n'était pas nécessaire à la cristallisation des étoiles. À l'instar des étoiles dynamiques, les étoiles figées présentent une transition liquide-solide discontinue. La suppression de la dynamique d'échange favorise la transition liquide-solide donc l'état solide. D'après nos observations, nous avons conclu que les étoiles seraient organisées selon des plans, capables de glisser spontanément les uns sur les autres dans l'état liquide. Dans l'état solide, les plans sont coincés et leur glissement nécessite une contrainte mécanique.

Nous avons remarqué que le nombre de bras des étoiles dynamiques augmente spontanément, linéairement et de manière continue avec la concentration quand celle-ci est supérieure à la concentration de recouvrement. Par conséquent, le nombre de bras des étoiles figées pouvait être contrôlé par la concentration à laquelle les étoiles dynamiques étaient réticulées. Cela nous a permis d'évaluer l'impact du nombre de bras sur les propriétés physico-chimiques des étoiles. Pour les étoiles dynamiques, la transition liquide-solide et la cristallisation sont induits par l'auto-adaptation du nombre de bras des étoiles. Pour les étoiles figées, un nombre de bras minimum est nécessaire pour permettre la transition liquide-solide des étoiles. Une fois cette valeur critique atteinte, la transition des étoiles figées est favorisée par rapport aux étoiles dynamiques, et ce quelle que soit la concentration. Si le nombre de bras des étoiles est trop faible, la transition liquide-solide et la cristallisation sont ralenties, voire inhibés.

Dans le troisième volet de ce travail, nous avons mis en évidence l'augmentation du nombre d'agrégation avec la longueur du bloc hydrophobe du copolymère à blocs. Ceci entraîne une densification des étoiles, qui se comportent de plus en plus comme des sphères dures.

La dernière partie de ce travail était consacrée aux mélanges d'étoiles dynamiques et figées avec, dans un premier temps, le même nombre de bras. Nous avons mis en évidence la formation d'étoiles avec un nombre de bras légèrement supérieur, où un nouvel état d'équilibre se crée. Ensuite, des mélanges d'étoiles de tailles différentes ont été réalisés. Nous avons montré qu'il était possible d'induire la transition liquide-solide d'une suspension dense de petites étoiles figées liquides en incorporant seulement 10% de grandes étoiles figées. Il n'y a pas de réorganisation du système et chaque étoile se comporte indépendamment de l'autre. Pour terminer, nous avons montré que la transition liquide-solide et la cristallisation était deux phénomènes bien distincts car l'un pouvait avoir lieu indépendamment de l'autre.

Ce travail de thèse nous a permis de répondre à certaines questions mais a également soulevé de nouvelles interrogations. Dans un premier temps, il serait intéressant de regarder l'impact de la taille du bloc hydrophile. Cela nous permettrait en effet d'augmenter de manière significative la taille de la couronne, et donc des étoiles. Il serait alors possible de faire des mélanges d'étoiles de différentes tailles. Il serait intéressant de regarder l'effet de la réticulation sur ces systèmes, car nous savons que des étoiles dynamiques de différentes tailles forment des étoiles mixtes, ce qui engendre la fonte du système. Dans un deuxième temps, nous pourrions étudier le comportement dans le régime non linéaire afin de regarder l'effet de la réticulation sur l'écoulement dans l'état solide. Enfin, il serait intéressant de réaliser des mélanges de copolymères diblocs et triblocs, les premiers formant des étoiles et les deuxièmes conduisant à la formation de gels covalents.

Publications

1. Synthesis of double hydrophilic poly(ethylene oxide)-*b*-poly(2-hydroxyethyl acrylate) by Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization
2. Dynamic arm exchange facilitates crystallization and jamming of starlike polymers by spontaneous fine-tuning of the number of arms.
3. The effect of arm exchange on the liquid-solid transition of dense suspensions of star polymers (paru dans Journal of Physical Chemistry B, (2013) DOI: 10.1021/jp407487q).

Synthesis of Double Hydrophilic Poly(ethylene oxide)-*b*-Poly(2-hydroxyethyl acrylate) by Single-Electron Transfer–Living Radical Polymerization

Erwan Nicol, Thibault Derouineau, Fanny Puaud, Andrii Zaitsev

Polymères, Colloïdes, Interfaces (PCI), LUNAM, Université du Maine, CNRS UMR 6283, Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, Cedex 09, France
Correspondence to: E. Nicol (E-mail: erwan.nicol@univ-lemans.fr)

Received 25 April 2012; accepted 18 May 2012; published online
DOI: 10.1002/pola.26185

ABSTRACT: In this study, the polymerization of (2-hydroxyethyl) acrylate (HEA), in polar media, using Cu(0)-mediated radical polymerization also called single-electron transfer–living radical polymerization (SET-LRP) is reported. The kinetics aspects of both the homopolymerization and the copolymerization from a poly(ethylene oxide) (PEO) macroinitiator were analyzed by ^1H NMR. The effects of both the ligand and the solvent were studied. The polymerization was shown to reach very high monomer conversions and to proceed in a well-controlled fashion in the presence of tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine Me₆-TREN and *N,N,N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in dimethylsulfoxide (DMSO). SET-LRP of HEA was also led in water,

and it was shown to be faster than in DMSO. In pure water, Me₆-TREN allowed a better control over the molar masses and polydispersity indices than PMDETA and TREN. Double hydrophilic PEO-*b*-PHEA block copolymers, exhibiting various PHEA block lengths up to 100 HEA units, were synthesized, in the same manner, from a bromide-terminated PEO macroinitiator. © 2012 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 000: 000–000, 2012

KEYWORDS: block copolymers; double hydrophilic; poly(ethylene oxide); poly(2-hydroxyethyl acrylate); single electron transfer–living radical polymerization (SET-LRP); kinetics (Polym.)

INTRODUCTION Hydrophilic polyacrylates such as poly(hydroxyethyl acrylate) (PHEA) or poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) have found interest and applications in the biomedical field because of their biocompatibility and low cytotoxicity. Kakwere and Perrier¹ have recently reviewed the synthesis and application of both PHEA and PHMEA. Since the discovery of living/controlled radical polymerization (CRP), PHEA (as well as PHEMA) exhibiting well-defined molar masses and low polydispersity indices (PDI) can be synthesized using the main three techniques: nitroxide-mediated polymerization (NMP), reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, and atom transfer radical polymerization (ATRP). In this article, we will focus only on the acrylate derivative: PHEA.

Bian and Cunningham² successfully applied the NMP technique using SG-1 initiator to polymerize HEA. The CRP was obtained, at 100–120 °C, either in bulk or in solution in DMF or in water. High molar mass PHEA (up to 90,000 g·mol⁻¹) was obtained by bulk polymerization with a PDI lower than 1.3. Polymerization in solution also allowed reaching high degrees of polymerization (up to 120). However, molar masses higher than predicted ones were observed when HEA was polymerized in water indicating a loss of control in this medium. Amphiphilic block copolymers

of poly(butyl acrylate) (PnBA)-*b*-poly(hydroxyethyl acrylate) (PHEA) were synthesized from PnBA macroinitiator using NMP. Clement et al.³ used the same CRP technique for synthesizing poly(D, L-lactide)-*b*-PHEA biocompatible block copolymers. The bulk polymerization of HEA at 120 °C exhibited a controlled character up to 35% conversion. Yet, the PDI tended to increase with conversion up to 1.8.

The RAFT technique was also successfully applied for synthesizing PHEA in controlled manner. Lai et al.⁴ reported the homopolymerization of HEA using a carboxyl-terminated thiocarbonate chain transfer agent (CTA). Short PHEA ($M_n = 2600 \text{ g mol}^{-1}$) exhibiting low PDI (= 1.12) was obtained at high conversion. However, the kinetics aspects of the polymerization were not detailed in this article. This was done by Zhang et al.⁵ who used another carboxyl-terminated thiocarbonate CTA for homopolymerizing HEA then copolymerizing nBA from the PHEA macro-RAFT agent. PnBa macro-RAFT CTA was also used for synthesizing PnBA-*b*-PHEA block copolymers. In all the cases, first-order kinetics and linear evolution of M_n versus conversion were observed. Other teams reported the controlled synthesis of HEA by RAFT using poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM),⁶ poly(vinylidene chloride-*co*-methyl acrylate),⁷ or bovine serum albumin⁸ macro-RAFT agents. HEA could also be

copolymerized, by RAFT, with methyl acrylate (MA),⁹ ethyl acrylate,¹⁰ or 2-methoxyethyl acrylate.¹¹

HEA can also be polymerized by ATRP. In the late nineties, Coca et al.¹² reported the bulk polymerization of this monomer using CuBr/bipyridine as a catalytic complex at 90 °C. A controlled behavior was observed, and PHEA of 18,000 g mol⁻¹ was obtained with a PDI close to 1.2. The polymerization in aqueous medium was also claimed to give well-defined polymers; however, the kinetics aspects were not detailed. The same group synthesized PnBA-*b*-PHEA by polymerizing a protected monomer [2-trimethylsilyloxyethyl acrylate (TMS-HEA)] from a bromine-terminated PnBA macroinitiator.¹³ The PHEA block was recovered by hydrolyzing the TMS moieties under acidic conditions. A similar strategy was used by Yin et al.¹⁴ for synthesizing polystyrene (PS)-*b*-PHEA block copolymer. They used a *tert*-butyl dimethyl silyl moiety as a protective group of HEA and polymerized this monomer by ATRP from a PS macroinitiator. Wang et al.¹⁵ polymerized HEA, without any protection, from a peptide nucleic acid initiator. The synthesis was led in bulk at room temperature using tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me₆-TREN)/CuBr as a catalyst. Although the kinetics of reaction was not detailed, a very well-defined polymer was obtained ($M_n = 18,500$ g mol⁻¹, PDI = 1.06). Recently, we synthesized poly(ethylene oxide)-*b*-poly(ethyl acrylate)-*b*-PHEA (PEO-*b*-PEA-*b*-PHEA)¹⁶ and PHEA-*b*-PEO-*b*-PHEA¹⁷ amphiphilic triblock copolymers using ATRP. In both cases, the hydroxyl groups were esterified to introduce cross-linkable moieties on the PHEA block. Both copolymers were self-assembled into micelles in water, and the cores were crosslinked for stabilizing the structures. The first copolymer gave star-like amphiphilic polymers after crosslinking, whereas the second one gave flower-like architectures. The polymerization of HEA was led in toluene at 50 °C using CuBr and *N, N, N', N', N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) as a ligand. Short oligomers of HEA were grown from the macroinitiators with a rather good control; however, the conversion was limited to 10% to keep the control of the reactions.

Recent developments in the Cu(0)-mediated polymerization, also called single-electron transfer–living radical polymerization (SET-LRP), have open the way for the very straightforward synthesis of well-defined polymers in polar media.^{18–20} This polymerization technique allows reaching very high monomer conversions (close to 100%) while keeping high halogen-functionalities at the chain ends.²¹ Furthermore, it is compatible with aqueous environment and allows polymerization of water-soluble monomers.²² The polymerization of HEA using SET-LRP was reported by Feng et al.^{23,24} for synthesizing double hydrophilic graft copolymers. HEA was polymerized from a PNIPAM macroinitiator in a DMF/water mixture at 25 °C in the presence of CuCl/Me₆-TREN as a catalytic system. It was demonstrated that CuCl disproportionated into Cu(0) and CuCl₂, leading to the conclusion that the polymerization mechanism was probably a SET mechanism rather than an ATRP one. A molecular weight of 23,800 g mol⁻¹ was obtained for the diblock copolymer. A PDI of 1.10 was claimed; however, the population distribution

exhibited on the size exclusion chromatographic (SEC) chromatogram looked very broad.²⁴ Recently, Boyer et al.²⁵ reported the synthesis of multiblock star copolymers obtained by iterative Cu(0)-mediated SET from a glucose derivative initiator. In this article, one of the block of the multiblock star was constituted by a short PHEA oligomer (DP = 4–5 units) synthesized in dimethylsulfoxide (DMSO) in the presence of Me₆-TREN and CuBr₂. For each monomer, the complete conversion was reached after 24 h while keeping a very good control over the chain lengths and a low PDI.

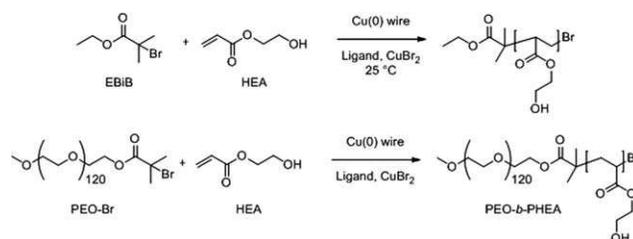
It has been shown that HEA could be polymerized by SET-LRP either by generating Cu(0) *in situ*^{23,24} or using copper wires.²⁵ However, the kinetics aspects of HEA Cu(0)-mediated polymerization were not fully detailed in these works and organic solvents were used. In the current study, we studied the kinetics of Cu(0)-mediated homopolymerization of HEA in DMSO and water. The influence of the chemical nature of the ligand and its concentration were explored. Finally, double hydrophilic block copolymers of PEO and PHEA were synthesized in a controlled fashion.

RESULTS AND DISCUSSION

SET-LRP of HEA in DMSO

HEA is a hydroxylated monomer soluble, and thus that can be polymerized, in common polar solvents, including DMSO and water. DMSO was demonstrated to be the most efficient solvent for SET-LRP because, in the presence of a strong ligand such as Me₆-TREN, it favors disproportionation of Cu(I) species into Cu(0) and Cu(II).^{26,27} However, this explanation has been questioned by Matyjaszewski et al.²⁸ who claimed that Cu(0) acts as a reducing agent that reacts with Cu(II) species for generating Cu(I) ions and induces an ATRP process. Whatever the mechanism involved in Cu(0)-mediated radical polymerization, DMSO allowed fast polymerization rates, high conversions, a good control over the molecular weights, and a good retention of the halogenated chain ends.

The firsts Cu(0)-mediated polymerizations of HEA were initiated with ethyl-2-bromoisobutyrate (EBiB) in DMSO (50/50 v/v) at 25 °C (Scheme 1). Copper wire was used as a catalyst, and the surface was activated by treatment with sulfuric acid.^{25,29} Indeed, Nguyen and Percec³⁰ demonstrated that activated Cu(0) surface dramatically increases the polymerization rate while keeping a very good evolution of molar masses and PDI with monomer conversion. Small amounts of



SCHEME 1 Cu(0)-mediated polymerizations of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA).

CuBr₂ were added to improve the control of the polymerization.^{21,25–27,29,31,32} The monomer over initiator [HEA]₀/[EBiB]₀ ratio was set for targeting short chains of degree of polymerization (DP_n) close to 30 at complete conversion. This allowed a good estimation of the DP_n by means of ¹H NMR and a good solubility of the oligomers in THF for SEC characterizations. The monomer consumption was monitored using ¹H NMR in DMSO-*d*₆ by comparing the integrals of the hydroxyl protons of both the monomer and the polymer (peak at 4.6–5.0 ppm) with those of the ethylenic protons of the monomer (at 5.94, 6.18, and 6.34 ppm).

