



HAL
open science

Matériaux ultra-souples et hyper-élastiques à base de copolymères à brosse

Charles Clair

► **To cite this version:**

Charles Clair. Matériaux ultra-souples et hyper-élastiques à base de copolymères à brosse. Anatomie, Histologie, Anatomopathologie [q-bio.TO]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2019. Français. NNT : 2019MULH3627 . tel-03772254

HAL Id: tel-03772254

<https://theses.hal.science/tel-03772254v1>

Submitted on 8 Sep 2022

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.

Année 2019

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE

Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles – LPMT

Ecole doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur (ED 269)

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE

Discipline : Mécanique

Présentée et soutenue publiquement

Le 9 décembre 2019

Par

Charles CLAIR

Matériaux ultra-souples et hyper-élastiques à base de copolymères à brosse

Jury :

Prof. Günter REITER	Institute of Physics, Fribourg	Rapporteur
Prof. Didier LONG	LPMA, Saint-Fons	Rapporteur
Prof. Thomas HEISER	MATEOH-PV, Strasbourg	Examineur
Prof. Lahcène BENCHEIKH	Université Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
Dr. Abdelaziz LALLAM	ENSISA/LPMT, Mulhouse	Directeur de thèse
Prof. Dimitri IVANOV	IS2M, Mulhouse	Co-directeur de thèse

Table des matières

Liste des Abréviations	1
Liste des figures	3
Liste des tableaux	7
Remerciements	9
Introduction	11
<i>Chapitre I : Revue bibliographique</i>	<i>13</i>
I.1 Contexte	14
I.2 Biomatériaux.....	15
I.2.1 Biomécanique	15
I.2.2 Domaines d'application des biomatériaux.....	17
a) Ingénierie tissulaire.....	18
b) Robotique molle.....	19
I.3 Matériaux polymériques.....	21
I.3.1 Élastomères	21
I.3.2 Hydrogels	23
I.4 Polymères à brosse.....	25
I.4.1 Définition	25
I.4.2 Synthèse de polymères à brosse.....	26
I.4.3 Conformations des polymères à brosse	28
a) Influence du degré de polymérisation des chaînes latérales	29
b) Influence de la densité de ramification.....	30
I.4.4 Domaines d'application des polymères à brosse.....	32
a) Polymères à brosse sensibles au changement de pH	32
b) Polymères à brosse cristallisable.....	34
I.5 Réseaux de polymères	36
I.5.1 Définition	36
I.5.2 Auto-assemblage de molécules amphiphiles	36
I.5.3 Auto-assemblage de copolymères à blocs	38
I.6 Conclusion.....	40

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et méthodes 43

II.1	Techniques d'analyse.....	44
II.1.1	Microscopie à Force Atomique.....	44
a)	Principe	44
b)	Étude expérimentale par microscopie à force atomique	45
II.1.2	Diffusion des rayons X.....	46
a)	Principe de la diffusion des rayons X.....	46
b)	Base d'analyse des données SAXS	47
c)	Étude des structures orientées par SAXS	50
d)	Dispositif expérimental	51
II.2	Matériaux : copolymères à brosse de type ABA	58
II.2.1	Description des échantillons	59
a)	Composition chimique	59
b)	Propriétés mécaniques.....	65
II.2.2	Analyses préliminaires	69
a)	Orientation.....	69
b)	Attribution des pics en SAXS.....	71
c)	Organisation des brosses de PDMS	74
d)	Influence du solvant sur l'auto-assemblage de la structure.....	75
e)	Extraction au Soxhlet	78

Chapitre III : Résultats et discussions..... 79

III.1	Analyse des structures de PMMA-PDMS-PMMA à l'état statique	80
III.1.1	Premières observations par Microscopie à Force Atomique	80
III.1.2	Analyse par USAXS-SAXS	83
a)	Dimensions structurelles	83
b)	Interface PMMA-PDMS	93
c)	Organisation au sein de la matrice constituée de brosses de PDMS.....	101
III.2	Analyses dynamiques <i>in-situ</i> des systèmes de PMMA-PDMS-PMMA.....	110
III.2.1	Introduction à l'analyse dynamique <i>in-situ</i>	110
a)	Réversibilité du système après un cycle déformation-relaxation	111
b)	Étude des domaines affectés par une déformation longitudinale	112
III.2.2	Évolution de l'orientation de la structure.....	114
a)	Orientation des brosses de PDMS.....	114
b)	Évolution de l'arrangement des sphères de PMMA.....	120
III.2.3	Évolution des dimensions structurelles.....	122
a)	Évolution de la conformation des brosses de PDMS.....	122
b)	Évolution des dimensions intersphériques.....	125

III.3	Corrélation des résultats SAXS et des analyses mécaniques	128
III.3.1	Facteurs de pré-tension et d'allongement à la rupture	128
III.3.2	Courbes mécaniques.....	130
III.3.3	Modèle descriptif du comportement mécanique.....	133
III.4	Conclusion.....	134
	<i>Chapitre IV : Systèmes mixtes</i>	<i>137</i>
IV.1	Longueurs de chaînes latérales variables	138
IV.2	Introduction de blocs de PBzMA	140
IV.2.1	Architecture et dimensions structurelles	141
IV.2.2	État de contrainte à l'interface.....	144
IV.2.3	Propriétés mécaniques	145
IV.3	Conclusion.....	148
	Conclusion générale.....	151
	Bibliographie	153
	Annexes.....	161

Liste des Abréviations

AFM	Microscopie à Force Atomique
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
β_{macro}	Paramètre de pré-tension macroscopique
β_{micro}	Paramètre de pré-tension microscopique
BM	Aimant de courbure (« bending magnet »)
C	Compacité
D_A	Dimensions des domaines sphériques
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DP	Degré de polymérisation
ESRF	Installation européenne de rayonnement synchrotron
ID	Installation interne (« internal device »)
λ	Déformation (l/l_0)
λ_{max}	Allongement à la rupture
n_A	Degré de polymérisation des blocs A
n_{BB}	Degré de polymérisation du bloc B
n_g	Densité de ramification
n_{sc}	Degré de polymérisation des chaînes latérales
PAA	Acide polyacrylique
PAM	Polyacrylamide
PBA	Poly(butyle acrylate)
PBzMA	Poly(benzyle méthacrylate)
PCL	Poly (ϵ -caprolactone)
PDMS	Poly(diméthyle siloxane)
PEGMA	Poly(éthylène glycol) méthyle éther méthacrylate
PiPMA	Poly(isopropyle méthacrylate)
PMMA	Poly(méthyle méthacrylate)
PtBMA	Poly(terbutyle méthacrylate)

Q	Nombre d'agrégation
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
S-D	Distance entre l'échantillon et le détecteur SAXS
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
σ	Contrainte mécanique
T_{amb}	Température ambiante
T_g	Température de transition vitreuse
USAXS	Diffusion des rayons X aux très petits angles
WAXS	Diffusion des rayons X aux grands angles

Liste des figures

<i>Figure 1 : Propriétés mécaniques générales des matériaux biologiques</i>	14
<i>Figure 2 : Courbes contrainte-déformation de tissus aortiques dans les directions longitudinale et circonférentielle</i>	16
<i>Figure 3 : Domaines d'applications pour lesquels les niveaux de biomimétisme et de biocompatibilité ont été comparés</i>	17
<i>Figure 4 : Modules élastique de tissus biologiques</i>	18
<i>Figure 5 : Microscopie à fluorescence du développement sélectif de cellules souches</i>	19
<i>Figure 6 : Observation de l'orientation des fibres musculaires cardiaques</i>	20
<i>Figure 7 : Couches individuelles composées d'actionneurs permettant la compression, la torsion du cœur ou bien les deux mouvements combinés</i>	21
<i>Figure 8 : Représentation schématique d'un réseau de polymères linéaires</i>	22
<i>Figure 9 : Modules de perte et de conservation d'un échantillon de pBA linéaire en fonction de la fréquence de sollicitation</i>	23
<i>Figure 10 : Photographies issues d'une expérience de compression sur un hydrogel de PAM</i>	24
<i>Figure 11 : Évolution de la conformation des chaînes principales et latérales en passant des polymères en peigne à des polymères à brosse</i>	26
<i>Figure 12 : Image AFM d'un protéoglycane</i>	26
<i>Figure 13 : Stratégies de synthèse principales pour la préparation de polymères à brosse</i>	27
<i>Figure 14 : Images AFM en topographie de polymères à brosse de PBA, déposés sur un substrat en mica de longueur de chaînes principales constantes mais avec des chaînes latérales présentant différents DP (nsc)</i>	29
<i>Figure 15 : Longueur de persistance de polymères à brosse de PBA selon la longueur des chaînes latérales</i>	30
<i>Figure 16 : Diagramme de régimes de la brosse en fonction de la densité de ramification et de la longueur des chaînes latérales</i>	31
<i>Figure 17 : Images AFM de polymères à brosse passant d'une conformation globulaire à pH=4,3 à une conformation étendue à pH=9</i>	33
<i>Figure 18 : Transition de la conformation de la brosse en passant d'un milieu aqueux basique à un milieu aqueux acide</i>	33
<i>Figure 19 : Polymères à brosse PCL-b-PBA</i>	34
<i>Figure 20 : Schéma de la structure en épine d'un polymère à brosse de PCL-b-PBA</i>	35
<i>Figure 21 : Structures dans la masse d'un polymère à brosse de PCL-b-PBA avant et après cristallisation</i>	35
<i>Figure 22 : Représentation de l'auto-assemblage de lipides amphiphiles sous la forme de vésicule (liposome), micelle ou lamellaire (bicouche lipidique)</i>	37
<i>Figure 23 : Structures micellaires obtenues à partir de copolymères diblocs</i>	38
<i>Figure 24 : Évolution des structures obtenues lors de l'auto-assemblage de copolymères diblocs</i>	39
<i>Figure 25 : Comparaison d'expériences de compression réalisées sur un hydrogel et un réseau de polymères à brosse</i>	41