Polymerizations performed in the presence of Me₆-TREN showed typical first-order kinetics up to high conversion [Fig. 1(a)]. The apparent polymerization rates [*k*_{p(app)}] are reported in Table 1. The increase in the ligand concentration, while maintaining the CuBr₂ concentration almost constant, increased the polymerization rate and allowed reaching a higher monomer conversion (up to 98%). When a high concentration of ligand was used (20% of the initiator concentration), polymerization exhibited a very fast rate in the first minutes, and then a first-order kinetics was observed up to 90% conversion. Using a stoichiometric amount of Cu(II) did not allow the establishment of a constant radical concentration at the beginning of the reaction. Dividing by two the concentration of Me₆-TREN and CuBr₂ led to the apparition of an induction period (around 60 min) and to a low polymerization rate. The maximum monomer conversion was also reduced (~80%). In all the cases, the DP_n values assessed by ¹H NMR were in very good agreement with the predicted ones calculated by [HEA]₀/[EBiB]₀ × conversion [Fig. 1(b)]. The number-averaged molecular weights measured by SEC (in PS equivalents) also linearly increased with conversion and the PDI remained close to 1.1 confirming the good control of the HEA polymerization [Fig. 1(c)].

The presence (or not) of branching due to transfer reactions to the polymer was investigated by ¹³C NMR in deuterated water. To provide quantitative analysis, the nuclear Overhauser effect was suppressed using an inverse gated decoupling sequence, and a long time (10 s) was waited between two successive pulses. The NMR signals were attributed to the carbons of the molecule (Fig. 2) with the help of heteronuclear single quantum coherence and heteronuclear multiple-bond correlation sequences. Polyacrylates, and particularly PHEA, are known to exhibit a little percentage of branches depending on the polymerization conditions. Bian and Cunningham² reported that around 1% of branches were formed during the NMP of HEA. On the basis of their analysis and of Ahmad et al.,³³ we could conclude that no branching occurred during the SET-LRP of HEA in DMSO when Me₆-TREN was used as a ligand. Indeed, the characteristic signal of quaternary carbon of the branches point at 48 ppm was not detected, neither than that of the CH carbon of the main chain close to the branching point at 37.2 ppm.

As already reported in the case of ATRP,³⁴ the use of PMDETA instead of Me₆-TREN as a ligand led to a slower polymerization rate [Fig. 3(a)]. It must be pointed out that the monomer conversion increased very rapidly during the

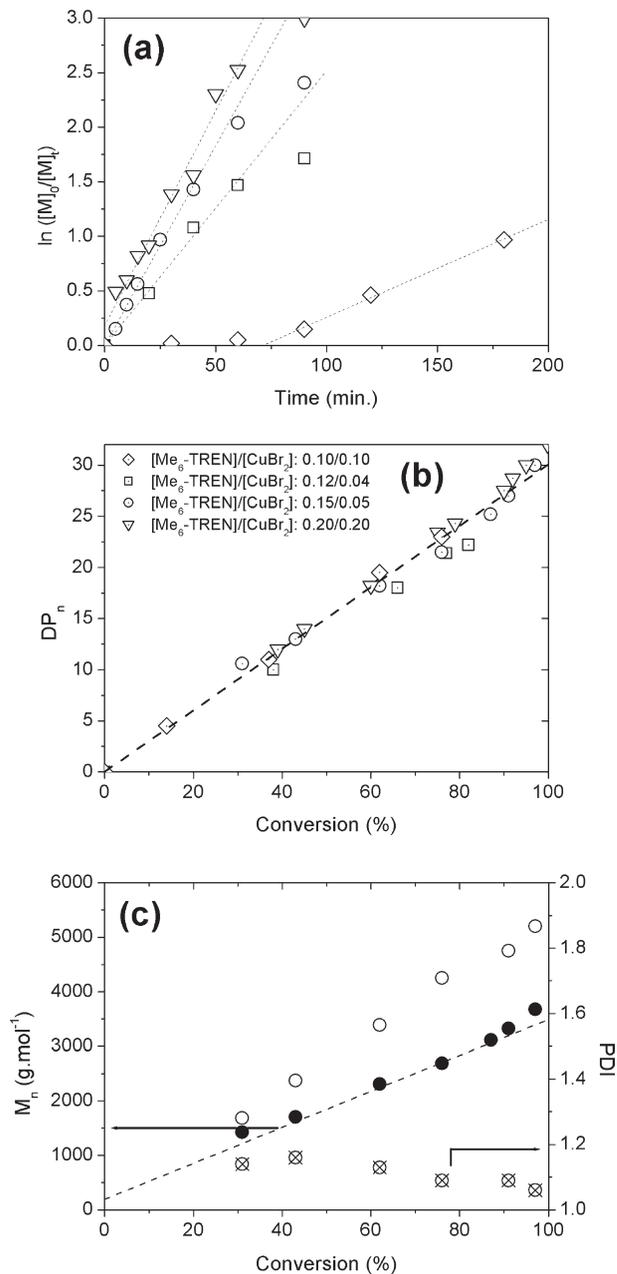


FIGURE 1 (a) Kinetic plots for the Cu(0)-mediated polymerization of HEA in DMSO (50/50 v/v) at 25 °C using copper wire in the following conditions: (S1) [HEA]₀/[EBiB]₀/[Me₆-TREN]₀/[CuBr₂]₀ = 30/1/0.1/0.1 (diamonds); (S2) [HEA]₀/[EBiB]₀/[Me₆-TREN]₀/[CuBr₂]₀ = 30/1/0.12/0.04 (squares); (S3) [HEA]₀/[EBiB]₀/[Me₆-TREN]₀/[CuBr₂]₀ = 30/1/0.15/0.05 (circles); and (S4) [HEA]₀/[EBiB]₀/[Me₆-TREN]₀/[CuBr₂]₀ = 30/1/0.20/0.20 (triangles). (b) Evolution of the number-averaged degree of polymerization (DP_n) with the monomer conversion. The dashed line is the theoretical evolution of DP_n versus conversion. (c) Evolution of the number-averaged molar masses (M_n) measured by SEC in PS equivalent (open circles) and ¹H NMR (filled circles) and polydispersity indices (PDI) (crossed circles) as a function of monomer conversion for the polymer S2. The dashed line is the theoretical evolution of M_n versus conversion.

TABLE 1 Conditions and Characteristics of HEA Homopolymers Synthesized by SET-LRP Using the Following Ratio: [HEA]:[EBiB] = 30:1

Sample	Solvent	Ligand	[Ligand]	[CuBr ₂]	<i>k</i> _{p(app)} (min ⁻¹)	Maximum Conversion (%)	<i>M</i> _n (RMN) (g mol ⁻¹)	<i>M</i> _n (SEC) ^a (g mol ⁻¹)	PDI
S1	DMSO	Me ₆ -TREN	0.1	0.1	0.009	76	2800	–	–
S2	DMSO	Me ₆ -TREN	0.12	0.04	0.025	82 ^b	3400	4700	1.08
S3	DMSO	Me ₆ -TREN	0.15	0.05	0.037	97	3700	5200	1.06
S4	DMSO	Me ₆ -TREN	0.2	0.2	0.039	99	3800	4900	1.06
S5	DMSO	PMDETA	0.15	0.05	0.010	96	3800	5140	1.11
S6	H ₂ O	Me ₆ -TREN	0.11	0.05	0.079	97	3800	5100	1.07
S7	H ₂ O	TREN	0.11	0.05	0.015	94	7400	5800	1.12
S8	H ₂ O	PMDETA	0.11	0.05	0.133	99	4000	4000	1.32
S9	H ₂ O	PMDETA	0.1	0.1	0.038	93	3700	4900	1.19
S10	H ₂ O	PMDETA	0.1	0.08	0.050	98	3800	4600	1.25

^a Measured by SEC in THF in PS equivalents.^b Reaction stopped after 90 min.

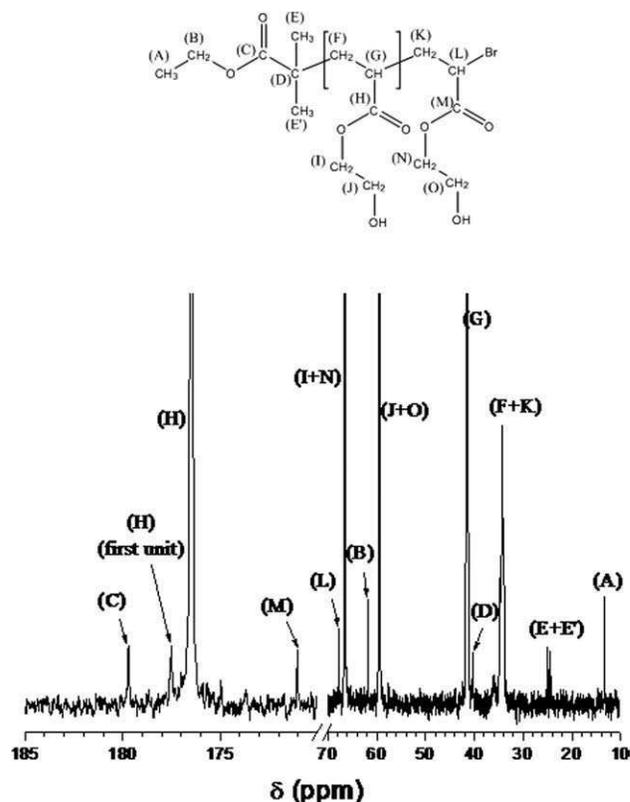
first seconds of the polymerization then stabilized and followed a first-order kinetics. This indicates a lack of control at the very first time of the polymerization. Yet, the chain lengths remained in good agreement with the predicted ones, although slightly higher [Fig. 3(b)]. This could indicate a loss of active centers due to termination reactions at the very beginning of the polymerization.

SET-LRP of HEA in Water

HEA being a hydrophilic monomer, it was worth carrying out Cu(0)-mediated polymerization in pure water. A comparison of the kinetics of the polymerization performed in DMSO and water is illustrated in Figure 4(a). As expected, the SET-LRP proceeded faster in water in similar experimental conditions, and more than 90% conversion was reached within 1 h. Indeed, it was previously reported that adding a small amount of water in organic media increased the polymerization rate of SET-LRP.³⁵ The explanation comes from both the high polarity of water that accelerates reactions with polar transition state and the high disproportionation constant of CuBr in this medium that increases the amount of very active “nascent” Cu(0). In both solvents, the polymerization was well controlled; the experimental DP_n being very close to the predicted one [Fig. 4(b)].

The effect of the chemical nature of the ligand was investigated. Three ligands commonly used in ATRP and SET-LRP were studied using the same experimental conditions: Me₆-TREN, TREN, and PMDETA (the last two being commercially available). Figure 5(a, b) depicts the kinetic plots and DP_n versus monomer conversion plots. Me₆-TREN has previously been shown to be an efficient ligand for catalyzing SET-LRP of HEA in water. In the conditions studied here, the polymerization catalyzed by TREN was not controlled at the very beginning of the reaction. The monomer conversion reached 60% within a few seconds then the radical concentration became constant. However, the degree of polymerization was around twice higher than the predicted one, indicating a lack of efficiency of the initiation step. The SET-LRP of HEA using

this ligand was not further investigated in this work; however, Nguyen et al.²⁷ reported its efficiency in the SET-LRP of MA in DMSO. Surprisingly, the polymerization was faster in the presence of PMDETA. The opposite behavior was observed in DMSO. PMDETA was also usually reported for being less active than Me₆-TREN in the ATRP process.^{34,36,37} However, Bergenudd et al.³⁸ reported a higher apparent polymerization rate of the ATRP of oligo(ethylene glycol) methacrylate in the presence of CuBr when PMDETA was used instead of Me₆-TREN in water. The given explanation is that Me₆-TREN has a lower reducing power than other

**FIGURE 2** ¹³C NMR spectra of sample S3.

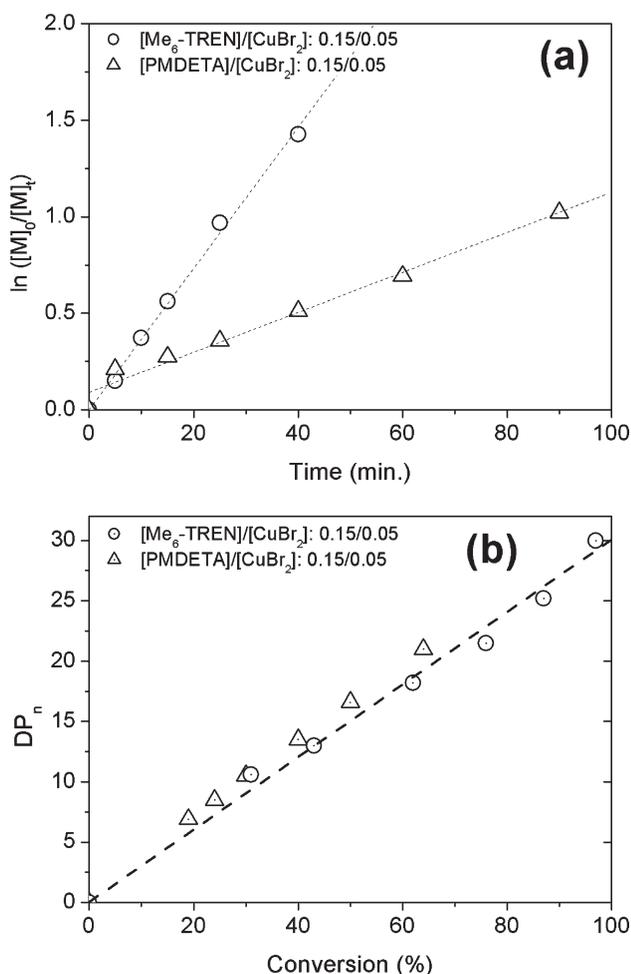


FIGURE 3 (a) Kinetic plots for the Cu(0)-mediated polymerization of HEA in DMSO (50/50 v/v) at 25 °C using copper wire in the following conditions: (**S3**) $[HEA]_0/[EBiB]_0/[Me_6-TREN]_0/[CuBr_2]_0 = 30/1/0.15/0.05$ (circles) and (**S5**) $[HEA]_0/[EBiB]_0/[PMDETA]_0/[CuBr_2]_0 = 30/1/0.15/0.05$ (triangles). (b) Evolution of the number averaged degree of polymerization (DP_n) with the monomer conversion. The dashed line is the theoretical evolution of DP_n versus conversion.

aminated ligands in water, whereas the opposite is observed in organic media.

Contrary to Me_6-TREN , PMDETA is commercial and relatively cheap. Furthermore, recently, Chabrol et al.³⁹ successfully used Cu(0)/PMDETA/CuBr₂ as a catalytic system for polymerizing *N*-acryloylmorpholine from the surface of poly(meth)acrylate latex particles in water. Thus, it was worth trying to optimize the SET-LRP in water using this ligand. As depicted in Figure 5(a), using the same experimental conditions with PMDETA than that used with Me_6-TREN led to a fast polymerization, not well controlled at the beginning. This high rate was probably due to a higher activation constant (k_{act}) and thus a higher concentration of radicals. The equilibrium between dormant and active species could be displaced for favoring dormant species by adding CuBr₂ in the medium [Fig. 6(a)]. When the ratio $[PMDETA]_0/$

$[CuBr_2]_0 = 0.11/0.08$ was used, the polymerization exhibited a first-order kinetics up to 95% conversion and reached more than 98% conversion in 2 h. Increasing a little bit more the amount of Cu(II) resulted in an induction period of 15 min and a slower polymerization rate. Furthermore, the monomer conversion stagnated at 93%. The DP_n measured by ¹H NMR were in good agreement with the predicted ones. However, the fastest polymerization led to chains longer than expected, confirming the poor control at the very beginning of the reaction. Initiating molecules were probably killed during this step inducing a higher $[HEA]/[EBiB]$ ratio. Furthermore, the PDI of all the samples synthesized using PMDETA in water (**S8**, **S9**, and **S10**) were all higher than 1.2. This confirmed that PMDETA is less efficient than Me_6-TREN for controlling SET-LRP of HEA in water.

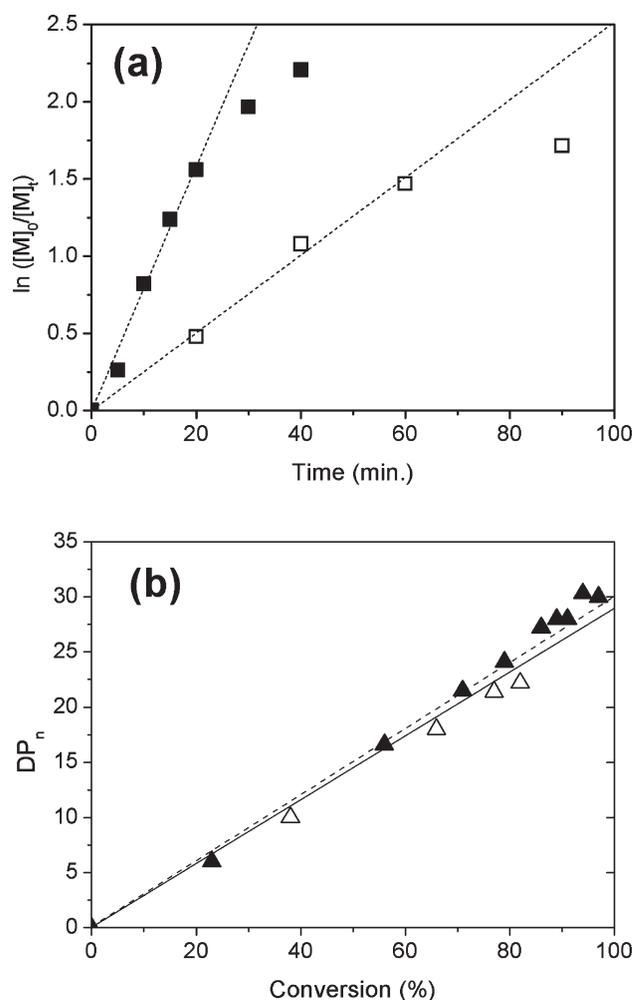


FIGURE 4 (a) Kinetic plots for the Cu(0)-mediated polymerization of HEA in DMSO (open symbols) and in water (filled symbols) (50/50 v/v) at 25 °C using copper wire in the following conditions: in DMSO: (**S2**) $[HEA]_0/[EBiB]_0/[Me_6-TREN]_0/[CuBr_2]_0 = 30/1/0.12/0.04$; in water: (**S6**) $[HEA]_0/[EBiB]_0/[Me_6-TREN]_0/[CuBr_2]_0 = 30/1/0.11/0.05$. (b) Evolution of the number-averaged degree of polymerization (DP_n) with the monomer conversion. The dashed line is the theoretical evolution in water, and the solid line is the theoretical evolution in DMSO.

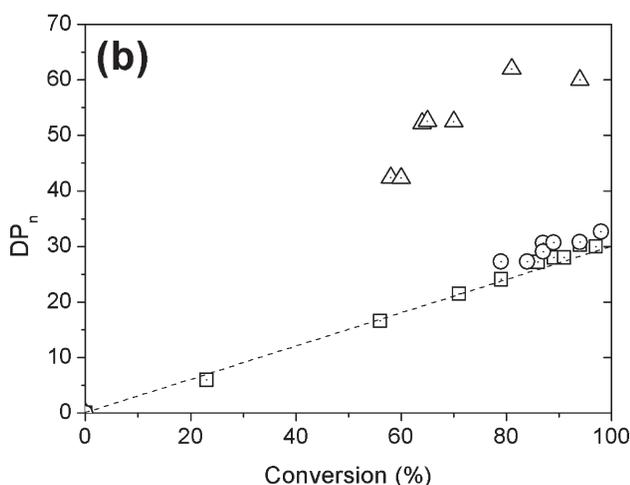
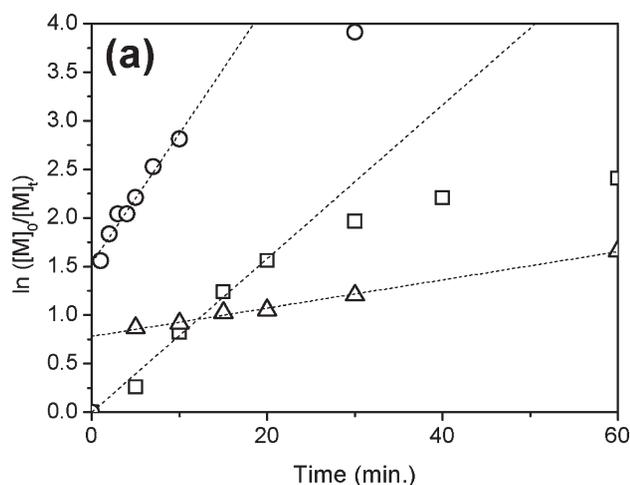


FIGURE 5 (a) Kinetic plots for the Cu(0)-mediated polymerization of HEA in water (50/50 v/v) at 25 °C using copper wire in the following conditions: $[HEA]_0/[EBiB]_0/[Ligand]_0/[CuBr_2]_0 = 30/1/0.11/0.05$; Me₆-TREN (squares), TREN (triangles), and PMDETA (circles). (b) Evolution of the number-averaged degree of polymerization (DP_n) with the monomer conversion. The dashed line is the theoretical evolution of DP_n versus conversion.

Synthesis of PEO-*b*-PHEA Diblock Copolymers by SET-LRP

To synthesize double hydrophilic PEO-*b*-PHEA block copolymers, HEA was polymerized by SET-LRP from a brominated PEO (PEO-Br) macroinitiator (Scheme 1). The synthesis of this macroinitiator has been reported previously.³⁶ First attempts of HEA polymerization were led in DMSO using Me₆-TREN as a ligand and a volume ratio [PEO-Br]:[DMSO] = 1:2. The reaction proceeded at 35 °C to avoid the phase separation of PEO and DMSO at lower temperature. Various [HEA]/[PEO-Br] ratios, from 5 to 106, were used to synthesize block copolymers exhibiting various PHEA block lengths (see Table 2). When short PHEA blocks were targeted, the polymerization followed first-order kinetics up to around 80% conversion then slowed down and finally reached quan-

titative conversion within a few hours (Fig. 7). In the case of a long PHEA block (targeted $DP_n = 106$), using these experimental conditions, the reaction medium became rapidly very viscous after 30% conversion and stopped stirring at 88% conversion. This dramatic viscosity increase could explain the non-first-order kinetics observed for sample S17. Despite the non constant concentration of radicals in the medium, the length of the PHEA block grew linearly until the stirring stopped and the PDI remained very satisfying (Fig. 8).

Typical ¹H NMR spectrum of PEO-*b*-PHEA block copolymers is depicted in Figure 9. Comparing the integrals of the two methyl protons of the macroinitiator (at 1.06 and 1.09 ppm) with those of the hydroxyl protons of the PHEA (at 4.6–4.8 ppm) allowed the estimation of the average degree of polymerization of the PHEA block. The spectrum also revealed the presence of CH–Br end group; however, the overlap

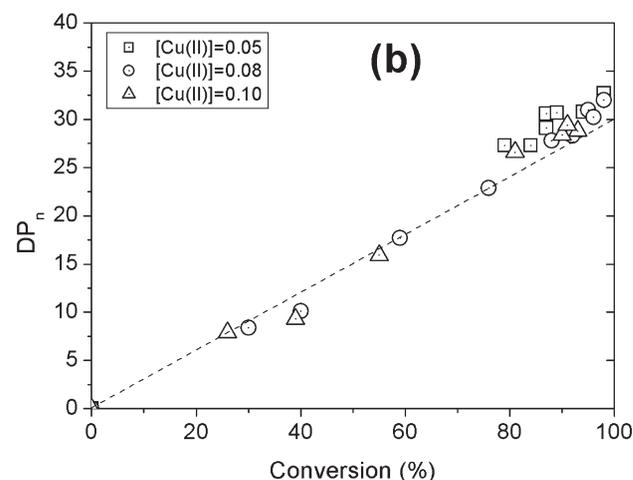
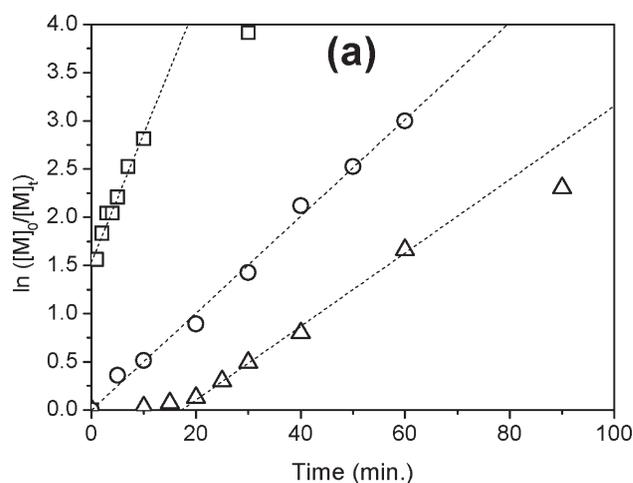


FIGURE 6 (a) Kinetic plots for the Cu(0)-mediated polymerization of HEA in water (50/50 v/v) at 25 °C using copper wire in the following conditions: $[HEA]_0/[EBiB]_0/[PMDETA]_0 = 30/1/0.11$ and various $[CuBr_2]_0$ initial ratios: 0.05 (squares), 0.08 (circles), and 0.10 (triangles). (b) Evolution of the number-averaged degree of polymerization (DP_n) with the monomer conversion. The dashed line is the theoretical evolution of DP_n versus conversion.

TABLE 2 Conditions and Characteristics of PEO-*b*-PHEA Block Copolymers Synthesized by SET-LRP

Sample	[HEA]/[PEO-Br]	Solvent	Ligand	$k_{p(\text{app})}$ (min^{-1})	Maximum Conversion (%)	DP (HEA) ^a	M_n (SEC) ^b (g mol^{-1})	PDI
S11	5.3	DMSO	Me ₆ -TREN	0.025	>99	4.5	6,200	1.07
S12	7.4	DMSO	Me ₆ -TREN	0.026	>99	8.5	–	–
S13	7.4	DMSO	Me ₆ -TREN	–	>99	8	6,400	1.07
S14	10.6	DMSO	Me ₆ -TREN	–	>99	11	6,600	1.06
S15	15.9	DMSO	Me ₆ -TREN	–	>99	17	6,850	1.06
S16	32	DMSO	Me ₆ -TREN	0.031	94	33	7,850	1.06
S17	106	DMSO	Me ₆ -TREN	0.021	88	97	13,700	1.08
S18	32	H ₂ O	Me ₆ -TREN	0.026	96	33	8,100	1.07
S19	32	H ₂ O	PMDETA	>0.27	>99	34	7,900	1.09

^a Estimated by ¹H NMR.

^b Measured by SEC in water in PEO equivalents.

with the signal of the methylene protons (at 3.9–4.1 ppm) did not allow a good estimation of the end-group functionality.

PEO being a hydrophilic polymer, it has been possible to synthesize PEO-*b*-PHEA diblock copolymers by SET-LRP in pure water using copper wire and Me₆-TREN or PMDETA as ligands. The following [HEA]₀/[PEO-Br]₀/[ligand]₀/[CuBr₂]₀ molar ratio were used: 32/1/0.2/0.05. As previously observed in the case of HEA homopolymerization, the polymerization in the presence of PMDETA is much faster than that led with Me₆-TREN (Fig. 10). The apparent polymerization rate of the SET-LRP catalyzed with Me₆-TREN was the same than the one previously measured in DMSO. However, the reaction proceeded at 25 °C in water, whereas it was 35 °C in DMSO. Thus, it can also be concluded that, at the same temperature, the polymerization should be faster in water

than in DMSO. In both cases, very high conversions could be reached within a few hours (see Table 2).

The average degrees of polymerization estimated by ¹H NMR were in good agreement with the calculated ones (see

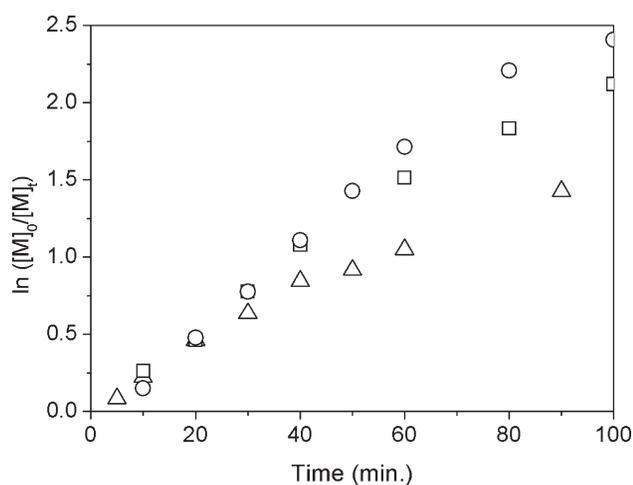


FIGURE 7 Kinetic plots for the Cu(0)-mediated polymerization of HEA from a PEO-Br macroinitiator in DMSO at 35 °C using the following [HEA]₀/[PEO-Br]₀/[Me₆TREN]₀/[CuBr₂]₀ ratios: 7.5/1/0.2/0.05 (**S12**) (squares); 32/1/0.2/0.05 (**S16**) (circles); and 106/1/0.2/0.05 (**S17**) (triangles).