Figure 26 : Schéma du principe de l'AFM.....	45
Figure 27 : Principe d'une expérience de diffusion des rayons X.....	46
Figure 28 : Courbe SAXS simulée de cylindres polydispersés	48
Figure 29 : Courbes SAXS du facteur de forme de sphères monodispersées et polydispersées	49
Figure 30 : Facteur de structure d'un ensemble de sphères organisées à courte distance	50
Figure 31 : Intégration de l'intensité diffusée sur 360° d'un matériau isotrope	51
Figure 32 : Sections de l'intensité diffusée à 0° et 90° d'un matériau anisotrope.....	51
Figure 33 : Photographie et représentation schématique d'un tube de Coolidge	52
Figure 34 : Photographie et schéma du synchrotron européen (ESRF)	53
Figure 35 : Domaines d'application USAXS, SAXS et WAXS d'après T. Narayanan.....	54
Figure 36 : Représentation schématique de la ligne ID02	55
Figure 37 : Vues d'un module de traction contenant un échantillon et placé in-situ.....	56
Figure 38 : Vue du module « Linkam Tensile stage 350 » aligné sur le faisceau.....	57
Figure 39 : Représentation schématique des copolymères à blocs étudiés	58
Figure 40 : Voie de synthèse « grafting through ».....	59
Figure 41 : Images AFM en topographies de brosses de PDMS déposées par la technique de Langmuir Blodgett sur des substrats en Mica.....	60
Figure 42 : RMN ¹ H d'un copolymère PMMA-PDMS-PMMA dans le CDCl ₃	61
Figure 43 : Analyse par calorimétrie différentielle à balayage de l'échantillon M900_4	65
Figure 44 : « golden rule » caractérisant de nombreux matériaux synthétiques.....	66
Figure 45 : Courbes contrainte-déformation pour des polymères à brosse mimant le comportement mécanique d'échantillons de tissus biologiques.....	66
Figure 46 : Clichés SAXS 2D et azimutal de l'échantillon 450_2	70
Figure 47 : Clichés SAXS 2D et azimutal de l'échantillon M300_3	70
Figure 48 : Courbes SAXS type (M900_3) et du facteur de forme.....	72
Figure 49 : Courbes SAXS de l'échantillon M300_1 à l'état brut, dans le n-hexane et dans le DMF	72
Figure 50 : Courbes SAXS de l'échantillon M900_1 sec et gonflé dans des chaînes linéaires de PDMS avec des fractions volumiques de PDMS de 35, 60 et 90 %.....	73
Figure 51 : Observation des pics de la brosse de PDMS. Courbe SAXS de l'échantillon 300_1. Position des pics (100) et (200) après soustraction du fond	75
Figure 52 : Courbes SAXS de l'échantillon M600_3 obtenu selon divers procédés	76
Figure 53 : Courbes SAXS des échantillons M300_3 et M900_1 préparés via quatre solvants communs au PMMA et au PDMS.....	77
Figure 54 : Image AFM type en topographie (échantillon 300_1).....	80
Figure 55 : Images AFM en topographie montrant l'évolution de la structure pour différentes longueurs de fins de chaînes (n _A) à n _{BB} constant	81
Figure 56 : Image AFM en topographie de l'échantillon 1200_3, avant et après binarisation	82
Figure 57 : Représentation schématique des sphères de PMMA reliées par les brosses de PDMS.....	83
Figure 58 : Représentation schématique d'un empilement hexagonal compact de sphères.....	84

Figure 59 : Courbes d'intensité USAXS-SAXS correspondants à deux séries de copolymères à brosse avec une taille de bloc B invariable et une taille de bloc A presque invariable.....	85
Figure 60 : Echelle de dépendance du diamètre des sphères de PMMA (D_{PMMA}) en fonction du produit $n_{AV}n_{BB}$ pour $n_{sc}=14$	89
Figure 61 : Courbes SAXS d'échantillons à chaînes longues avec n_{BB} constant avec méthode d'identification de la position du pic d_1	90
Figure 62 : Correction de Lorentz appliquée à la courbe SAXS de l'échantillon 300_2	91
Figure 63 : Echelle de dépendance du diamètre des sphères de PMMA (D_{PMMA}) en fonction du produit $n_{AV}n_{BB}$ pour $n_{sc}=70$	93
Figure 64 : État des brosses de PDMS à l'interface avec le PMMA	96
Figure 65 : Courbes d'intensité SAXS, facteurs de forme et facteurs de structure $S(q)$ des échantillons M300_3, M900_1 et M1200_3 ; fonctions $S(q)$ expérimentales et obtenues à partir du modèle de Kinning-Thomas de ces mêmes échantillons.....	97
Figure 66 : Représentation schématique de l'interface PDMS-PMMA	98
Figure 67 : Représentation schématique de l'organisation locale des brosses de PDMS.....	102
Figure 68 : Décomposition sous forme de cylindre de la brosse de PDMS	102
Figure 69 : Vérification expérimentale de la relation entre β et λ_{max} pour les échantillons à chaînes latérales courtes et longues	108
Figure 70 : Représentation schématique de la structure globale et de l'interface	109
Figure 71 : Exemple de cliché 2D SAXS obtenu sur un échantillon ayant subi une déformation uniaxiale.....	110
Figure 72 : Superposition des courbes SAXS de l'échantillon M300_1 avant et après étirement	111
Figure 73 : Courbes SAXS dans la direction d'étirage de l'échantillon M300_2 durant une déformation longitudinale de $\lambda = 1,0$ à $\lambda = 2,0$	112
Figure 74 : Courbes SAXS de l'échantillon M300_3 à $\lambda=1,0$ (noir), à l'état étiré ($\lambda=2,9$) dans les directions d'étirage et équatoriale.....	114
Figure 75 : Clichés azimutaux de l'échantillon M300_2 à $\lambda=1$ et $\lambda=2$	116
Figure 76 : Profils azimutaux de l'échantillon M300_2 à $\lambda=1$ et $\lambda=2$	117
Figure 77 : Profils azimutaux de l'échantillon 100_3 à $\lambda=1$ et $\lambda=1,25$	118
Figure 78 : Orientation des brosses des échantillons 100_3 ,300_1, M300_4 et M300_2 en fonction de la déformation	119
Figure 79 : Clichés 2D SAXS de l'échantillon M300_2 à l'état statique et après déformation.....	120
Figure 80 : Interprétation des clichés 2D SAXS durant la déformation	121
Figure 81 : Évolution du pic d_1 lors d'une déformation uniaxiale de l'échantillon M300_4	122
Figure 82 : Évolution du pic d_1 dans la direction équatoriale lors d'une déformation uniaxiale de l'échantillon 100_3	123
Figure 83 : Évolution de la conformation de la chaîne principale de la brosse au cours d'une déformation....	124
Figure 84 : Courbes SAXS de l'échantillon M300_2 durant une déformation dans la direction d'étirage et dans la direction équatoriale.....	125
Figure 85 : Position du pic d_3 dans la direction d'étirage et la direction perpendiculaire en fonction de la déformation des échantillons M300_1, M300_2 et M300_4	126

<i>Figure 86 : Évolution du facteur de structure de l'échantillon M300_2 durant une déformation uniaxiale et de la position du pic d'interférence.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 87 : Comparaison des β_{exp} et β_{fit} obtenues à partir des échantillons à chaînes courtes et longues.....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 88 : Comparaison des $\lambda_{max,exp}$ et $\lambda_{max,fit}$ obtenues à partir des échantillons à chaînes courtes et longues.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 89 : Courbes contrainte-déformation et de modules différentiels des séries d'échantillons M300_x et M900_x à chaînes latérales courtes.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 90 : Courbes contrainte-déformation de la série d'échantillons 300_x à chaînes latérales longues.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 91 : Modèle décrivant l'évolution de la structure au cours d'une déformation longitudinale</i>	<i>133</i>
<i>Figure 92 : Positions du pic d_1 sur les courbes SAXS d'échantillons comportant un mélange de longueur de chaînes latérales définis selon le rapport n_{sc} 14/70.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 93 : Relation entre le degré de polymérisation des chaînes latérales et la position du pic d_1.....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 94 : Relation entre le degré de polymérisation des chaînes latérales et la pré-tension microscopique..</i>	<i>140</i>
<i>Figure 95 : Structure chimique des échantillons de type PBzMA-PDMS-PBzMA.....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 96 : Courbes SAXS des échantillons PBzMA-PDMS-PBzMA</i>	<i>142</i>
<i>Figure 97 : Loi d'échelle entre D_{PBzMA} et le produit $n_{AV}n_{BB}$</i>	<i>143</i>
<i>Figure 98 : Évolution de la conformation de la chaîne principale de l'échantillon B900_4 au cours d'une déformation</i>	<i>146</i>
<i>Figure 99 : Courbes contrainte-déformation des échantillons de la série B900_x.....</i>	<i>147</i>
<i>Figure 100 : Courbes SAXS des échantillons I300_3 et T300_3</i>	<i>148</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Liste des échantillons PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=14$)</i>	62
<i>Tableau 2 : Liste des échantillons PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=70$)</i>	63
<i>Tableau 3 : Liste des échantillons PMMA-PDMS-PMMA (n_{sc} variable)</i>	63
<i>Tableau 4 : Liste des échantillons X-PDMS-X ($n_{sc}=14$)</i>	64
<i>Tableau 5 : Liste des échantillons PBzMA-PDMS-PBzMA ($n_{sc}=14$)</i>	64
<i>Tableau 6 : Paramètres mécaniques de plastomères PMMA-PDMS-PMMA</i>	68
<i>Tableau 7 : Dimensions structurales des échantillons M300_3 et M900_1 préparés via quatre solvants communs au PMMA et au PDMS</i>	77
<i>Tableau 8 : Comparaison des dimensions structurales avant et après extraction au Soxhlet</i>	78
<i>Tableau 9 : Diamètres des sphères de PMMA mesurés sur l'échantillon 1200_3</i>	82
<i>Tableau 10 : Dimensions des domaines de PMMA par AFM</i>	82
<i>Tableau 11 : Dimensions structurales des systèmes PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=14$)</i>	86
<i>Tableau 12 : Diamètres des sphères de PMMA obtenus théoriquement et expérimentalement</i>	88
<i>Tableau 13 : Dimensions structurales des systèmes PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=70$)</i>	92
<i>Tableau 14 : Tableau récapitulatif de l'état des brosses à l'interface des sphères de PMMA</i>	95
<i>Tableau 15 : Résultats des fits de $S(q)$ avec le modèle de Kinning-Thomas</i>	98
<i>Tableau 16 : Brosses de PDMS à l'interface avec le PMMA</i>	100
<i>Tableau 17 : Résultats de l'analyse SAXS des brosses de PDMS à chaînes courtes</i>	104
<i>Tableau 18 : Résultats de l'analyse SAXS des brosses de PDMS à chaînes longues</i>	105
<i>Tableau 19 : Valeurs de β_{macro} en fonction de l'arrangement des sphères et des brosses</i>	106
<i>Tableau 20 : Valeurs de contrainte globale expérimentale, β_{exp}</i>	108
<i>Tableau 21 : Dimensions structurales des systèmes PBzMA-PDMS-PBzMA ($n_{sc}=14$)</i>	143
<i>Tableau 22 : Tableau récapitulatif de l'état des brosses à l'interface des sphères de PBzMA</i>	144
<i>Tableau 23 : État de pré-tension des échantillons de PBzMA-PDMS-PBzMA</i>	145