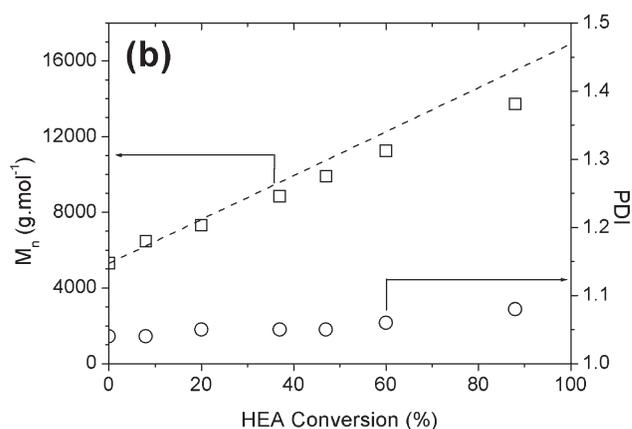
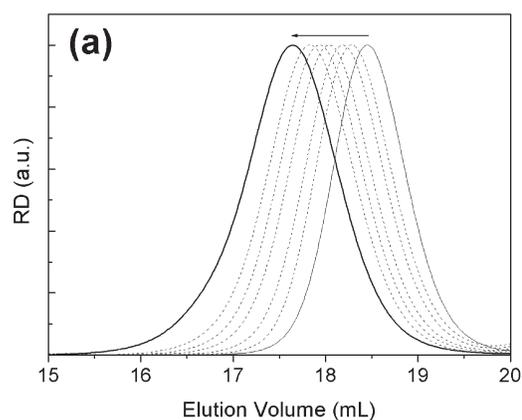


FIGURE 8 (a) SEC traces of samples withdrawn during the synthesis of PEO-*b*-PHEA copolymer **S17** (between 0 and 88% conversion of HEA). (b) Evolution of the number-average molar masses (squares) and polydispersity indices (circles) versus HEA conversion. The dashed line is the theoretical evolution of M_n versus HEA conversion.

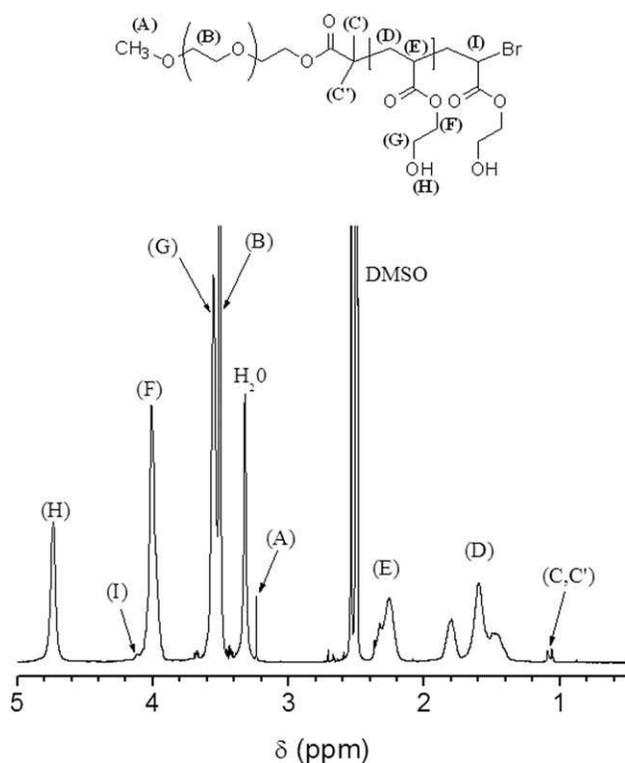


FIGURE 9 Typical ^1H NMR spectrum (in $\text{DMSO-}d_6$) of PEO-*b*-PHEA block copolymers.

Table 2), and the PDI remained low and comparable, although slightly higher, to those obtained by SET-LRP in DMSO (Fig. 11).

EXPERIMENTAL

Materials

In this study, 2-bromoisobutyryl bromide (99%; Aldrich), PEO monomethyl ether [$M_{n(\text{RMN})} = 5200 \text{ g mol}^{-1}$; Aldrich], EBiB (98%; Aldrich), PMDETA (99%; Aldrich), TREN (96%;

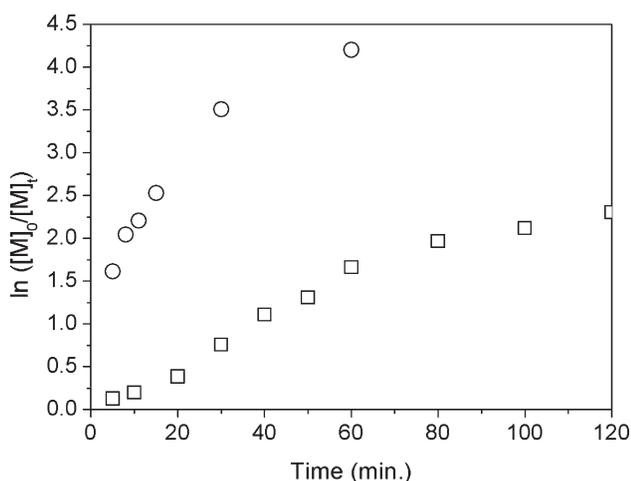


FIGURE 10 Kinetic plots for the $\text{Cu}(0)$ -mediated polymerization of HEA from a PEO-Br macroinitiator in water at 25°C using Me_6TREN (squares) or PMDETA (circles) as a ligand.

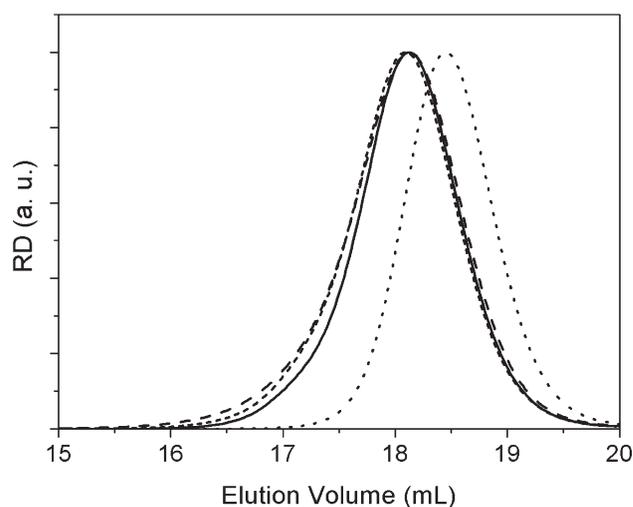


FIGURE 11 SEC traces of the PEO-Br macroinitiator (dotted line) and PEO-*b*-PHEA block copolymers synthesized using the same $[\text{HEA}]_0/[\text{PEO-Br}]_0/[\text{ligand}]_0/[\text{CuBr}_2]_0$ ratios and different ligands and solvents: $\text{Me}_6\text{-TREN}$ in DMSO (**S16**) (solid line); $\text{Me}_6\text{-TREN}$ in water (**S18**) (short-dashed line); and PMDETA in water (**S19**) (dashed line).

Aldrich), Cu(I)Br and Cu(II)Br (99.99%; Aldrich), DMSO (99.7%, extra dry over molecular sieve; Aldrich), triethylamine (99%; Aldrich), and 4-(dimethylamino)pyridine (99%) were used as received. $\text{Me}_6\text{-TREN}$ was synthesized according to a reported procedure.⁴⁰ Bromine-functionalized PEO was synthesized according to the previously described procedure.³⁶ 2-Hydroxyethyl acrylate (HEA, 96%; Aldrich) was purified by initially dissolving the monomer in water (25 vol %). The solution was extracted 10 times with hexane to remove diacrylates, and the aqueous solution was salted (NaCl : 200 g L^{-1}). The monomer was then separated from the aqueous phase by ether extraction (four times) to remove acrylic acid. Hydroquinone (0.05 wt %) was added to ether phase and it was dried over MgSO_4 (3 wt %). The ether phase was then evaporated off over the rotary evaporator. Finally, purified monomer was distilled under reduced pressure ($70^\circ\text{C}/3 \text{ mmHg}$) before the polymerization.

HEA Homopolymerization Procedure

In a typical SET-LRP, HEA (3 g, 25.8 mmol), EBiB (0.17 g, 0.86 mmol), CuBr_2 , DMSO or water (2.5 mL), and a copper wire (length = 2.5 cm, diameter = 1.3 mm) were placed in a round-bottomed flask equipped with a septum and degassed by bubbling argon during 20 min. In another flask, a solution containing the ligand in DMSO or water (0.5 mL) was degassed by bubbling argon. The polymerization was initiated by transferring the ligand solution into the reaction flask. The color of the solution turned instantaneously green or blue depending on the solvent and the ligand used. Samples were regularly withdrawn for analyses by ^1H NMR and SEC. At the end of the reaction, the polymer was recovered by precipitation in diethyl ether. The resulting material could be further purified by dialysis in water (MWCO = 1000 g mol^{-1}) and recovered by freeze drying.

Synthesis of PEO-*b*-PHEA Copolymers

In a typical copolymerization, PEO-Br macroinitiator (1 g, 0.19 mmol), HEA (0.70 g, 6.0 mmol), CuBr₂, DMSO (1.5 mL), and a copper wire (length = 0.8 cm, diameter = 1.3 mm) were placed in a round-bottomed flask equipped with a septum and degassed by bubbling argon during 20 min. In another flask, a solution containing the ligand (Me₆-TREN or PMDETA; 9.2 mg, 0.04 mmol) in DMSO (0.5 mL) was degassed by bubbling argon. The polymerization was initiated by transferring the ligand solution into the reaction flask. At the end of the polymerization, the reaction medium was poured in diethyl ether. The polymer was recovered by filtration and purified by dialysis in water (MWCO = 3500 g mol⁻¹). A white powder was recovered by freeze drying with a quantitative yield.

The same procedure was used for polymerizing in water except that, at the end of the reaction, the polymer was directly dialyzed against water then freeze dried.

NMR Spectroscopy

Proton NMR spectra were recorded on a Brücker 400 MHz spectrometer in DMSO-*d*₆ or D₂O. In DMSO-*d*₆, tetramethylsilane was used as a standard for the calibration of the chemical shifts ($\delta = 0$ ppm).

Size Exclusion Chromatography

SEC in THF

The analyses were performed on a Prominence HPLC system from Shimadzu equipped with a flow refractive index detector (RID10A from Shimadzu). The samples were analyzed in THF at room temperature using a flow rate of 1 mL.min⁻¹. All polymers were injected at a concentration of ~10 mg.mL⁻¹ in THF after filtration through a 0.2- μ m pore-size membrane. Separation was performed with a guard column (PLgel 5 μ m, 50 mm \times 7.5 mm) and two PL mixed D columns (5 μ m, 300 mm \times 7.5 mm). The average molar masses [number-average molar mass (M_n) and weight-average molar mass (M_w)] and the PDI ($= M_w/M_n$) were derived from the RI signal by a calibration curve based on PS standards with molecular weight ranging from 572 to 200,000 g.mol⁻¹. The refractive index increment dn/dc of PHEA in THF was taken as 0.078 mL.g⁻¹.

SEC in Water

SEC experiments on PEO-based copolymers were carried out at room temperature with a Tosho TSK-gel[®] G5000 PW column (60 cm \times 0.75 cm), a Dupont Zorbax Bio Series GF 450 precolumn (25 cm \times 0.94 cm), and a differential refractive index detector SHODEX RI 71. The columns were eluted with a 0.1 M NaNO₃ solution at a flow rate of 1 mL.min⁻¹, and 200 ppm NaN₃ was added as a bacteriostatic agent. The injected volume was 300 μ L, and the injected concentration was ~1 mg.mL⁻¹. The analysis lasted for 45 min. The refractive index increment dn/dc of the block copolymers was approximated to 0.135 mL.g⁻¹ (value of PEO in water).

CONCLUSIONS

HEA could be polymerized by Cu(0)-mediated radical polymerization in polar solvents (DMSO and water). The poly-

merization was shown to reach very high monomer conversions in a well-controlled fashion when Me₆-TREN and, in a lesser extent, PMDETA were used as ligands. Double hydrophilic PEO-*b*-PHEA block copolymers were synthesized by polymerizing HEA from a PEO macroinitiator in both DMSO and water. Various PHEA block lengths, up to 100 HEA units, were obtained with a good control over the molar masses and the PDI. This SET-LRP strategy was demonstrated to be more effective than the ATRP of HEA in apolar solvents.¹⁷ It allows the synthesis of well-defined biocompatible block copolymers. Extending this concept to triblock PHEA-*b*-PEO-*b*-PHEA copolymers could lead to the fabrication of biocompatible hydrogels by taking advantage of the functionality and the reactivity of the hydroxyl groups bared by the HEA block.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Magali Martin and Christophe Chassenieux for the SEC analyses, and Amélie Durand for NMR experiments. They also thank Michael Whittaker for the fruitful discussions. Le Mans Metropole and the Conseil Général de la Sarthe are acknowledged for the funding.

REFERENCES AND NOTES

- Kakwere, H.; Perrier, S. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 270–288.
- Bian, K.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 695–701.
- Clement, B.; Trimaille, T.; Alluin, O.; Gignes, D.; Mabrouk, K.; Feron, F.; Decherchi, P.; Marqueste, T.; Bertin, D. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1436–1445.
- Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754–6756.
- Zhang, L.; Katapodi, K.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2177–2194.
- Zhang, P.; Liu, Q.; Qing, A.; Shi, J.; Lu, M. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3312–3320.
- Rixens, B.; Severac, R.; Boutevin, B.; Lacroix-Desmazes, P. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 13–24.
- Boyer, C.; Bulmus, V.; Liu, J. Q.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7145–7154.
- Luan, B.; Zhang, B. Q.; Pan, C. Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 549–560.
- Kakwere, H.; Perrier, S. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6396–6408.
- Steinhauer, W.; Hoogenboom, R.; Keul, H.; Moeller, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7041–7047.
- Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1417–1424.
- Mühlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6046–6052.
- Yin, M.; Habicher, W. D.; Voit, B. *Polymer* **2005**, *46*, 3215–3222.
- Wang, Y.; Armitage, B. A.; Berry, G. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5846–5848.
- Piogé, S.; Nesterenko, A.; Brotons, G.; Pascual, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E. *Macromolecules* **2011**, *44*, 594–603.

- 17** Kadam, V. S.; Nicol, E.; Gaillard, C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 410–419.
- 18** Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjern Dahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14156–14165.
- 19** Rosen, B. M.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5069–5119.
- 20** Lligadas, G.; Percec, V. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2745–2754.
- 21** Nyström, F.; Soeriyadi, A. H.; Boyer, C.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 5313–5321.
- 22** Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Percec, V. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1752–1763.
- 23** Feng, C.; Shen, Z.; Gu, L.; Zhang, S.; Li, L.; Lu, G.; Huang, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5638–5651.
- 24** Feng, C.; Shen, Z.; Li, Y.; Gu, L.; Zhang, Y.; Lu, G.; Huang, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1811–1824.
- 25** Boyer, C.; Derveaux, A.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. *Polym. Chem.* **2011**, *3*, 117–123.
- 26** Lligadas, G.; Rosen, B. M.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8360–8364.
- 27** Nguyen, N. H.; Levere, M. E.; Percec, V. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 35–46.
- 28** Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Yoon, J. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795–7806.
- 29** Soeriyadi, A. H.; Boyer, C.; Nyström, F.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11128–11131.
- 30** Nguyen, N. H.; Percec, V. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5109–5119.
- 31** Levere, M. E.; Willoughby, I.; O'Donohue, S.; de Cuendias, A.; Grice, A. J.; Fidge, C.; Becer, C. R.; Haddleton, D. M. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1086–1094.
- 32** Whittaker, M. R.; Urbani, C. N.; Monteiro, M. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6346–6357.
- 33** Ahmad, N. M.; Heatley, F.; Lovell, P. A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822–2827.
- 34** Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953–4959.
- 35** Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Percec, V. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5577–5590.
- 36** Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4262–4272.
- 37** Xia, J.; Gaynor, G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958–5959.
- 38** Bergenudd, H.; Coullerez, G.; Jonsson, M.; Malmström, E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3302–3308.
- 39** Chabrol, V.; Léonard, D.; Zorn, M.; Reck, B.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2972–2980.
- 40** Ciampolini, M.; Nardi, N. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41–44.

Dynamic Arm Exchange Facilitates Crystallization and Jamming of Starlike Polymers by Spontaneous Fine-Tuning of the Number of Arms

Fanny Puaud, Taco Nicolai, Erwan Nicol, Lazhar Benyahia, and Guillaume Brotons

LUNAM University, Université du Maine, IMMM UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans cedex 9, France

(Received 26 June 2012; published 11 January 2013)

The effect of dynamic arm exchange on the crystallization and the jamming of multiarm starlike polymers was studied using small angle x-ray scattering and rheology. Poly(ethylene oxide) end capped with a small hydrophobic chain formed spherical micelles in water. Dynamic arm exchange allowed rapid crystallization and caused a discontinuous liquid-solid transition in dense suspensions after cooling. It is shown here that this is caused by spontaneous fine-tuning of the number of arms per micelle (f). Elimination of arm exchange by *in situ* photo-cross-linking of the core did not influence the behavior when f was at the optimum value. However, suboptimal values of f inhibited crystallization and the liquid-solid transition.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.028302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.028302)

PACS numbers: 82.70.-y, 61.25.he, 82.35.Jk

Several decades ago Witten *et al.* [1] suggested that starlike polymers in solution form ordered structures close to the overlap concentration. The order would be liquidlike when the number of arms (f) is small, but long range crystalline order was predicted for star polymers with more than about 100 arms. More recently, a detailed theoretical investigation predicted crystalline order in dense star polymer suspensions for $f > 35$ [2]. Liquidlike order has indeed been reported for dense star polymer solutions [3], but it has been a longstanding issue why they do not form a crystalline order or do so only very slowly [4]; see for a recent discussion Ref. [5].

In contrast, dense suspensions of spherical polymeric micelles form a crystalline order with great ease [6–8]. These micelles are formed by asymmetric diblock copolymers, which self-assemble in a selective solvent for the larger block. They consist of a small dense core surrounded by a corona of flexible chains and are structurally very close to star polymers. The essential difference between star polymers and polymeric micelles is that the latter can exchange arms. Therefore the best way to resolve the puzzle of the different behavior of polymeric micelles and star polymers is to transform *in situ* the former into the latter, which is what we have done for the investigation presented here.

There are two possible origins for the ease of crystallization of polymeric micelles. One is that dynamic arm exchange allows the star polymers to adapt their number of arms in such a way that crystallization is facilitated. The implication is that if arm exchange is frozen after this adaptation, crystallization will be as easy for the star polymers as for the original polymeric micelles, but only at this particular condition.

Alternatively, it may be argued that star polymers do not crystallize, because they jam, i.e., form a glass, which creates a kinetic barrier for crystallization even if the latter reduces the free energy. Theory and numerical simulations predict that the volume fraction where star polymers vitrify

is very close to where they crystallize [9]. The recently reported extremely slow crystallization of star polymers was explained by this scenario [4]. If this is the case, then the extra degree of freedom of dynamic arm exchange may help to overcome the kinetic barrier. Indeed, relatively fast crystallization in a solidlike suspension of jammed polymeric micelles has been reported [10]. In this context it is useful to mention the study by Laurati *et al.* [11]. They investigated dense suspensions of starlike polymers formed by self-assembly of asymmetric diblock copolymers. Depending on the polarity of the solvent, the dynamics of the arm exchange could be controlled. No crystallization was observed when the arm exchange was completely arrested, which they explained by jamming (glass transition) of the stars. However, they did observe crystallization in less polar solvents, where probably slow arm exchange occurred [12].

The objective of the present Letter was to investigate the effect of arm exchange on crystallization and jamming of dense star polymer suspensions. To this end, dense aqueous polymeric micelle suspensions were allowed to crystallize and subsequently arm exchange was arrested *in situ* by UV-induced cross-linking of the cores. The order-disorder and the liquid-solid transition were induced by varying the temperature.

The polymeric micelles were formed by self-assembly of water soluble poly(ethylene oxide) (PEO) chains with molar mass $M = 5.0 \times 10^3$ g/mol end capped with short hydrophobic poly[(methacryloyloxyethyl)acrylate] blocks (bearing polymerizable moieties) with $M = 1.0 \times 10^3$ g/mol. Double hydrophilic PEO-*b*-poly(2-hydroxyethyl)acrylate were synthesized according to the procedure described by Nicol *et al.* [13]. Polymerizable methacrylate functions were grafted onto the PEO-*b*-poly(2-hydroxyethyl)acrylate blocks as described in Ref. [14] leading to hydrophobic and cross-linkable poly[(methacryloyloxyethyl)acrylate] blocks. The density of the polymers is close to 1 g/ml.

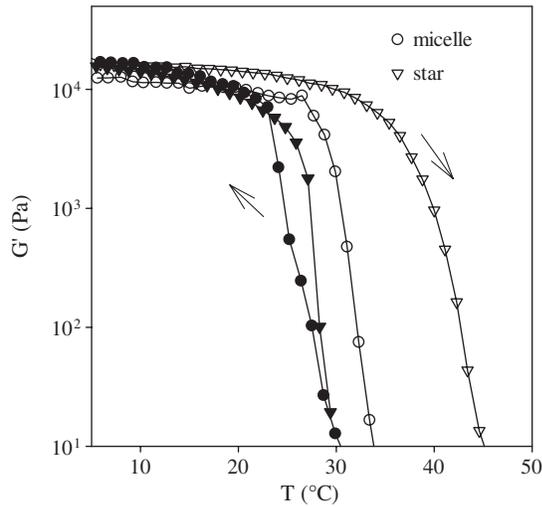


FIG. 1. Storage shear modulus during a cooling (filled symbols) and heating ramp (open symbols) for dense suspensions (20 wt %) of polymeric micelles or star polymers. The micelles were transformed into stars by photo-cross-linking at 20 wt %.

When the polymers were dissolved in Milli-Q water at a concentration of 20 wt %, the suspensions behaved like a solid at low temperatures and a liquid at high temperatures. The transition is caused by an increase of the effective excluded volume interaction between the PEO segments with decreasing temperature. The number of arms per micelles does not change significantly with the temperature. Dynamic light scattering in dilute solutions showed no effect of the temperature on the hydrodynamic radius. During a cooling ramp (20 °C/min) the liquid-solid transition occurred at 25 °C and was very sharp; see Fig. 1. The system melted at a slightly higher temperature (33 °C), but the difference depended on the cooling and heating rates. The liquid-solid transition for these polymeric micelles is discontinuous and becomes very slow close to the critical temperature, as was discussed in detail elsewhere [15].

Photoinitiator molecules were introduced into the micelles' core, which did not affect the micelles [16]. Small angle x-ray scattering showed that large domains with a cubic phase were formed in the solid, see Fig. 2, but a significant fraction of the micelles remained disordered. The relative positions of the first three Bragg peaks ($q_1:q_2:q_3 = \sqrt{2}:\sqrt{4}:\sqrt{6}$) are consistent with a body centered cubic phase. We can barely perceive the fourth- and higher-order peaks, but it was clearly shown elsewhere for a similar system that a bcc is formed and that the fraction of the crystalline phase increases progressively with increasing concentration [10]. The suspensions were subsequently irradiated during 45 s using a UV lamp. NMR analysis showed that irradiation led to photo-cross-linking of at least 95% the methacrylate units.

The crystalline structure of the dense suspension was preserved after *in situ* cross-linking; see Fig. 2. This is an important result, because it shows that dynamic arm

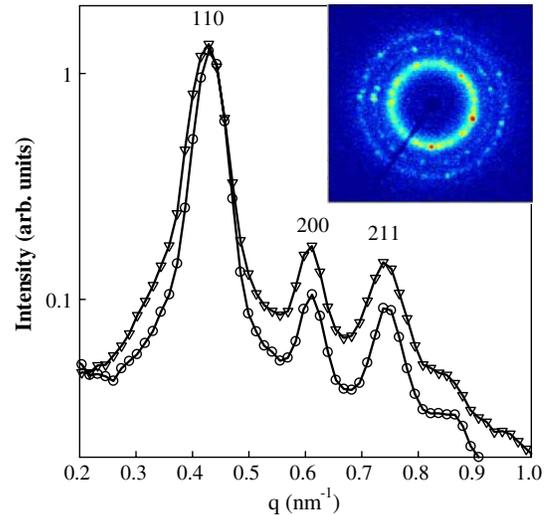


FIG. 2 (color online). Dependence of the scattering intensity on the scattering wave vector for dense suspensions (20 wt %) of polymeric micelles (circles) or star polymers (triangles). The micelles were transformed into stars by photo-cross-linking at 20 wt %. The indexes of the Bragg peaks are indicated. The inset shows the 2d spectrum of the star polymer solution.

exchange is in itself not necessary to obtain crystalline order. The peak positions are the same entailing that the number of micelles is the same and thus that *in situ* cross-linking did not influence the aggregation number (f). From the first peak position ($q_1 = 0.43 \text{ nm}^{-1}$), which corresponds to the 110 plane, we can calculate the size of the unit cell $a = \sqrt{2} \times \frac{2\pi}{q_1} = 20.7 \text{ nm}$. The unit cell contains two micelles or star polymers, which means that the number of stars per unit of volume is $2/a^3$. The molar concentration of stars is thus $2/(N_a \cdot a^3)$. f is equal to the molar concentration of arms (C/M_a) divided by the molar concentration of stars, where M_a is the arm molar mass. It follows that $f = C(N_a \cdot a^3)/2M_a$. We have an error bar of about 1.5% on q_1 yielding an error bar of about 5% on f . It follows from $M_a = 6.0 \times 10^3 \text{ g/mol}$ that $f = 88$, both for the micelles and the star polymers. The hydrodynamic radius of the star polymer was measured in dilute solution using dynamic light scattering: $R_h = 12 \pm 1 \text{ nm}$, a very small dependence of f on the radius of star polymers is expected [17]. C^* calculated as $3M/(4\pi \cdot R_h^3 \cdot N_a)$ is 12.7 wt %, which means that at 20 wt % the solution is significantly above C^* .

The solid suspension at $C = 20 \text{ wt %}$ was heated after cross-linking in order to melt it. At high temperatures the viscosity was close to that of the polymeric micelles (0.15 Pa · s at 60 °C). Upon subsequent cooling a solid was again formed at almost the same temperature; see Fig. 1. The liquid-solid transition of the star polymer suspension was still discontinuous as a slow increase was again observed close to the critical temperature. However, the suspension melted at a somewhat higher temperature after cross-linking.

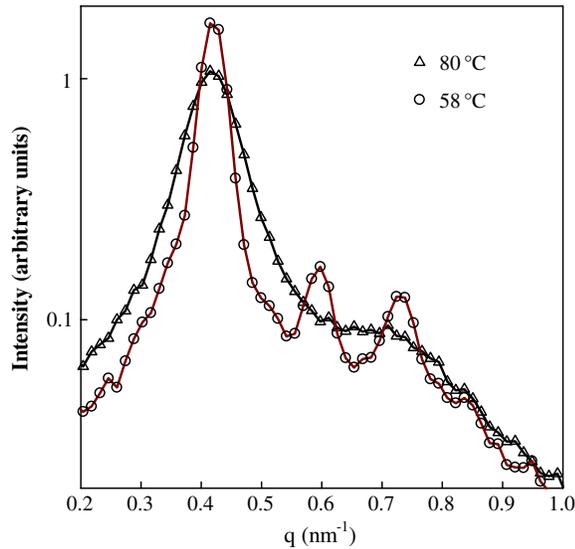


FIG. 3 (color online). Dependence of the scattering intensity on the scattering wave vector for a dense suspension (20 wt %) at 80 °C and after cooling to 58 °C. The star polymers were formed by cross-linking at 20 wt %.

The crystalline domains disappeared completely when the solution was heated at 80 °C both before and after cross-linking; see Fig. 3. When the suspensions were subsequently cooled below 60 °C, Bragg spots reappeared rapidly at different positions, but the maxima of the radially integrated intensity were positioned at the same q values. No significant difference in the crystallization rate was observed before and after cross-linking. This observation demonstrates that dynamic arm exchange is not required for rapid crystallization of star polymers. Interestingly, the position of the first peak of the structure factor of the liquid is the same as the first Bragg peak; see Figs. 2 and 3. For the

bcc phase this peak is caused by interference of the 110 planes, which are the most densely occupied. The observation that the peak position does not shift when the system melts suggests that the 110 planes were conserved, but that the order within the planes disappeared.

We have tested the hypothesis that crystallization is facilitated by fine-tuning of f by studying a suspension of stars at 20 wt % with f different from that obtained by self-adjustment of the micelles. Stars with different values of f can be created by varying the length of the hydrophobic block or by photo-cross-linking at different polymer concentrations. A systematic investigation showed that f remains constant at lower polymer concentrations but increases with increasing concentration above the overlap concentration; see Supplemental Material [18], which is consistent with the concept of spontaneous fine-tuning. Therefore we have cross-linked the micelles at a lower concentration (2 wt %). These star polymers were subsequently concentrated to 20 wt % by slow evaporation of the solvent.

As we will discuss below, this system was also able to crystallize but only at much lower temperatures and more slowly. The Bragg peaks of bcc crystals formed by these stars were situated at larger q values than for the system formed and cross-linked at 20 wt %, implying that, as expected, the number density of the star polymers was higher and thus that f was smaller. From the first peak position ($q_1 = 0.48 \text{ nm}^{-1}$) we found that $f = 63$. R_h was, within the experimental error, the same, which is not surprising as the radius of star polymers depends only very weakly on f [17], and $C^* = 9.1 \text{ wt } \%$.