Remerciements

Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude envers mes directeurs de thèse, le Docteur Abdelaziz Lallam et le Professeur Dimitri A. Ivanov, qui m'ont donné la possibilité d'effectuer mon projet de thèse. Je les remercie pour leur encadrement pendant ces trois années mais également pour leur confiance en me proposant ce sujet.

Je souhaiterais également remercier la Directrice du Laboratoire de Physique et Mécanique Textile (LPMT), Professeur Marie-Ange Bueno, pour son accueil et pour m'avoir permis de disposer des ressources du laboratoire, en particulier de l'AFM.

Un grand merci au Professeur Sergei S. Sheiko de l'Université de Caroline du Nord à Chapel Hill, principal investigateur de ce projet, pour m'avoir donné l'occasion de travailler sur ce sujet passionnant.

Je tiens également à remercier les partenaires de ce travail. Mohammad Vatankhah-Varnosfaderani, Yidan Cong et Andrew N. Keith pour la synthèse des échantillons fournis. Merci au Professeur Andrey V. Dobrynin et Heyi Liang pour les travaux de modélisation.

Je voudrais remercier les rapporteurs et examinateurs de cette thèse, le Professeur Didier Long, le Professeur Günter Reiter, le Professeur Thomas Heiser et le Professeur Lahcène Bencheikh pour le temps précieux qu'ils m'ont consacré à mes travaux.

Merci également à l'ensemble du personnel de l'ESRF ayant participé activement à mes expérimentations, en particulier Martin Rosenthal. Et l'ensemble des personnels travaillant sur la ligne ID02, Theyencheri Narayanan, Michael Sztucki, Peter Boesecke et Jacques Gorini ainsi que Daniel Hermida Merino de la ligne BM26.

Merci à l'IS2M pour la mise à disposition de leurs infrastructures et merci à Sylvie pour son accueil toujours chaleureux.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues du LPMT pour les moments partagés. Un remerciement tout particulier à Floriane qui m'a accompagné depuis le début de cette thèse. Et à l'ensemble des autres doctorants, Carole, Élise, Clément, Kévin, Claire et Zakariya.

Finalement un grand merci à ma famille pour son soutien et Johanna avec qui je partage ma vie et qui m'a grandement aidé tant moralement que par la relecture de ce manuscrit.

Introduction

Les tissus biologiques sont des matériaux présentant un comportement à la fois ultrasouple et hyper-élastique. La particularité de ces tissus réside dans la combinaison d'une grande souplesse à faible déformation et d'une augmentation brusque du module apparent lorsque la déformation approche de l'allongement maximum à la rupture λ_{max} . La réalisation de matériaux synthétiques, mimant les propriétés mécaniques des tissus biologiques, est aujourd'hui un véritable challenge. En effet, l'obtention de matériaux polymères en absence de plastifiants et de solvants présentant des modules d'élasticités aussi bas que ceux des tissus biologiques, de l'ordre de 0,1 à 10 kPa, n'est pas possible avec l'utilisation de simples polymères linéaires en raison de l'enchevêtrement des chaînes. Actuellement, ces valeurs de modules d'élasticités peuvent être obtenues uniquement avec des hydrogels. Cependant, la présence de solvant au sein de leurs structures rend ces matériaux mécaniquement instables.

Afin de dévier des propriétés conventionnelles des matériaux synthétiques, une nouvelle stratégie a ainsi été développée dans un projet dans lequel cette thèse s'inscrit. Celle-ci repose sur les récents progrès en synthèse macromoléculaire avec la réalisation de polymères hyper ramifiés de type brosse.

Ce projet pluridisciplinaire a pu être réalisé avec la collaboration de différentes équipes. En effet, la synthèse des matériaux a été élaborée à l'Université de Caroline du Nord à Chapel Hill par l'équipe du Professeur Sergei S. Sheiko et les travaux de modélisation ont été effectués par l'équipe du Professeur Andrey V. Dobrynin à l'Université d'Akron. Ma contribution dans ce projet est l'étude de la microstructure des matériaux afin d'effectuer la corrélation entre leurs compositions chimiques et les propriétés mécaniques résultantes. Et ce, avec le Docteur Abdelaziz Lallam du LPMT et le Professeur Dimitri A. Ivanov de l'IS2M, au sein de l'Université de Haute-Alsace.

Plus particulièrement, les matériaux élaborés ici sont des copolymères diblocs de type ABA. Avec les blocs A correspondant à des chaînes linéaires de poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) et le bloc B est une brosse constituée d'une chaîne principale de polyméthacrylate ramifiée par des chaînes linéaires de poly(diméthyle siloxane) (PDMS). Ces copolymères ont été synthétisés en faisant varier les fractions volumiques et les degrés de polymérisation de chacun des blocs. Après auto-assemblage des copolymères par évaporation de solvant, les

matériaux obtenus ont été mécaniquement caractérisés lors d'essais de traction. Les valeurs de modules d'élasticité et d'allongement à la rupture se sont alors montrées particulièrement dépendantes des paramètres moléculaires.

Afin d'établir le lien entre la composition chimique et les propriétés mécaniques, ce travail de thèse a consisté à caractériser la morphologie et les dimensions des microstructures obtenues lors de l'auto-assemblage des copolymères. Pour cela, deux techniques ont été utilisées : l'analyse par microscopie à force atomique (AFM) et l'analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Les expériences SAXS ont été réalisées au Synchrotron Européen (ESRF) sur des lignes de haute brillance. Les dispositifs offerts par l'ESRF ont permis d'étudier l'organisation structurelle des échantillons à l'état statique mais également de mener des expériences d'analyses dynamiques *in-situ*. Ces dernières permettant l'observation de l'évolution des structures au cours de déformation uniaxiale.

A l'aide des dimensions structurelles obtenues à partir de ces expériences, les conformations adoptées par les brosses de PDMS ont pu être observées aussi bien dans la matrice qu'à l'interface avec les domaines de PMMA. Au regard de l'ensemble de ces analyses, des corrélations ont été établies entre la structure chimique et les propriétés mécaniques des matériaux.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1 Contexte

La réalisation de matériaux synthétiques biocompatibles mimant le comportement mécanique de tissus biologiques est un enjeu majeur dans le cadre d'applications telles que les implants médicaux et l'ingénierie tissulaire. De façon générale, les matériaux biologiques sont des matériaux présentant des combinaisons diverses de propriétés mécaniques. Par exemple, les os sont fragiles et rigides alors que les tissus artériels sont souples et ductiles, Figure 1.

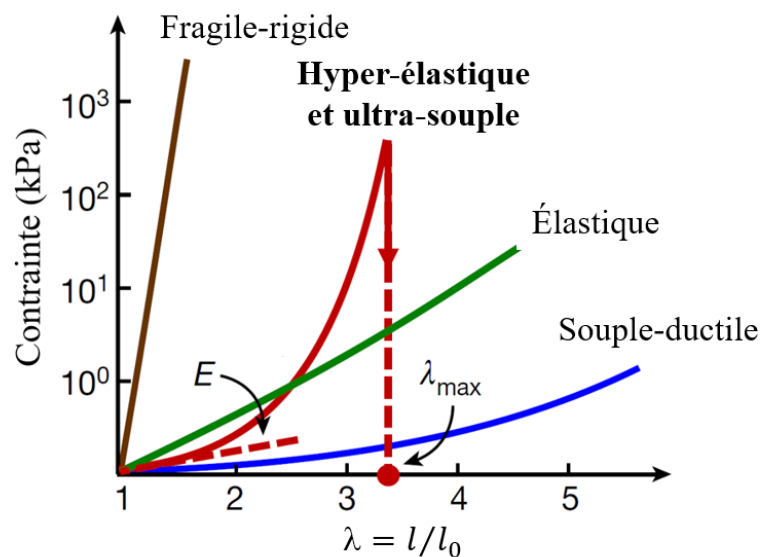


Figure 1 : Propriétés mécaniques générales des matériaux biologiques

Dans le travail effectué ici, le challenge a consisté à réaliser des matériaux dont le comportement mécanique réplique les propriétés mécaniques de tissus biologiques hyper-élastiques et ultra-souples. La courbe contrainte-déformation type de ces tissus, en rouge sur la Figure 1, se caractérise par la présence d'un domaine d'élasticité avec une faible valeur de module mécanique E puis une augmentation soudaine du module apparent conduisant à un second domaine linéaire jusqu'à la rupture fragile.

Malgré la polyvalence de la chimie de synthèse, l'obtention de matériaux synthétiques combinant ces propriétés est complexe. En effet, les matériaux synthétiques obtenus par combinaison de polymères présentent un schéma général pour lequel l'augmentation du module d'élasticité entraîne une diminution du taux d'extensibilité.

Afin d'établir une stratégie permettant l'obtention de matériaux hyper-élastiques et ultra-souples, un état de l'art des propriétés nécessaires à la réalisation de biomatériaux, ainsi que des propriétés physiques des polymères est présenté dans ce Chapitre I.

I.2 Biomatériaux

D'après D. F. Williams, un biomatériau peut être défini comme « un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical destiné à interagir avec des systèmes biologiques » [1]. La réalisation de ce type de dispositif destiné à des domaines d'applications dans le biomédical nécessite l'étude approfondie de la physiologie, en particulier d'un point de vue physique et mécanique.

I.2.1 Biomécanique

Le comportement mécanique des tissus biologiques est étudié depuis des décennies mais a récemment bénéficié d'une attention croissante en raison de l'essor de nouveaux biomatériaux [2]. La création de ce type de biomatériaux est, en effet, possible en raison de l'émergence de nouveaux domaines d'application ainsi que du développement de techniques de calcul avancées. En prenant en compte leur fonction qui est de nature structurelle, les tissus squelettiques sont les tissus dont le comportement mécanique a été le plus étudié. Néanmoins, d'autres tissus sont actuellement à l'étude, par exemple le cerveau [3], le foie [4], les muscles [5] ou bien le tissu adipeux [6].

La description du comportement mécaniques des tissus biologiques a nécessité la mise au point de modèle avancé. En effet, pour ces tissus, la réponse mécanique est dépendante de nombreux facteurs tels que la direction, la charge et le temps de sollicitation. Afin de prendre en compte les divers paramètres de sollicitation, la plupart des tissus biologiques sont fortement hiérarchisés. Lors de l'étude de tissus biologiques, il est alors particulièrement intéressant de relier la microstructure au comportement mécanique à l'échelle macroscopique.

Un exemple de ce type d'étude porte sur l'organisation structurelle des composants de la paroi artérielle obtenue par l'assemblage de deux couches concentriques [7]. La première couche est constituée de feuillets d'élastine, tandis que la deuxième est composée de faisceaux de collagène. La structure globale est de type lamellaire et présente une anisotropie. En raison de cette anisotropie, les échantillons provenant d'une aorte thoracique descendante humaine ont été testés mécaniquement selon la direction longitudinale et circonférentielle. Les courbes contrainte-déformation de l'aorte, dans ces deux directions, provenant de trois sujets masculins d'âge variable sont présentées sur la Figure 2.

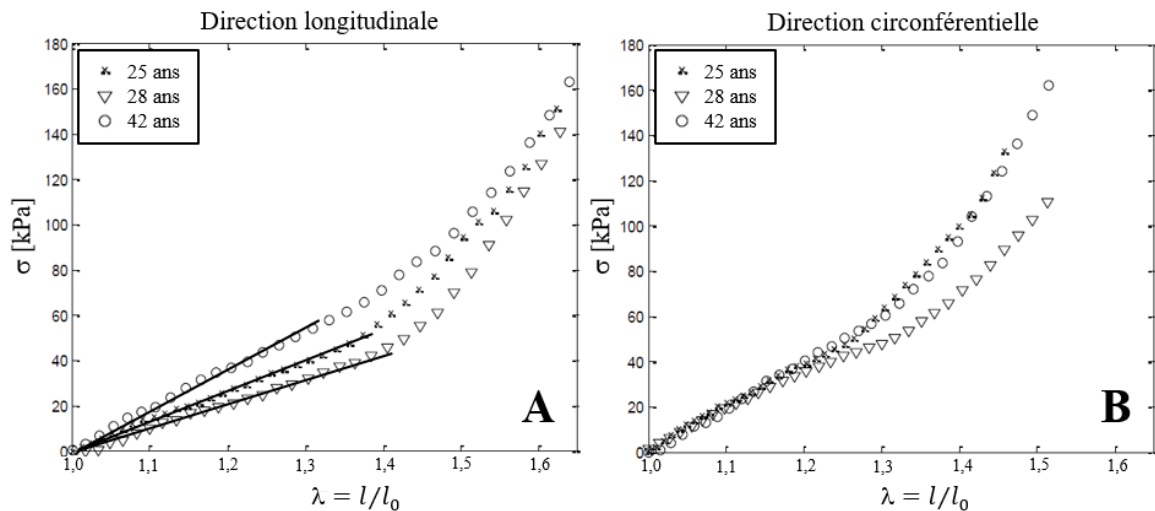


Figure 2 : Courbes contrainte-déformation de tissus aortiques dans les directions longitudinale (A) et circonférentielle (B) [7]

Les courbes contrainte-déformation de la Figure 2 montrent des domaines d'élasticité allant jusqu'à des taux de déformation de l'ordre de 1,3-1,4 pour l'ensemble des tissus aortique. Les valeurs de module d'élasticité sont également très proches quelle que soit la direction. A la fin du domaine d'élasticité, la réponse mécanique devient dépendante de la direction.

Les auteurs de ce travail ont également réalisé les analyses mécaniques des couches 1 et 2 de façon distincte. Ils ont observé qu'à de faibles taux de déformation, la réponse mécanique de l'aorte est liée à la couche 1 qui est composée de feuillets d'élastine. L'augmentation du module apparent, traduisant la résilience de l'aorte a des taux de déformation plus élevés, est alors liée aux faisceaux de collagène. Ce phénomène est nettement plus marqué dans la direction circonférentielle, les faisceaux sont donc principalement alignés dans cette direction comme cela a pu être observé précédemment par microscopie [8]. A partir de ces résultats, un modèle mathématique a été déterminé reliant les propriétés mécaniques à la composition en volume des couches 1 et 2 [7].

Cette étude a ainsi permis de décrire le comportement mécanique de tissus artérielles en fonction de la microstructure lamellaire et d'expliquer les mécanismes induits par la circulation sanguine [9].

La compréhension de système tissulaire comme décrit ci-dessus, est une étape primordiale dans la réalisation de matériaux synthétiques pouvant contribuer à suppléer leur fonction physiologique. Les domaines d'application de ces matériaux sont les implants médicaux, l'ingénierie tissulaire, la robotique molle ou encore l'électronique portable.

I.2.2 Domaines d'application des biomatériaux

Lors de la réalisation de biomatériaux, deux paramètres clés sont à prendre en considération : la biocompatibilité et le biomimétisme [10]. Les matériaux utilisés dans des applications médicales doivent être compatibles, dans une certaine mesure, avec le corps humain et les tissus afin de garantir la fonctionnalité du système et son acceptabilité par le corps. Ceci dépendant de l'application visée, ainsi un système externe ne nécessitera pas la même biocompatibilité qu'un système implanté à long terme. De la même façon, les matériaux doivent répliquer dans une certaine mesure les propriétés mécaniques des tissus. Par exemple, l'utilisation de ces matériaux pour l'obtention de prothèses ou d'organes artificiels nécessite une similarité importante des propriétés mécaniques. La Figure 3 présente ainsi des domaines d'applications pour lesquels différents niveaux de biocompatibilité et de biomimétisme peuvent être requis.

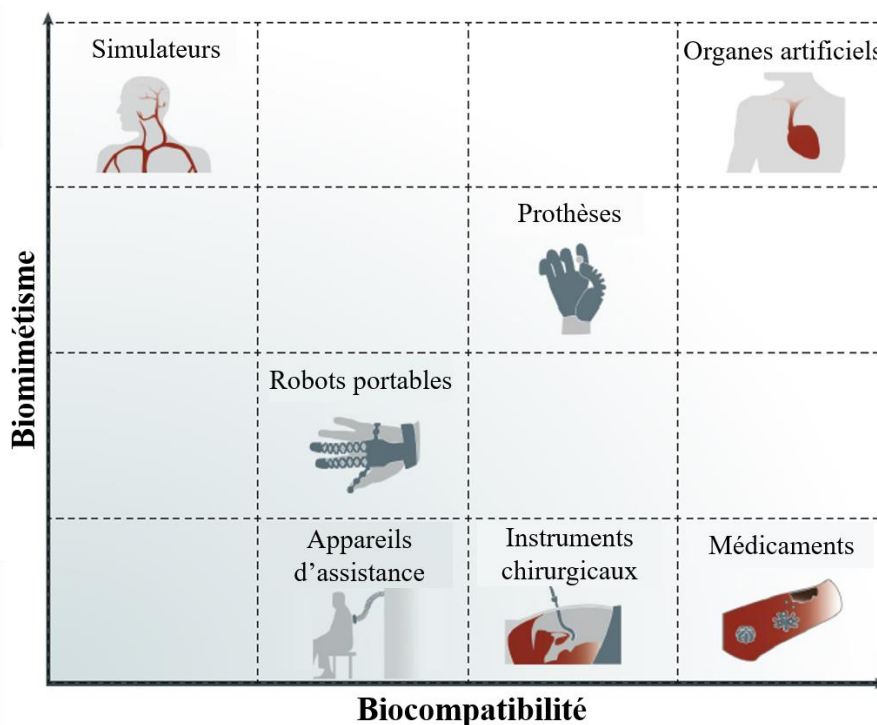


Figure 3 : Domaines d'applications pour lesquels les niveaux de biomimétisme et de biocompatibilité ont été comparés [10]

L'étude des systèmes biologiques est essentielle afin d'élaborer des biomatériaux répondant aux besoins aussi bien en termes de biocompatibilité qu'en terme de biomimétisme. La suite de cette partie sera ainsi consacrée à deux types d'applications ayant nécessité une étude préliminaire de systèmes vivants.

a) Ingénierie tissulaire

L'ingénierie tissulaire est un domaine pluridisciplinaire qui reprend les principes de l'ingénierie et des sciences de la vie pour la régénération des tissus endommagés. Les études réalisées ont montré que l'arrangement de la matrice extracellulaire affecte les cellules de par leur attachement, leur prolifération et leur différenciation [11] [12]. La réalisation de substrat pour remplacer la matrice extracellulaire nécessite donc de mimer ses propriétés mécaniques.