The suspension of the stars with $f = 63$ was highly viscous at 20 wt %, but it flowed when tilted, contrary to the polymeric micelle suspension at 20 wt % before and after cross-linking. When the suspension was heated to 60 °C, the viscosity dropped to a value close to that of the

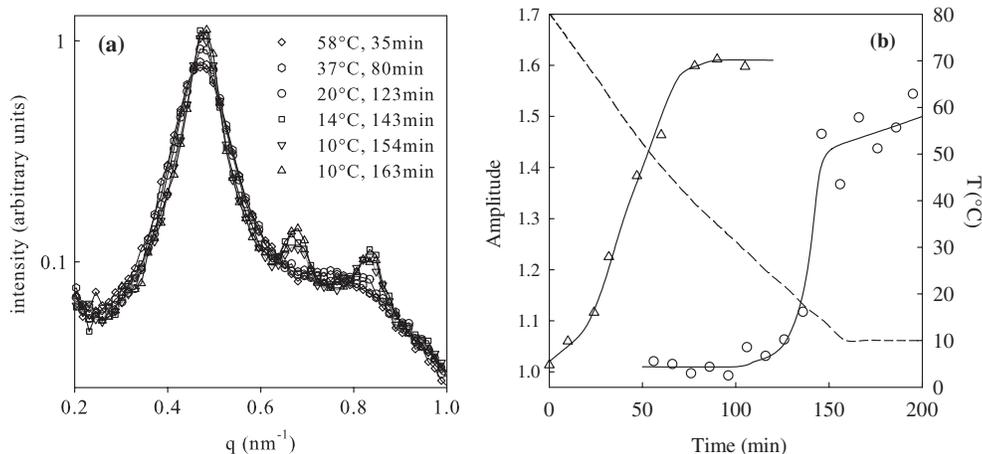


FIG. 4. (a) Dependence of the scattering intensity on the scattering wave vector for a dense suspension (20 wt %) of star polymers during cooling. The star polymers were formed by cross-linking at 2 wt %. (b). Comparison of the relative increase of the sum of the intensities at q_2 and q_3 during cooling from 80 °C to 10 °C for the self-adjusted stars ($f = 88$) shown in Fig. 3 (triangles) and the mismatched stars ($f = 63$) shown in (a) (circles). The dashed line shows the evolution of the temperature and the solid lines are guides to the eye.

polymeric micelle suspension before and after cross-linking at this temperature. During cooling to 20 °C (5 °C/min) the viscosity increased only weakly up to 0.5 Pa · s, but it subsequently slowly increased by several orders of magnitude over a period of hours when kept at 20 °C.

A slow evolution was also observed for crystallization. During cooling to 20 °C, the structure factor kept its liquid-like order, but when the suspension was maintained at 20 °C, Bragg peaks appeared after about 2 h. Figure 4(a) shows that during relatively slow cooling to 10 °C, Bragg peaks started to appear at about 15 °C. In Fig. 4(b) the relative increase of the sum of the intensities at q_2 and q_3 is plotted as a function of time during cooling for polymeric stars formed at 20 wt % (triangles) and stars formed at 2 wt % (circles). Crystallization of the former started below 70 °C, while for the latter it started only below 20 °C. These results clearly demonstrate that crystallization is inhibited if the number of arms is not allowed to adjust to the optimal value.

Slow crystallization is also observed for dense suspensions of monodisperse hard spheres. The movement of hard spheres in a disordered glassy state is inhibited by excluded volume interactions with surrounding spheres [19]. When hard spheres are jammed at the volume fraction of random close packing they can no longer move. However, steric repulsion between star polymers is soft and they can interpenetrate. This means that they can rearrange and crystallize even when they are above the overlap concentration. We have shown here that this process is fast for the self-adjusted stars at $C > C^*$ without the need for dynamic arm exchange. The slow crystallization of the mismatched star polymers is caused by the stronger interpenetration of the stars which, as suggested by Witten *et al.*, reduces the driving force for crystallization. Increased interpenetration also slows down the mobility of the stars, but this is likely to be a minor effect. It is remarkable that the relatively small increase of the interpenetration can have such an important effect on crystallization of the star polymers.

Before concluding we should mention that micelles formed by diblock copolymers with associating blocks that are glassy in the bulk can also easily crystallize [7,8,20]. In view of the finding reported here one might consider that these micelles are formed spontaneously with the right amount of arms to allow crystallization. However, the situation is not as clear as the one we are discussing in this Letter. Even though the exchange dynamics for such systems are definitely very slow, there might still be some exchange as the dynamics in the core of micelles is different from that in the bulk. Secondly, the cores of these systems were not very small compared to the corona.

In conclusion, it is possible to transform polymeric micelles into covalently bound stars by incorporating photon-sensitive cross-linking units into the hydrophobic

block of asymmetric diblock copolymers. UV irradiation allows this transformation to occur *in situ* in dense suspensions while preserving the number of arms per star polymer. This unique methodology has allowed us to demonstrate that it is the spontaneous fine-tuning of f and thus the distance between the star polymers in the dense suspension that allows rapid crystallization. When f is close to its optimum value, dynamic arm exchange is not necessary to induce rapid crystallization. By fixing f at a suboptimal value, crystallization is inhibited as was predicted by Witten *et al.* [1].

-
- [1] T. A. Witten, P. A. Pincus, and M. E. Cates, *Europhys. Lett.* **2**, 137 (1986).
 - [2] M. Watzlawek, C. N. Likos, and H. Lowen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5289 (1999).
 - [3] L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, B. Farago, L. J. Fetters, and J. S. Huang, *Europhys. Lett.* **19**, 297 (1992).
 - [4] E. Stiakakis, A. Wilk, J. Kohlbrecher, D. Vlassopoulos, and G. Petekidis, *Phys. Rev. E* **81**, 020402 (2010).
 - [5] D. Vlassopoulos and G. Fytas, *Adv. Polym. Sci.* **236**, 1 (2011).
 - [6] I. W. Hamley, *Block Copolymers in Solution* (Wiley, San Francisco, 2005).
 - [7] T. P. Lodge, J. Bang, M. J. Park, and K. Char, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145501 (2004).
 - [8] G. A. McConnell, A. P. Gast, J. S. Huang, and S. D. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2102 (1993).
 - [9] G. Foffi, F. Sciortino, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, F. L. Verso, L. Reatto, K. A. Dawson, and C. N. Likos, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 238301 (2003).
 - [10] T. Nicolai, F. Laflèche, and A. Gibaud, *Macromolecules* **37**, 8066 (2004).
 - [11] M. Laurati, J. Stellbrink, R. Lund, L. Willner, D. Richter, and E. Zaccarelli, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 195504 (2005).
 - [12] R. Lund, L. Willner, D. Richter, and E. E. Dormidontova, *Macromolecules* **39**, 4566 (2006).
 - [13] E. Nicol, T. Derouineau, F. Puaud, and A. Zaitsev, *J. Polym. Sci. A* **50**, 3885 (2012).
 - [14] V. S. Kadam, E. Nicol, and C. Gaillard, *Macromolecules* **45**, 410 (2012).
 - [15] F. Renou, L. Benyahia, and T. Nicolai, *Macromolecules* **40**, 4626 (2007).
 - [16] S. Pioge, A. Nesterenko, G. Brotons, S. Pascual, L. Fontaine, C. Gaillard, and E. Nicol, *Macromolecules* **44**, 594 (2011).
 - [17] M. Daoud and J. P. Cotton, *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* **43**, 531 (1982).
 - [18] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.110.028302> for a plot of the number of arms per micelles as a function of the polymer concentration.
 - [19] T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, R323 (1999).
 - [20] H. Watanabe, T. Kotaka, T. Hashimoto, M. Shibayama, and H. Kawai, *J. Rheol.* **26**, 153 (1982).

The Effect of Arm Exchange on the Liquid-Solid Transition of Dense Suspensions of Star Polymers

Fanny Puaud^{§,‡}, Taco Nicolai^{§,‡}, Lazhar Benyahia^{§,‡} and Erwan Nicol^{§,‡,}*

[§] Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR CNRS 6283), Université du Maine,
LUNAM, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

ABSTRACT

Star polymers with dynamic arm exchange are formed in water by self assembly of amphiphilic diblock copolymers based on poly(ethylene oxide) end-capped with a small hydrophobic block. The arm exchange was arrested in-situ by photo-cross-linking of the core. The effect of dynamic arm exchange on the osmotic compressibility and the viscosity was investigated systematically as a function of the concentration and the temperature. The discontinuous liquid-solid transition reported for dense polymeric micelle suspensions was found to be preserved after dynamic arm exchange was arrested in-situ. The effect of cross-linking and the aggregation number on the liquid-solid transition was investigated.

Keywords: Block copolymers, micelles, jamming,

Introduction

Star-like polymers consist of a number of linear chains that radiate like arms out of a relatively small core. When the number of arms (f) is large, the behavior of star polymers in solution is similar to that of spherical colloids. The viscosity and the osmotic pressure rise sharply with increasing volume fraction (ϕ) when it approaches that of dense packing¹. For hard spheres the viscosity actually diverges and a disordered solid (glass) can be formed between $\phi \approx 0.58$ and random close packing ($\phi \approx 0.63$). If the particles are monodisperse they spontaneously form a face centred cubic crystalline phase for $\phi > 0.49$, but nucleation of crystals in the disordered state becomes extremely slow for $\phi > 0.58$ ².

The excluded volume interaction between star polymers is softer than for hard spheres and weakens with decreasing f . Therefore crystallization and glass formation are only predicted to occur above a critical value f which was estimated to be about 35 by Watzlawek et al.³ and of order 100 by Witten et al.⁴. Stars with a smaller number of arms can interpenetrate more easily, which leads to a strong power law increase of the viscosity without the divergence due to jamming of the particles^{5, 6}. Crystallization of star polymers has been found to be very difficult⁷ even when f was much larger than the minimum value predicted theoretically³.

Star polymers with dynamic exchange of arms between the stars can be formed by self-assembly of diblock copolymers with a relatively small solvophobic block. Remarkably, when dynamic arm exchange is possible, crystallization occurs readily and over a wide range of volume fractions^{5, 6, 8}. A possible reason is that nucleation of the crystalline phase is very slow for star polymers, because it occurs only close to the glass transition and is accelerated by dynamic arm exchange. Alternatively, it was suggested that crystallization can only occur in a narrow concentration range when the distance between the stars is just right to favor

crystallization⁴. If this is the case, arm exchange could favor crystallization by self adjustment of the distance between the stars⁹.

Another remarkable property of polymeric micelle suspensions is that they show a discontinuous liquid-solid transition due to jamming of the star-like micelles^{8, 10}. Contrary to star polybutadiene solutions in decane which exhibit continuous liquid-solid transition with temperature (stable intermediate states are observed)¹¹, the transition observed for polymeric micelles shows no continuous variation of the steady state viscosity with concentration or temperature. It is impossible to reach an intermediate state between the low viscosity liquid and the solid state (divergence of the viscosity). The soft solid formed is sometime called "hydrogel". However, it doesn't form a percolating network and can be considered as a colloidal glass in which crystalline domains of ordered micelles can appear. With increasing volume fraction the viscosity rises just like for star polymers or hard spheres, but above a critical value the viscosity is no longer stable and increases with time until a solid is formed. The increase is very slow close to the critical point, but becomes rapidly faster as the concentration is increased. Slow increase of the viscosity has recently also been reported for dense star polymer suspensions¹².

In order to investigate the effect of dynamic arm exchange on the properties of dense star polymer suspensions, we synthesized diblock copolymers that, when dissolved in water, self-assemble into dynamic polymeric micelles. The relatively small hydrophobic block attached to a polyethylene oxide (PEO) chain contains groups that cross-link covalently when irradiated with UV light allowing in-situ arrest of the dynamic exchange. Jamming and crystallization could be induced for this system not only by increasing the volume fraction, but also by reducing the temperature. We showed that the crystalline phase remained after irradiation in-situ and reformed easily upon cooling after melting the crystal by heating⁹. However, when the

polymeric micelles were cross-linked at a lower concentration, where they did not crystallize, and subsequently reconcentrated, crystallization and the liquid-solid transition were inhibited or occurred only at lower temperatures. We found that f increased with increasing concentration suggesting that it is the self-adjustment of f that facilitates crystallization and the liquid-solid transition for polymeric micelles.

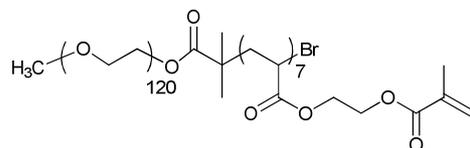
Our previous investigation focused on the influence of unimer exchange on the crystallization properties of star-like micelles⁹. The objective of the present investigation was to study in detail osmotic compressibility and the dynamic mechanical properties of star polymers formed by in-situ cross-linking polymeric micelles at different volume fractions and thus with different f . The originality of the present work lies in the fact that, by comparing solutions before and after rapid cross-linking, we could study the effect of dynamic arm exchange on the viscosity and the liquid-solid transition. We also systematically investigated the concentration and temperature dependence of the star polymer suspensions with different f .

Experimental Section

Materials.

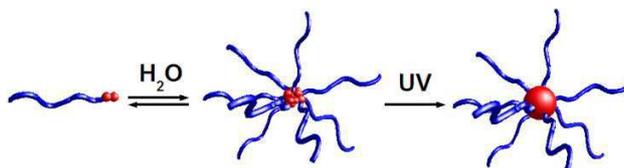
The polymeric micelles were formed by self-assembly of water soluble PEO chains end-capped with short hydrophobic poly[(methacryloyloxyethyl)acrylate] (PMEA) blocks (bearing polymerizable moieties) (scheme 1). The molar mass of the block copolymer was $M_n=6.4 \times 10^3$ g.mol⁻¹ ($M_{nPEO}=5.4 \times 10^3$ g.mol⁻¹ and $M_{nPMEA}=1.0 \times 10^3$ g.mol⁻¹). Double hydrophilic PEO-b-Poly(2-hydroxyethyl)acrylate (PHEA) was first synthesized according to the procedure described by Nicol et al.¹³. The degree of polymerization of the PHEA block was estimated by ¹H NMR. Then, polymerizable methacrylate functions were grafted onto the PHEA blocks leading to

hydrophobic and cross-linkable PMEA blocks¹⁴. The density of the copolymer is close to 1 g.mL⁻¹.



Scheme 1. Structure of PEO-*b*-PMEA copolymer

The photoinitiator (2,2-dimethoxyphenyl acetophenone: DMPA) was introduced into the micellar core following the procedure described by Kadam et al¹⁴. The DMPA/copolymer ratio was calculated in order to introduce around 5 DMPA molecules per micelle (in dilute solution). UV light ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, $I = 200 \text{ mW.cm}^{-2}$) was applied during 60 s. to cross-link the micellar cores (see scheme 2).



Scheme 2. Self-assembly and photo-cross-linking of block copolymer micelles.

Methods.

Light Scattering measurements were done using commercial static (SLS) and dynamic light scattering (DLS) equipment (ALV-Langen, Germany) equipped with an He-Ne laser emitting vertically polarized light at $\lambda=632\text{nm}$. The temperature was set at 20°C and controlled by a

thermo-stat bath to within ± 0.1 °C. Measurements were made at scattering angles (θ) between 30 and 150 degrees.