Les mesures mécaniques effectuées sur des matrices, qui sont issues de divers organes présents dans le corps humain, ont présenté d'importantes différences de modules élastiques. Ces modules élastiques sont illustrés sur la Figure 4 qui est issue des travaux de Vincent L. et Engler A.J. [13].

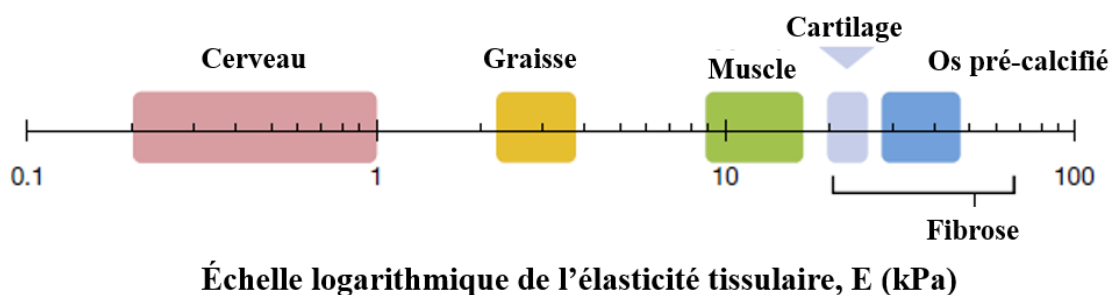


Figure 4 : Modules élastiques de tissus biologiques [13]

D'après cette Figure, le tissu le plus mou est le cerveau avec des modules compris entre 0,2 et 1 kPa, tandis que les tissus osseux sont les plus durs avec des modules supérieurs à 30 kPa. Engler et *al.*, ont étudié la prolifération de cellules mésenchymateuse à la surface de tissus présentant trois modules d'élasticité distincts [14]. Ces cellules étant des cellules souches, elles sont capables de se différencier en de nombreux types cellulaires. Leur étude a mis en évidence que le développement sélectif des tissus sur une matrice se fait suivant les propriétés mécaniques de celle-ci.

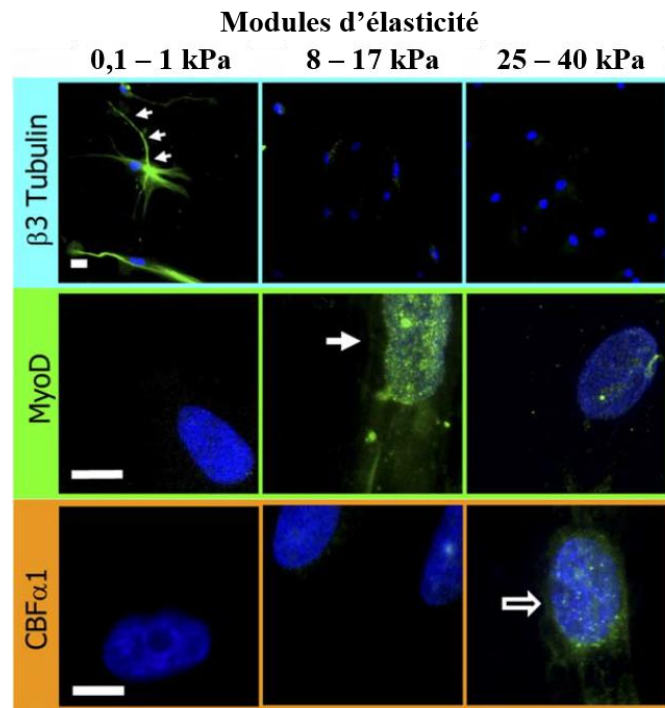


Figure 5 : Microscopie à fluorescence du développement sélectif de cellules souches [14]

La Figure 5 montre des images obtenues par microscopie à fluorescence qui ont été réalisées à l'aide de facteurs de transcription permettant la différenciation des cellules. L'image centrale montre que sur une matrice ayant un module compris entre 8 et 17 kPa, la présence de cellules est identifiée avec le MyoD qui correspond au facteur de transcription des cellules musculaires striées. Si l'on se réfère à la Figure 4, cette gamme de module correspond bien aux muscles.

Ces travaux ont ainsi démontré l'importance de réaliser des biomatériaux présentant des propriétés mécaniques spécifiques et appropriées pour une application dans le domaine de l'ingénierie tissulaire.

b) Robotique molle

La robotique molle ou « soft robotics » est un domaine récent de la robotique permettant de concevoir des machines et des appareils souples à différentes échelles. La compatibilité et les propriétés mécaniques de ces robots les rendent particulièrement intéressants pour des applications médicales [10]. L'utilisation de ces dispositifs peut alors aller de l'outil d'assistance à l'administration de médicament jusqu'à l'organe artificiel [15]–[18]. Le principal défi étant de réaliser des dispositifs durables et fiables.

La réalisation de ce type de robotique nécessite une connaissance approfondie de la structure et des propriétés mécaniques des systèmes à suppléer. Une des principales thématiques de recherche abordée en robotique molle concerne le cœur en raison de sa « simple » fonction de pompe et de l'importance de l'impact de son dysfonctionnement sur la santé.

Afin de réaliser des prothèses visant à remplir la fonction de pompe d'un cœur défaillant, les chercheurs se sont intéressés à l'organisation des tissus fibreux composant le muscle cardiaque [19] [20]. Sachant que la pose de prothèse peut s'effectuer au niveau de l'apex du cœur, les recherches quant à leur réalisation se sont appuyées sur les études portant sur l'organisation structurelle des tissus dans cette région, voir Figure 6 [21] [22].

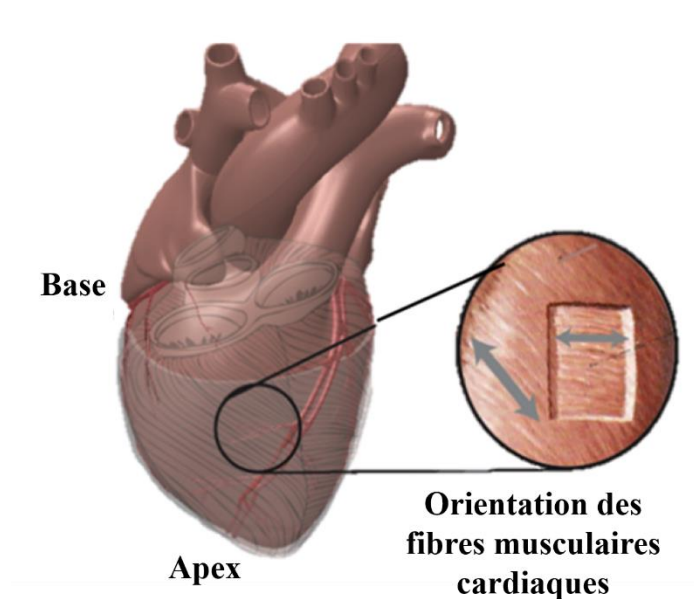


Figure 6 : Observation de l'orientation des fibres musculaires cardiaques [19]

L'étude des battements cardiaques a montré que le rôle de pompe est dû à un mouvement complexe obtenu grâce à l'arrangement des fibres. En effet, l'apex cardiaque est constitué de multiples éléments contractiles linéaires orientés. Ainsi, comme le montre la Figure 6, les couches musculaires du cœur sont structurées en motifs hélicoïdaux et circumférentiels.

A partir de ces observations, Roche E. T. et al ont pu développer une prothèse reprenant les éléments structuraux fondamentaux qui permettent la fonction de pompage du cœur. Cette prothèse, Figure 7, est obtenue par la combinaison de deux couches contenant une série d'actionneurs orientés dans les mêmes directions que les couches externes du muscle cardiaque. Avec ce type d'organisation, le cœur subit simultanément une compression par le mouvement des actionneurs ou des fibres orientées dans la direction circumférentielle, et une torsion par le mouvement dans la direction transversale.

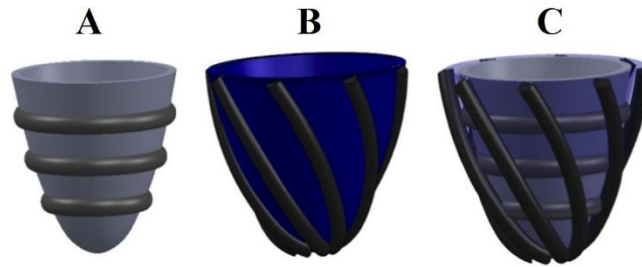


Figure 7 : Couches individuelles composées d'actionneurs permettant la compression (A), la torsion (B) du cœur ou bien les deux mouvements combinés (C) [19]

Les exemples qui sont cités dans cette partie, sur les domaines d'application des biomatériaux, ont démontré l'importance des propriétés mécaniques et de l'organisation structurelle des éléments biologiques afin d'obtenir des fonctions spécifiques. Il faut noter que de nombreuses applications nécessitent la présence de matrice souple. Par exemple, la prothèse cardiaque ci-dessus est constituée d'actionneurs qui sont apposés sur une matrice en silicone.