In static light scattering experiments the relative excess scattering intensity (I_r) was determined as the total intensity minus the solvent scattering divided by the scattering of toluene at 20°C. I_r is related to the osmotic compressibility ($(d\pi/dC)^{-1}$) and the z-average structure factor ($S(q)$)^{15, 16}:

$$I_r = K.C.R.T.(d\pi/dC)^{-1}S(q) \quad (1)$$

with R the gas constant and T the absolute temperature. In dilute solutions I_r is related to the weight average molar mass (M_w) and the z-average structure factor ($S(q)$)¹⁵:

$$I_r = KCM_wS(q) \quad (2)$$

with C the solute concentration and K an optical constant that depends on the refractive index increment. $S(q)$ describes the dependence of I_r on the scattering wave vector: $q=(4\pi n/\lambda).\sin(\theta/2)$. The number of arms per star polymer was calculated by dividing the M_w with the molar mass of the block copolymer. At higher concentrations, interactions influence the scattering intensity and the result obtained by extrapolation to $q=0$ represents an apparent number of arms (f_a). No angular dependence was observed for I_r for all solutions investigated here.

The normalized electric field autocorrelation function ($g_1(t)$) was calculated from the intensity correlation function ($g_2(t)$) determined by DLS using the so-called Siegert relation¹⁷. $g_1(t)$ was analyzed in terms of a single narrow relaxation time distribution using the REPES routine¹⁸. The average relaxation rate (Γ) was found to be q^2 -dependent and a diffusion coefficient (D) was calculated as: $D=\Gamma/q^2$. At sufficiently low concentrations, where interaction is negligible, the z-

average hydrodynamic radius (R_h) of the solute can be calculated from the diffusion coefficient using the Stokes-Einstein relation:

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

with η the solvent viscosity, k Boltzman's constant and T the absolute temperature. At higher concentrations an apparent hydrodynamic radius (R_{ha}) is obtained in this manner.

Rheological measurements were done with stress-controlled rheometers (AR2000, MCR301, ARg2 and DHR3) using a cone and plate geometry (diameter 6 cm angle 0.59°, 2 cm and 4.01° or 2 cm and 2°). The temperature was controlled with a Peltier system. Solvent evaporation was avoided by covering the geometry with mineral oil. Oscillatory measurements were done at 1Hz with an imposed stress of 1 Pa or an imposed deformation of 1% to determine the storage (G') and loss modulus (G''). The measurements were in the linear response regime for the solids and the liquids. The dynamic viscosity obtained from G'' was the same as the viscosity obtained from flow measurements.

Results

a. Light scattering

In water PEO-b-PMEA forms spherical micelles by self-assembly of the PMEA blocks above a critical micellar concentration evaluated at 0.04 g.L⁻¹ by pyrene fluorescence measurements. The apparent molar aggregation number (f_a) and apparent hydrodynamic radius (R_{ha}) were determined by static and dynamic light scattering as described in the materials and methods section. The concentration dependence of f_a is shown in Figure 1 for star polymers before and

after irradiation. From the constant value of f_a at low concentrations we find that the aggregation number of the polymer micelles in dilute solutions was 30. However, the aggregation number increased up to about 55 during the photo-cross-linking process indicating a reorganization of the micellar structure.

At higher concentrations f_a decreased due to excluded volume interactions and it was the same before and after irradiation for $C > 50 \text{ g.L}^{-1}$. For $C > 150 \text{ g.L}^{-1}$, f_a of the star polymers is equal to that of the linear PEO chains ($f=1$) used to synthesize the block copolymers. This implies that at these high concentrations the osmotic compressibility is dominated by that of the interpenetrated PEO chains. The concentration dependence of R_{ha} is coherent with that of f_a , see figure S1 of the supplementary information. Irradiation led to a small increase of R_{ha} at low concentrations from about 9 to 11 nm, while at higher concentration R_{ha} decreased due to excluded volume interactions.

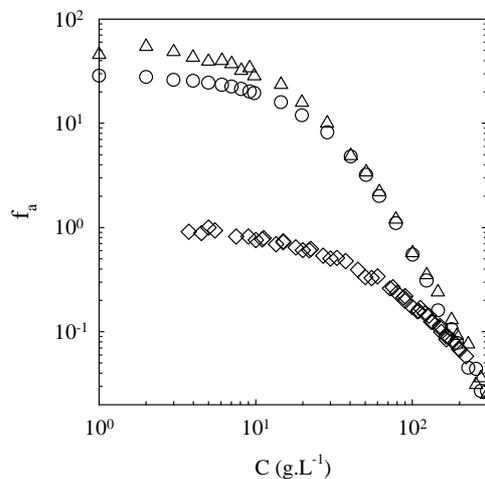


Figure 1. Concentration dependence of the apparent aggregation number for the linear PEO precursor (diamonds), PEO-*b*-PMEA star polymers before (circles) and after (triangles) in-situ cross-linking.

In order to determine the true aggregation number and size of the star polymers formed at higher concentrations, the solutions were highly diluted after irradiation. The values of f obtained in this way are shown as a function of the concentration in Figure 2. They show that f was independent of the concentration at which the micelles were irradiated up to about $C=100 \text{ g.L}^{-1}$, but increased significantly with increasing concentration at higher concentrations. We can estimate the volume fraction of the star polymers by assuming that they are spheres with a radius equal to R_h : $\phi=C \frac{4\pi R_h^3 N_a}{3M_w}$. The calculation shows that the increase of f becomes significant when the micelles become densely packed, see Figure 2. Interestingly, small angle X-rays scattering (SAXS) measurements showed that at high concentrations ($C=200 \text{ g.L}^{-1}$) when f was larger, f was not influenced by irradiation⁹.

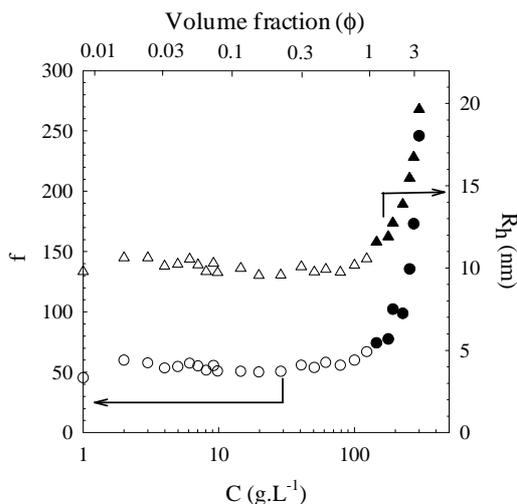


Figure 2. Dependence of the aggregation number (circles) and the hydrodynamic radius (triangles) of star polymers on the concentration at which they were formed by irradiation of polymeric micelles. Filled points indicate stars that formed a solid at 20°C. The top axis shows the corresponding volume fraction of the star polymers. Notice that ϕ is not proportional to C at higher concentrations

b. Effect of dynamic arm exchange on the rheology

The viscosity (η) of the star polymer solutions was measured as a function of the concentration before and after in-situ irradiation at different temperatures between 10 and 70 °C. As expected η increased with increasing concentration, but the increase started at higher concentrations when the temperature was higher, see figure S2 of the supplementary information. The concentration dependence of the relative viscosity (η_r) obtained at different temperatures could be superimposed by temperature-concentration shifts using the same shift factors. Master curves at $T_{\text{ref}}=20$ °C are shown in Figure 3. Up to about 100 g.L⁻¹ the effect of arm exchange on the viscosity was negligible, but at higher concentrations the viscosity increased when dynamic arm exchange was arrested by irradiation. The much weaker concentration dependence of the linear PEO taken from ref.¹⁰ is shown for comparison.

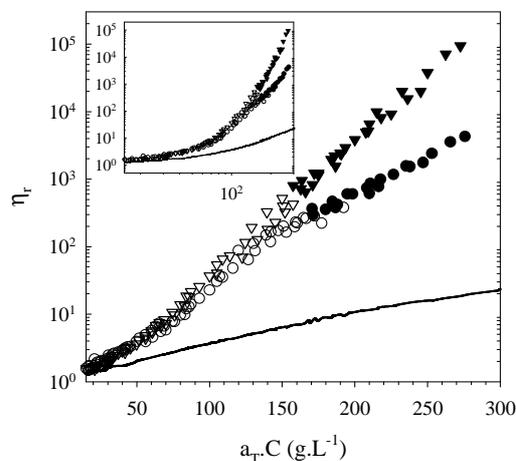


Figure 3. Master curves at $T_{\text{ref}}=20$ °C of the relative viscosity of PEO-*b*-PMEA star polymers as a function of the concentration before (circles) and after (triangles) cross-linking. Filled points indicate systems that formed a solid at 20°C and for which η_r was obtained by extrapolation. The results for linear PEO polymers equivalent to individual arms are shown for comparison (solid line).

For $C > 150 \text{ g.L}^{-1}$ the dynamic viscosity increased sharply during cooling below a critical temperature (T_c), see Figure 4. For $T < T_c$ the dynamic viscosity no longer corresponds to the zero shear viscosity as it depended on the oscillation frequency. In addition, it depended on the cooling rate. We could, however, deduce the viscosities of the corresponding liquids at $T < T_c$, by extrapolating the measured viscosities of the liquids at $T > T_c$ as indicated by the dashed lines in Figure 4. Viscosities obtained by extrapolation are indicated as filled symbols in Figure 3.

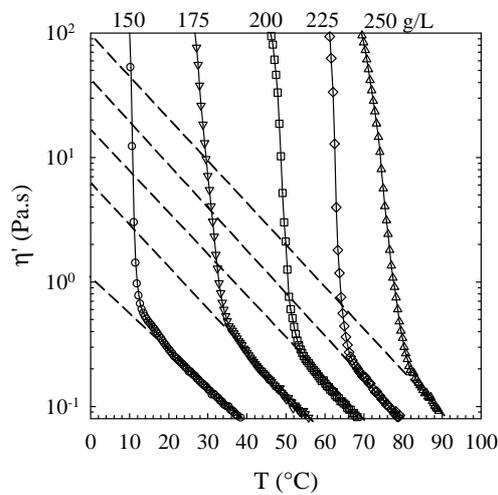


Figure 4. Dynamic viscosity as a function of the temperature during a cooling ramp at 5 °C/min for star polymers formed at different concentrations. The dashed lines indicate how the viscosities of the equivalent liquids were obtained at $T < T_c$.

As was mentioned in the introduction, the divergence of η is caused by a discontinuous liquid-solid transition that has been investigated in some detail for equivalent polymeric micelles^{8, 10}. Here we show that this liquid-solid transition also occurs for covalently cross-linked star polymers and thus does not necessitate dynamic arm exchange. Solidification can be reverted by heating the system. The solid-liquid transition occurred during heating at a temperature a few

degrees higher than the liquid-solid transition during cooling. The latter decreased with increasing cooling rate while the former temperature was insensitive to the heating rate.

The main effect of cross-linking was that T_c increased by 10 to 20 degrees with the difference increasing with increasing concentration, see fig. S3 of the supplementary information. Furthermore, the dependence of the viscosity at $T > T_c$ was stronger after cross-linking. This explains why the extrapolated viscosities were much higher after cross-linking. Interestingly, the fact that T_c increased after cross-linking means that the liquid-solid transition can be induced by irradiation at a temperature above T_c of the dynamic stars and below T_c of the cross-linked stars. We were able to demonstrate this by irradiation in-situ the rheometer using a transparent plate-plate geometry, see figure 5. It shows a fast liquid-solid transition upon UV induced cross-linking.

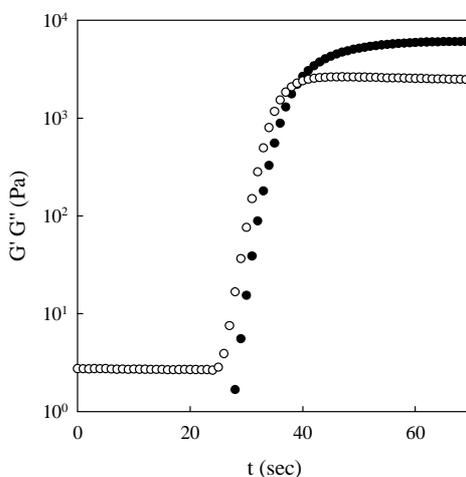


Figure 5. Increase of the storage (filled symbols) and loss (open symbols) modulus of a solution of PEO-*b*-PMEA at 200 g.L⁻¹ during UV irradiation. The irradiation was started at t=25 s.

In the solid state G' was much larger than G'' and almost independent of the frequency (Fig. S4). The effect of irradiation on the shear moduli in the solid state was very small implying that dynamic arm exchange only weakly decreased the elastic modulus of the jammed stars polymers.

c. Effect of the aggregation number on the rheology

Star polymers with five different numbers of arms were formed by irradiating the polymeric micelles at different concentrations, see Table 1. By subsequently concentrating or diluting the solutions the effect of f on the properties of the star polymers solutions could be investigated as a function of the temperature and the concentration. As shown in Fig. S5, the effect of f on the osmotic compressibility, proportional to the ratio I_r/KC , was negligible at concentrations higher than 60 g.L^{-1} , indicating that it is not determined by the number of stars but by the concentration of PEO segments.

Table 1. Characteristics of the star polymers cross-linked at various concentrations.

$C \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	f^a	$Rh \text{ (nm)}^b$	$C^* \text{ (g.L}^{-1}\text{)}^c$
50	54	9.8	143
110	63	10.3	140
150	74	11.6	118
200	102	12.7	122
250	136	15.5	90

a. number of arms. **b.** hydrodynamic radius. **c.** overlap concentration

The effect on the viscosity is shown in Figure 6. In each case, master curves of η_r could be formed by temperature–concentration superposition. The results with $T_{ref}=20\text{ }^\circ\text{C}$ are shown in Figure 6. At low concentrations η_r depended little on the number of arms, but at higher concentrations it increased much more strongly when f was larger.

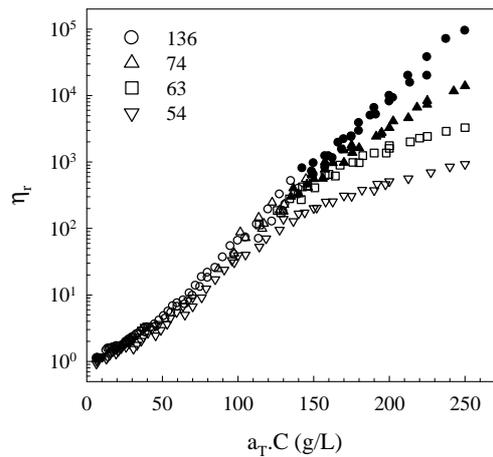


Figure 6. Master curves at $T_{ref}=20\text{ }^\circ\text{C}$ of the relative viscosity as a function of the concentration of star polymers with different f as indicated in the figure. Filled points indicate systems for which η_r was obtained by extrapolation. The results for $f=100$ were close to those for $f=136$ and are not shown for clarity.

The liquid–solid transition shifted to lower temperatures with decreasing f . This is illustrated in figure 7 where the dynamic viscosity of suspensions at $C=200\text{ g.L}^{-1}$ measured during a cooling ramp at $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ is plotted as a function of T . At this concentration, star polymers with $f=54$ and $f=63$ remained liquid down to $5\text{ }^\circ\text{C}$. For $f=54$ the suspension remained a stable liquid at $5\text{ }^\circ\text{C}$ even at the highest concentration tested (250 g.L^{-1}). For $f=63$ η increased very slowly at $C=250$

g.L^{-1} and $T=5\text{ }^\circ\text{C}$. This means that these conditions are near the critical ones needed to induce the transition for the star polymers with $f=63$.