Les connaissances actuelles ne sont pas un frein quant à l'élaboration de matériaux présentant des structures complexes. La réalisation de biomatériaux est ainsi principalement limitée par la conception de matériaux synthétiques présentant des modules d'élasticité de l'ordre de 100 kPa ou même inférieur. Actuellement, les matériaux synthétiques ultra-souples sont obtenus avec des gels de polymères. Pour des raisons de biocompatibilité et cytotoxicité, seuls les hydrogels seront évoqués dans la suite de ce Chapitre [23] [24].

I.3 Matériaux polymériques

Pour de nombreuses applications, la réalisation de matériaux ultra-souples est indispensable, en particulier dans le domaine des biomatériaux. La physique des réseaux de polymères de type élastomère présente des contraintes ne permettant pas l'accès à de telles propriétés. L'élaboration de gels de polymères est une des techniques qui permet de développer des matériaux ultra-souples. Néanmoins, ces systèmes présentent d'autres problématiques liées à la présence de solvants.

I.3.1 Élastomères

Les élastomères sont des matériaux solides obtenus par réticulation de brins de polymères. Si l'on considère le cas d'élastomères obtenus à partir de chaînes linéaires, Figure 8, le seul paramètre modifiable est la densité de réticulation.

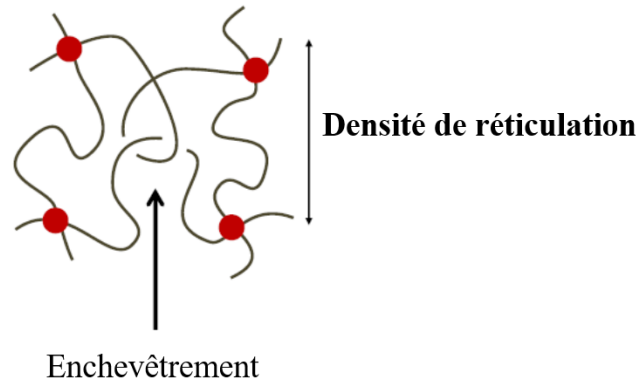


Figure 8 : Représentation schématique d'un réseau de polymères linéaires

Dans ce type de réseaux continus, le module ($G \cong \nu RT$) est régi par le nombre en moles de brins de polymères mécaniquement actifs par unité de volume ν . Ce nombre peut être défini par l'équation (13), où ρ est la masse volumique et M la masse molaire d'un brin de polymère [25] [26].

$$\nu = \rho/M \quad (1)$$

Cette équation suggère que l'obtention d'élastomère souple peut être réalisée en augmentant la masse d'un brin de polymère par la réduction du taux de réticulation. Cependant, ce processus de réticulation entraîne un enchevêtrement au sein des brins agissant de manière équivalente à une réticulation [27]. Ainsi, cet enchevêtrement impose une limite inférieure au module comme l'indique l'équation (2), où G_e est le module dû à l'enchevêtrement et M_e la masse molaire moyenne des brins enchevêtrés.

$$G > G_e \cong \rho RT/M_e \quad (2)$$

Typiquement, $M_e \cong 10^3 - 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ pour des polymères linéaires fondus, ce qui entraîne une valeur de $G_e \cong 10^5 - 10^6 \text{ Pa}$ [27] [28].

Lors de travaux réalisés par William F.M. Daniel, ce module dû à l'enchevêtrement a pu être identifié expérimentalement [25]. Pour se faire, le module de conservation (G') et le module de perte (G'') en fonction de la fréquence de sollicitation ont été mesurés sur un échantillon de pBA linéaire, voir Figure 9.

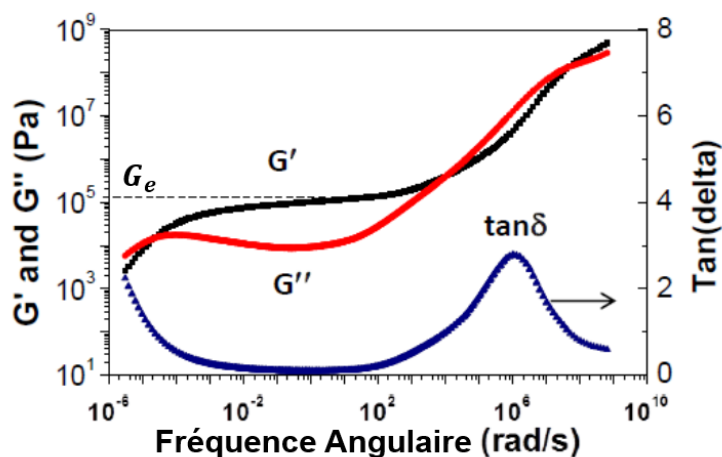


Figure 9 : Modules de perte et de conservation d'un échantillon de pBA linéaire en fonction de la fréquence de sollicitation [25]

Sur la Figure 9, la ligne horizontale en pointillée indique une valeur de module dû à l'enchevêtrement des chaînes $G_e \approx 10^5 \text{ Pa}$. Celle-ci est estimée par rapport à la valeur du module de conservation lorsque la valeur du facteur de perte $\tan \delta$ est minimum.

Ces résultats indiquent que l'obtention de matériaux sans solvants présentant des modules d'élasticités inférieurs à 100 kPa n'est pas possible avec l'utilisation des polymères linéaires en raison de l'enchevêtrement des chaînes.

La première méthode, permettant de diminuer l'enchevêtrement au sein des brins de polymères, consiste à introduire une fraction liquide dans un réseau tridimensionnel de polymères. Les systèmes contenant une fraction liquide majoritaire au sein du matériau sont nommés gels de polymères. Dans le cas d'une fraction liquide aqueuse, il s'agit d'hydrogels.

I.3.2 Hydrogels

Les hydrogels sont des matrices polymères qui gonflent mais ne se dissolvent pas dans l'eau [30]. Les propriétés de gonflement sont dues à la haute affinité thermodynamique des polymères pour l'eau. Cette caractéristique couplée à la polyvalence et l'adaptabilité des propriétés mécaniques conduisent à une exploitation importante des hydrogels. Ainsi, le développement de ces matériaux a été effectué dans divers domaines de l'ingénierie tels que l'électronique, l'environnement ou bien le biomédical [31] [32].

En raison de leur composition pouvant aller jusqu'à 99 % d'eau, ces matériaux sont naturellement biocompatibles. Dans le domaine biomédical, une des premières applications des hydrogels a été les lentilles de contact [33]. Depuis, ils ont pu être utilisés en tant que matrice

pour la régénération tissulaire (p.18), comme vecteurs de diffusion médicamenteuse [34] ou encore comme agent de rétention cellulaire [35].

Les propriétés mécaniques des hydrogels, qui sont produits à partir de matériaux synthétiques et de certains biopolymères naturels, se rapprochent de celles des tissus biologiques d'où leur utilisation particulièrement appropriée en tant que substrat cellulaire. Dans la recherche cellulaire, l'hydrogel de polyacrylamide (PAM) est très utilisé car il présente des modules d'élasticité allant de la centaine à des dizaines de milliers de Pascals en fonction de la concentration en polymère et en agents de réticulation [36] [37].

Malgré l'attrait de ces matériaux, la présence d'un solvant au sein d'un matériau peut entraîner une séparation de phase, une évaporation ou bien des fuites durant une déformation. Ces phénomènes modifient les propriétés mécaniques de l'hydrogel et peuvent provoquer des fissurations [38] [39]. Une expérience de compression réalisée sur un hydrogel composé à 10 % en masse de PAM et présentée sur la Figure 10 met en évidence les phénomènes de fuites et de fissurations.

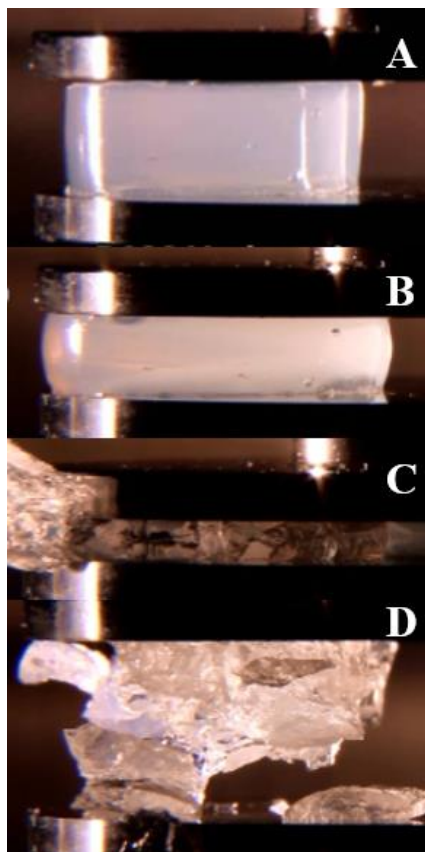


Figure 10 : Photographies issues d'une expérience de compression sur un hydrogel de PAM [25]

La Figure 10 (A) montre l'état d'un hydrogel à l'état statique. La déformation en compression passe de non destructive (B) à destructive lors de l'éjection du solvant (C). Ce phénomène entraîne des fissurations et une perte de propriétés mécaniques lors de la décompression de l'hydrogel (D).

Par conséquent, la réalisation d'élastomère présentant des modules faibles de l'ordre de 100 à 1000 Pa sans utilisation de solvant est nécessaire dans le domaine des biomatériaux. Physiquement, ces propriétés mécaniques ne peuvent être obtenues quand éliminant l'enchevêtrement des brins de polymères entre deux nœuds de réticulation. Ce qui correspond à augmenter la masse molaire moyenne du brin enchevêtré à l'état fondu M_e (p.22).

Pour ce faire, une expérience de pensée a été conduite et repose sur le principe de passer de systèmes de chaînes de polymères fondus à des systèmes mésoscopiques de filaments cylindriques [25] [40]. Cela apporterait deux effets bénéfiques, qui sont l'augmentation de la longueur et du diamètre du brin d'enchevêtrement et donc une augmentation de M_e . La limite de cette pensée réside dans l'obtention de filaments flexibles. En effet, la présence de filaments rigides conduit thermodynamiquement à une augmentation du module et donc à un effet contraire à celui désiré [41]. A partir d'expériences de simulation moléculaire, un système a montré une voie d'obtention de filaments flexibles, les polymères à brosse.

I.4 Polymères à brosse

I.4.1 Définition

Les polymères à brosse sont un type de polymère ramifié ou greffé avec des chaînes latérales liées à une chaîne principale linéaire. Le haut taux de ramification les différencie des polymères en peigne. En effet, les polymères à brosse ont une ou plusieurs chaînes latérales sur chaque unité monomère constituant la chaîne principale, conduisant à une densité de greffage élevée [42]. Cette augmentation du taux de ramification entraîne de nombreux changements dans l'arrangement des chaînes et de leur conformation, voir Figure 11, permettant d'accéder à de nouvelles propriétés physiques.

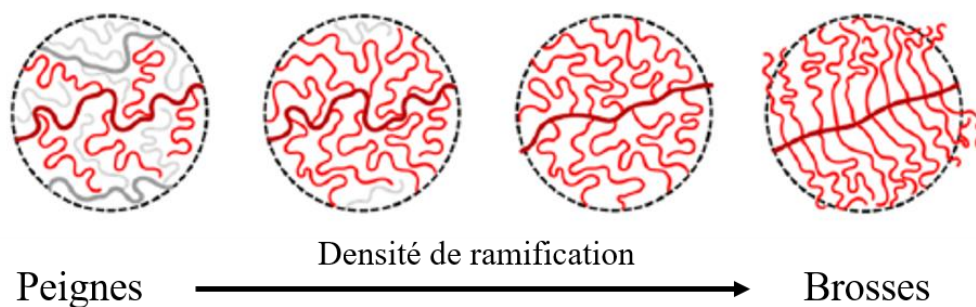


Figure 11 : Évolution de la conformation des chaînes principales et latérales en passant des polymères en peigne à des polymères à brosse [43]

La Figure 11 présente l'évolution de la structure en passant de polymères faiblement à hautement ramifiés. La représentation schématique des polymères en peigne montre une chaîne principale relâchée et peu étendue et des chaînes latérales interpénétrées. Progressivement, l'augmentation de la densité de ramification entraîne une augmentation de l'encombrement stérique et donc une extension de la chaîne principale et des chaînes latérales.

I.4.2 Synthèse de polymères à brosse

Parmi les nombreuses biomolécules œuvrant dans la nature, un groupe est connu sous le nom de protéoglycane. Ces macromolécules se présentent sous la forme d'une chaîne principale protéinique sur laquelle se greffe des chaînes latérales glucidiques pouvant représenter jusqu'à 95 % de la structure [44] [45]. Dans le corps humain, elles remplissent des fonctions telles que la lubrification des articulations ou encore la signalisation [46] [47]. Les travaux réalisés par les biologistes ont montré que les propriétés fonctionnelles de ces biomolécules sont liées à leur structure de type brosse, Figure 12. Ces observations ont été une source d'inspiration pour la synthèse de polymères présentant des architectures semblables.

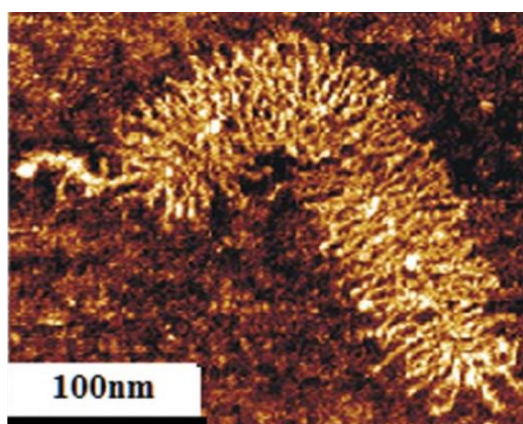


Figure 12 : Image AFM d'un protéoglycane [48]

Depuis la fin du XX^{ème} siècle, la conception de macromolécules avec des architectures ramifiées complexes et contrôlées a été rendue possible en raison des progrès en chimie des polymères. Le contrôle de la densité de ramification et de leurs dimensions a ainsi permis la synthèse de polymères à brosse [49] [50].

Trois stratégies de synthèse principales pour la préparation de polymères à brosse ont été développées et sont représentées sur la Figure 13.

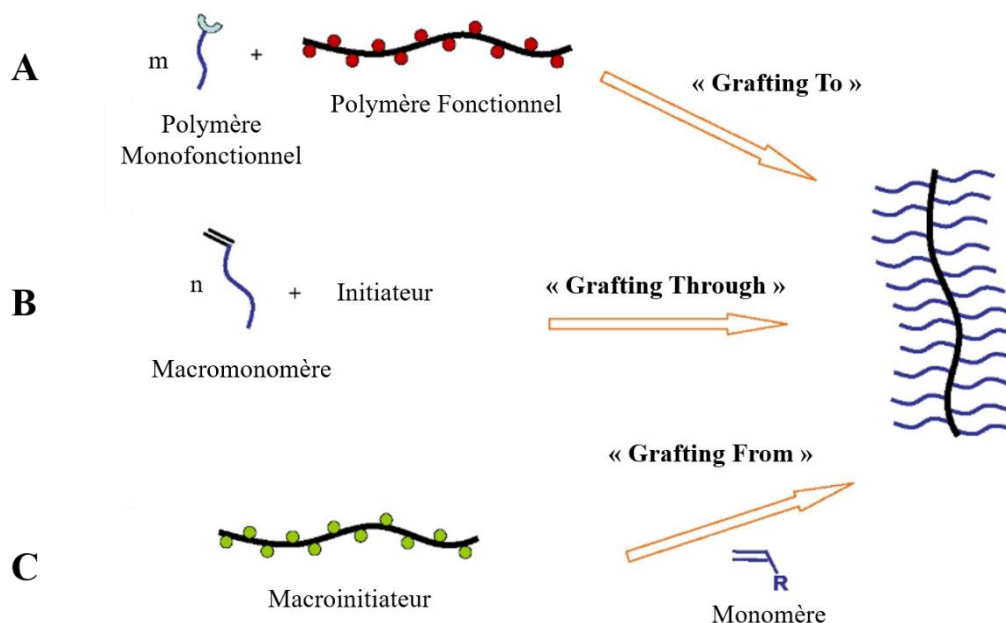


Figure 13 : Stratégies de synthèse principales pour la préparation de polymères à brosse [51]

La première (A), « Grafting To » revient à greffer des chaînes latérales préalablement préparées sur une chaîne principale. Ensuite, la stratégie « Grafting Through » (B) consiste à effectuer la polymérisation d'un macromonomère sur lequel est présent une chaîne pendante. Enfin, les brosses peuvent être obtenues par la voie de « Grafting From » (C) qui repose sur la polymérisation des chaînes latérales à partir d'un squelette macroinitiateur.

Au sein de chaque stratégie, diverses techniques de polymérisation ont été employées comme la polymérisation anionique, la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP), la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) ou diverses réactions de couplage (« click chemistry »). Les techniques utilisées ont montré des avantages et des limites spécifiques. Un des défauts particulièrement constaté, dans le cas de chaînes principales plus longues que les chaînes latérales, est l'hétérogénéité de la densité de chaînes latérales par unité monomère de la chaîne principale [40].

Les stratégies de préparation de polymères à brosse utilisant la voie « Grafting Through » ont montré un intérêt certain. En effet, cette méthode permet la préparation et la caractérisation en amont des macromonomères contenant les chaînes latérales [52]. Ainsi, les structures obtenues après polymérisation présentent une densité de greffage et une longueur de chaînes latérales bien définies.

Les premières synthèses utilisant la voie « Grafting Through » ont impliqué une polymérisation radicalaire d'homomacromonomères [53]. Néanmoins, cette technique montre des limites reposant sur le caractère volumineux du macromonomère. En effet, celui-ci entraîne une augmentation de la rigidité du squelette durant la polymérisation et limite donc la conversion des monomères. Les techniques de polymérisation radicalaire conventionnelle ont alors montré un intérêt, celle-ci permettant l'utilisation d'une large gamme de monomères et de conditions de réaction. Cependant, les variations de vitesse de propagation provoquées par l'encombrement stérique entre macromonomères engendrent un contrôle relativement médiocre du degré de polymérisation et empêchent donc la réalisation de structures bien définies [54] [55].

Afin de permettre un meilleur contrôle du degré de polymérisation et de préparer des architectures plus avancées, diverses techniques de polymérisation radicalaire ont été développées. Une avancée majeure dans le domaine des polymères à brosse est ainsi due à la découverte de la polymérisation par transfert d'atomes, en 1996 par le Professeur Krzysztof Matyjaszewski [56] [57]. Dès le début du XXI^{ème} siècle, cette méthode de polymérisation a permis la création de polymères à brosse de PEGMA avec une chaîne principale présentant un DP de 425 et un taux de conversion du monomère de 90% [58].

Les travaux réalisés ont alors permis l'obtention de polymères à brosse comportant une grande variété d'unité monomère et présentant des longueurs de chaînes latérales et des densités de greffage diverses. La flexibilité de la voie de synthèse utilisant la stratégie de « Grafting Through » et une polymérisation par ATRP a ainsi permis la réalisation de polymères à brosse de structures bien définies présentant une large gamme de propriétés physiques.

I.4.3 Conformations des polymères à brosse

Les propriétés physiques des systèmes polymères sont contrôlées par les conformations individuelles des macromolécules et par leur organisation en solution ou bien à l'état condensé. Dans le cas des polymères à brosse, la conformation est principalement dépendante de la longueur des chaînes latérales et de la densité de ramification. De nombreuses études ont ainsi

été réalisées sur des systèmes présentant une variation indépendante de ces deux paramètres [59] [60].

a) Influence du degré de polymérisation des chaînes latérales

Le contrôle de l'architecture autorisé par les techniques de synthèse actuelles ont permis la réalisation de polymère dont seule la longueur des chaînes latérales varie. Ainsi, l'influence de son degré de polymérisation, n_{sc} , sur la conformation de la macromolécule a été étudiée. Tout d'abord de façon qualitative avec l'observation des polymères à brosse par AFM (Figure 14) [25], puis quantitativement par le calcul des longueurs de persistance. Ces longueurs correspondent à la longueur maximale en une extrémité et l'autre d'une chaîne de polymère, elle définit ainsi la rigidité intrinsèque de ce polymère.