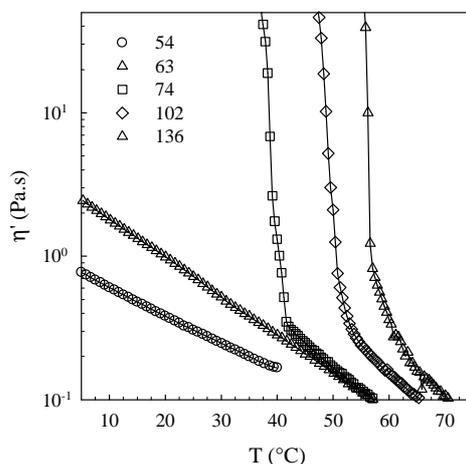


Figure 7. Dynamic viscosity as a function of the temperature during a cooling ramp for star polymers with different aggregation numbers indicated in the figure ($C=200\text{ g.L}^{-1}$).

4. Discussion

We found that the aggregation number of the polymeric micelles remained constant until approximately $C=100\text{ g.L}^{-1}$. A constant aggregation number is expected for dynamic systems as f is determined by the balance between reducing the interfacial tension of the hydrophobic core and the packing constraints the hydrophilic blocks in the corona. f starts to increase significantly only when the micelles become densely packed and is most likely driven by the increasing excluded volume interactions between neighboring micelles.

An interesting observation is that the increase of the molar concentration of micelles stagnates for $C>100\text{ g.L}^{-1}$, see Figure 8. It is perhaps not surprising that balancing excluded volume interactions of PEO segments within the same corona and neighboring coronas, leads to an

increase of f . However, we have no explication for why this balance leads to a constant number of micelles.

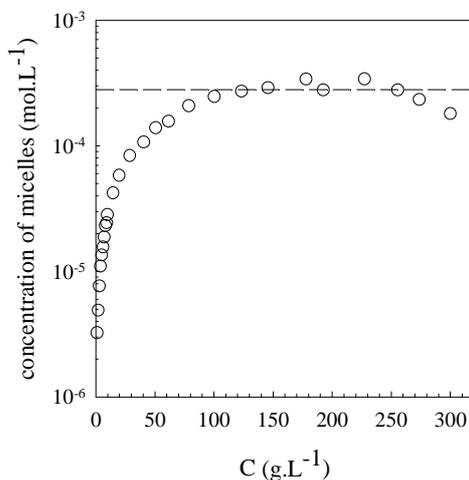


Figure 8. Molar concentration of star polymers as a function of the weight concentration of the polymers.

The effect of temperature on the concentration dependence of the viscosity and the osmotic compressibility was already discussed for similar polymer micelles elsewhere^{8, 19}. It can be explained by a decrease of the effective volume fraction of the micelles with increasing temperature that is equal to the decrease of the second virial coefficient of linear PEO due to dehydration of PEO segments when the temperature increases²⁰. We note that the variation of the f and R_h with temperature determined by light scattering at low concentrations was negligible.

At 20 °C the liquid-solid transition occurred when the volume fraction of the polymeric micelles exceeded unity and f exceeded approximately 70. It is difficult to separate the effects of f and ϕ on the transition for the polymer micelles because both increase with increasing concentration due to dynamic arm exchange. The present investigation shows that the liquid-

solid transition does not require dynamic arm exchange, but that it does require a minimum aggregation number. Star polymers with $f=54$ did not form a solid at 250 g.L^{-1} even though their volume fraction was larger than star polymers with $f=136$ in the solid state at 120 g.L^{-1} . As mentioned in the introduction, the critical number of arms above which star polymers can crystallize was estimated to be around 35 by Watzlawek et al.³ and around 100 by Witten et al.⁴ The present investigation gave a critical f for the liquid-solid transition around 70, which lies in between these two predicted values. However, even though crystalline domains start appearing close to the liquid-solid transition in dense polymeric micelle suspensions, we stress that crystallization and jamming are distinct phenomena⁸.

For $C > 100 \text{ g.L}^{-1}$ the osmotic compressibility did not depend significantly on f nor was it different before and after cross-linking (see Fig. 1 and Fig S5). This means that the liquid-solid transition is not correlated to the osmotic compressibility as it occurs at different concentrations for different values of f and thus at different values of the osmotic compressibility. We believe that this lack of correlation is due to the fact that the osmotic compressibility at these high concentrations is dominated by the interaction between PEO segments of overlapping coronas and only marginally by the centre of mass positions of the star polymers.

The driving force of the liquid-solid transition is clearly the repulsion between the star polymers as a whole and not that between individual PEO segments. The larger is f the more difficult it is for the coronas of different stars to interpenetrate. SAXS measurements showed that a body centred cubic crystalline phase is formed in the solid state⁹. When the solid melts higher order peaks disappear, but the mean peak corresponding to the interference between the 110 planes remains at the same position, though it broadens. This suggests that in the liquid state the star polymers are organized into layers that can slide over each other. In this state the star

polymers are not ordered within these layers. Increasing the concentration or decreasing the temperature increases the repulsion between the star polymers slowing down the relative motion of the layers.

The liquid-solid transition can within this scenario be explained by locking-in of the layers when the repulsion between the star polymers exceeds a critical value. It appears that this process of locking-in can be very slow close to the critical value. In the solid state a fraction of the star polymers within the layers organize into a bcc phase. We stress, however, that the locking-in process can precede formation of the bcc phase as was shown in ref [8].

The effect of dynamic arm exchange on this process is twofold. In the first place it allows an increase of the aggregation number with increasing concentration, which in turns drives the liquid-solid transition. In the second place it reduces the viscosity in the dense liquid state and facilitates sliding of the planes so that the liquid-solid transition is shifted to lower temperatures. This effect is quite strong as at $C=250 \text{ g.L}^{-1}$ cross-linked stars with a much smaller aggregation number ($f=74$) than the dynamic stars ($f=136$) still melted at a higher temperature ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ vs $53 \text{ }^\circ\text{C}$). Clearly, the liquid state is strongly favored by dynamic exchange of arms. The elastic modulus of the jammed star polymers is not influenced by dynamic exchange which might be expected, as the repulsion between the coronas is the same.

Conclusions

For the star polymers with dynamic arm exchange, their aggregation number increased with increasing concentration when they became densely packed. The increase of the number of arms above a critical value induced a discontinuous liquid-solid transition at a critical effective volume fraction. Permanent cross-linking increased the viscosity at higher concentrations and

avored the solid state. In specific circumstances in-situ cross-linking could induce the liquid-solid transition. The osmotic compressibility of dense polymeric micelle suspensions was dominated by the contacts between the interpenetrating PEO segments and was not influenced by cross-linking of the cores.

Supporting Information. S1. Concentration dependence of the apparent hydrodynamic radius for PEO-*b*-PMEA micelles and in situ cross-linked star polymers. **S2.** Concentration dependence of the viscosity for cross-linked PEO-*b*-PMEA stars at different temperatures. **S3.** Concentration dependence of the temperature at which the viscosity diverges during cooling for star polymer suspensions before and after in-situ cross-linking. **S4.** Frequency dependence of the elastic modulus and loss modulus of PEO-*b*-PMEA star polymers before and after cross-linking. **S5.** Concentration dependence of the ratio I_r/KC for the linear PEO precursor, PEO-*b*-PMEA star polymers in-situ cross-linking at 10 g.L⁻¹ ($f=51$), 50 g.L⁻¹ ($f=54$) and 300 g.L⁻¹ ($f=246$). “This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.”

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author * Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR CNRS 6283), Université du Maine, LUNAM, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France; Fax: ++33-243833558 Tel: ++33-243833362 E-mail: erwan.nicol@univ-lemans.fr

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. ‡These authors contributed equally.

Funding Sources

Le Mans Métropole and the Conseil Général de la Sarthe.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Le Mans Métropole and the Conseil Général de la Sarthe for their financial support.

REFERENCES

1. Sciortino, F.; Tartaglia, P. Glassy colloidal systems. *Adv. Phys.* 2005, 54 (6-7), 471-524.
2. Palberg, T. Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres. *J. Phys.-Condes. Matter* 1999, 11 (28), R323-R360.
3. Watzlawek, M.; Likos, C. N.; Lowen, H. Phase diagram of star polymer solutions. *Phys. Rev. Lett.* 1999, 82 (26), 5289-5292.
4. Witten, T. A.; Pincus, P. A.; Cates, M. E. Macrocrystal ordering in star polymer solutions. *Europhys. Lett.* 1986, 2, 137-140.
5. Roovers, J. Concentration dependence of the relative viscosity of star polymers. *Macromolecules* 1994, 27, 5359-5364.
6. Vlassopoulos, D. Colloidal star polymers: models for studying dynamically arrested states in soft matter. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2004, 42, 2931-2941.

7. Stiakakis, E.; Wilk, A.; Kohlbrecher, J.; Vlassopoulos, D.; Petekidis, G. Slow dynamics, aging, and crystallization of multiarm star glasses. *Phys. Rev. E* 2010, 81 (2), 020402.
8. Nicolai, T.; Lafèche, F.; Gibaud, A. Jamming and crystallization of polymeric micelles. *Macromolecules* 2004, 37, 8066-8071.
9. Puaud, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L.; Brotons, G. Dynamic Arm Exchange Facilitates Crystallization and Jamming of Starlike Polymers by Spontaneous Fine-Tuning of the Number of Arms. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 110 (2), 028302.
10. Renou, F.; Benyahia, L.; Nicolai, T. Influence of adding unfunctionalized PEO on the visco-elasticity and the structure of dense polymeric micelle solutions formed by hydrophobically end-capped PEO. *Macromolecules* 2007, 40, 4626.
11. Loppinet, B.; Stiakakis, E.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Roovers, J. Reversible thermal gelation in star polymers: An alternative route to jamming of soft matter. *Macromolecules* 2001, 34 (23), 8216-8223.
12. Erwin, B. M.; Cloitre, M.; Gauthier, M.; Vlassopoulos, D. Dynamics and rheology of colloidal star polymers. *Soft Matter* 2010, 6 (12), 2825-2833.
13. Nicol, E.; Derouineau, T.; Puaud, F.; Zaitsev, A. Synthesis of double hydrophilic poly(ethylene oxide)-b-poly(2-hydroxyethyl acrylate) by single-electron transfer-living radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2012, 50 (18), 3885-3894.
14. Kadam, V. S.; Nicol, E.; Gaillard, C. Synthesis of Flower-Like Poly(Ethylene Oxide) Based Macromolecular Architectures by Photo-Cross-Linking of Block Copolymers Self-Assemblies. *Macromolecules* 2012, 45 (1), 410-419.

15. Brown, W., *Light Scattering. Principles and Developpments*. Clarendon Press: Oxford, 1996.
16. Higgins, J. S.; Benoit, K. C., *Polymer and Neutron Scattering*. Clarendon Press: Oxford, 1994.
17. Berne, B.; Percora, R., *Dynamic Light Scattering*. Wiley: New-York, 1976.
18. Stepanek, P., The method and some applications. In *Dynamic light scattering*, Brown, W., Ed. Oxford University Press: Oxford, 1993; p 177 chapt IV.
19. Yamazaki, R.; Inomata, K.; Nose, T. order-to-disorder transition of micellar aqueous hydrophobically modified poly(ethylenglycol) (C12E25). *Polymer* 2002, 43, 3647-3652.
20. Shikata, T.; Okuzono, M.; Sugimoto, N. Temperature-Dependent Hydration/Dehydration Behavior of Poly(ethylene oxide)s in Aqueous Solution. *Macromolecules* 2013, 46 (5), 1956-1961.

Thèse de Doctorat

Fanny PUAUD

Propriétés de polymères auto-assemblés

Properties of self-assembled polymers

Résumé

Les copolymères diblocs amphiphiles poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) s'auto-associent dans l'eau pour former des micelles, tout en conservant un échange d'unimères. Dans les suspensions denses, leur coïncement conduit à une transition liquide-solide. Dans l'état solide, elles peuvent s'ordonner et un état cristallin apparaît. Si l'échange d'unimères est supprimé, les micelles ne sont plus dynamiques et se comportent comme des étoiles, qui montrent un comportement similaire mais avec des différences sur les propriétés rhéologiques et structurales. L'une des méthodes permettant de créer des étoiles est de photo-réticuler le cœur des micelles. L'objectif de cette thèse a été d'analyser l'influence de l'échange d'unimères sur la transition liquide-solide et la cristallisation. Les copolymères ont été synthétisés par une nouvelle technique de polymérisation radicalaire contrôlée, la Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization (SET-LRP). Par diffusion de la lumière, il a été montré que le nombre de bras des étoiles pouvait être contrôlé par la concentration à laquelle les micelles étaient réticulées. Nous avons montré par rhéologie que l'absence d'échange de bras facilitait la transition liquide-solide. Les étoiles présentent la même transition liquide-solide que les micelles, à condition que le nombre de bras des étoiles atteigne une valeur critique. La cristallisation a été étudiée par diffusion des rayons-X. La dynamique d'échange n'a pas d'influence directe sur la cristallisation. La cristallisation et la transition liquide-solide sont facilitées par l'auto-adaptation du nombre de bras, permise par l'échange dynamique.

Mots clés

Auto-association, étoiles de polymère, SET-LRP, transition liquide-solide, cristallisation, rhéologie, diffusion de la lumière, diffusion des rayons-X.

Abstract

Amphiphilic poly (ethylene oxide) – *b* – poly (methacryloyloxyethyl acrylate) POE-*b*-PAME diblock copolymers self –assemble in water to form polymeric micelles which exhibit dynamic exchange of unimers. Dense suspensions of micelles jam leading to a liquid-solid transition. In the solid state, micelles can organize in a crystalline network. If the exchange of unimers between micelles is suppressed, they become no longer dynamic and behave like star polymers. The latter show similar general behavior but with differences in the rheology and the structure. One way to create star polymers from polymeric micelles is to crosslink the hydrophobic core.

In this study, we investigate the influence of dynamic arm exchange on the liquid-solid transition and crystallization.

Diblock copolymers have been synthesized by a new technique of controlled radical polymerization, the Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization (SET-LRP).

Light scattering showed that the number of arms per stars could be controlled by the concentration at which micelles were cross-linked. We have shown by rheology that the absence of dynamic arm exchange facilitated the liquid-solid transition. The frozen stars have the same liquid-solid transition than that of dynamic stars, provided that the number of arms reaches a critical value. The crystallization was studied by X-ray scattering. Dynamic arm exchange has no direct influence on the crystallization.

Crystallization and liquid-solid transition are facilitated by the self-adaptation of the number of arms permitted by the dynamic arm exchange.

Key Words

Self-association, star polymers, SET-LRP, liquid-solid transition, crystallization, rheology, light scattering, X-ray scattering.