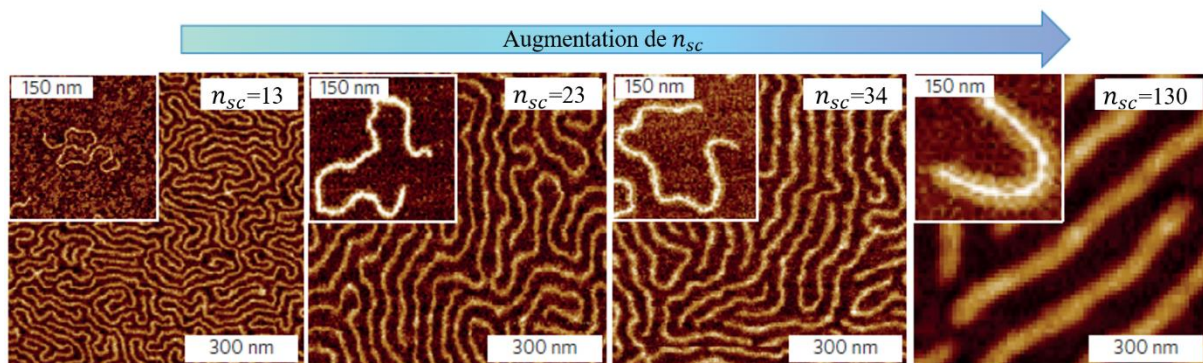


Figure 14 : Images AFM en topographie de polymères à brosse de PBA, déposés sur un substrat en mica de longueur de chaînes principales constantes mais avec des chaînes latérales présentant différents DP (n_{sc}) [25]

Les images AFM, présentées sur la Figure 14, ont été réalisées sur des monocouches de polymères à brosse. Celles-ci ont été déposées sur des substrats en mica suivant la technique de Langmuir Blodgett. Les images AFM, dans les encadrés, ont été effectuées sur des macromolécules isolées et préparées par « spin-casting ». Sur ces images, seules les chaînes principales sont visibles. A cette échelle, les chaînes latérales ne peuvent pas être visualisées.

Bien que la conformation des chaînes ne soit pas identique à celle dans un bloc de polymère à l'état fondu, les images AFM montrent une importante évolution avec l'augmentation de n_{sc} . Cette évolution peut être identifiée par une augmentation du diamètre de la brosse ainsi que par une augmentation de sa rigidité intrinsèque.

Le passage d'une conformation relativement flexible, pour $n_{sc} = 13$, à une conformation en forme de bâtonnets, pour $n_{sc} = 130$, a pu être quantifié à l'aide de l'étude de la longueur de

persistance. La Figure 15 montre ainsi l'évolution de la longueur de persistance en fonction du degré de polymérisation des chaînes latérales.

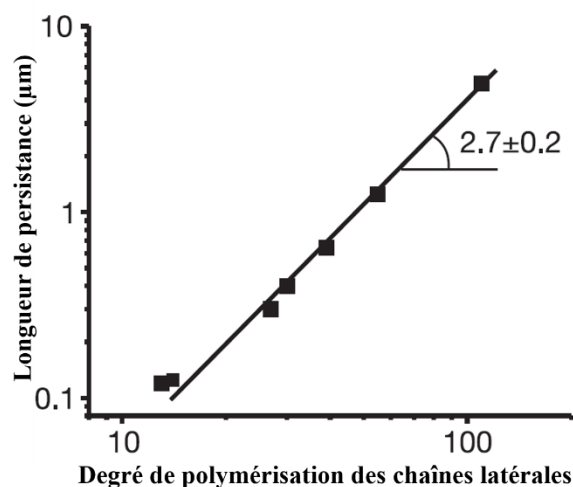


Figure 15 : Longueur de persistance de polymères à brosse de PBA selon la longueur des chaînes latérales [60]

Cette longueur a été déterminée à partir d'analyse statistique de la courbure du squelette sur des images AFM, comme celles illustrées sur la Figure 14.

Les études présentées ont démontré que l'augmentation de la longueur des chaînes latérales au sein de polymères à brosse entraîne une modification de la conformation de la chaîne principale avec une augmentation de la rigidité intrinsèque. Ce phénomène est expliqué par l'augmentation des contraintes liées à la répulsion stérique entre chaînes latérales voisines.

b) Influence de la densité de ramification

Dans les travaux précédents, des systèmes ont été étudiés avec une densité de ramification d'une chaîne latérale par unité monomère de la chaîne principale, tandis que d'autres expériences ont été réalisées en introduisant une variation de cette densité. Ces travaux ont permis l'étude de l'évolution de la conformation en fonction de n_g qui représente la densité de ramification [25] [61].

Expérimentalement, la réalisation de polymères à brosse avec des densités variables a été effectuée en introduisant des unités monomères sans chaînes latérales au sein de la chaîne principale. La Figure 16 extraite des travaux de Sergei S. Sheiko montrent ainsi l'évolution de la conformation de la brosse en fonction de la densité de ramification, n_g , et de la longueur des chaînes latérales, n_{sc} .

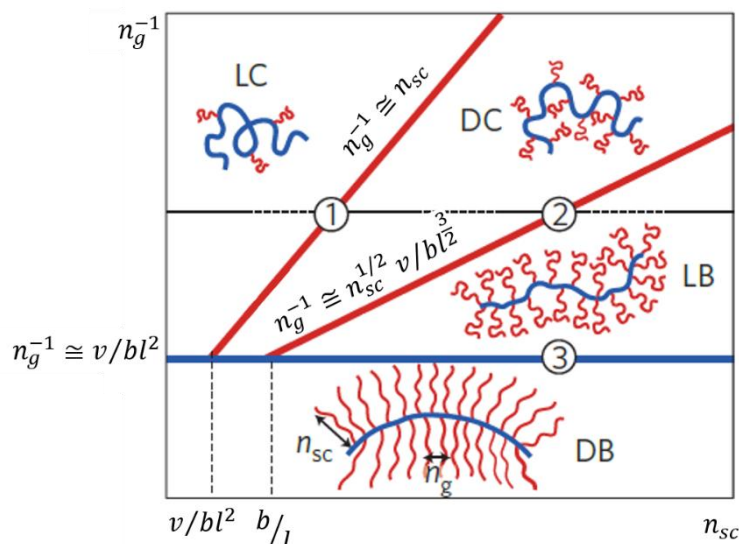


Figure 16 : Diagramme de régimes de la brosse en fonction de la densité de ramification et de la longueur des chaînes latérales [25]

Afin d'étendre les résultats obtenus à tous types de polymères à brosse, la Figure ci-dessus présente les étapes de transition de la conformation de la brosse en fonction de v , le volume d'un monomère, l , la longueur du monomère et b , la longueur de Kuhn de la chaîne latérale. Ces travaux ont permis de définir quatre états, deux états décrivant des polymères en peigne et deux autres les polymères à brosse, qui sont comparés.

LC (« Loosely grafted Comb ») et DC (« Dense Comb ») sont des régimes décrivant des systèmes en peigne pour lesquels la chaîne principale et les chaînes latérales gaussiennes ne sont pas perturbées. LC présente un peigne dense fortement interpénétré. Pour DC, l'interpénétration du peigne est fortement diminuée. Dans les régimes en brosses, LB (« Loosely grafted Bottlebrushes ») et DB (« Dense Bottlebrushes »), à l'échelle mésoscopique, une ségrégation entre les molécules est observée. Le régime LB présente des chaînes latérales gaussiennes mais une chaîne principale tendue par l'encombrement, dû aux chaînes latérales. Finalement DB montre un régime pour lequel la chaîne principale et les chaînes latérales sont étendues.

En conclusion, les conformations adoptées par les polymères à brosse dépendent à la fois de la densité de ramification et de la longueur des chaînes latérales. Sergei S. Sheiko et *al.* ont démontré que l'augmentation de ces paramètres conduit à une extension du squelette de la brosse et une augmentation des interactions à longue portée entre les monomères du squelette. Ces phénomènes entraînent des relations intra et intermoléculaires similaires aux solutions de

polyélectrolytes et une diminution de l'enchevêtrement entre chaînes latérales de molécules voisines [61].

Les polymères à brosse sont donc des systèmes présentant des caractéristiques uniques, ils ont ainsi inspiré la conception de nouveaux matériaux dotés de propriétés physiques différentes des systèmes de polymères linéaires.

I.4.4 Domaines d'application des polymères à brosse

L'utilisation de polymères à brosse est aujourd'hui étudiée dans de nombreux domaines d'application, par exemple la lubrification, les élastomères, les capteurs de pression [62], de pH [63] ou encore les agents d'administration de médicaments [64] [65].

Dans un grand nombre d'application, la modification de la conformation de polymères est effectuée par l'action d'un stimuli externe. Ces stimuli peuvent être le solvant, la température, le pH, la lumière ou une action mécanique. L'intérêt de l'utilisation de polymère à brosse est la possibilité d'engendrer des changements conformationnels limités à une seule molécule [66].

Par exemple, ces polymères utilisés en tant qu'agent d'administration de médicaments, actionné par stimuli externe, montrent un intérêt certain en comparaison avec les systèmes actuels. En effet, l'utilisation de systèmes micellaires classiques peut provoquer une libération prématurée du médicament, en raison de leur instabilité. Les micelles unimoléculaires formées à partir de polymères à brosse constituent une solution alternative dont la stabilité est assurée par la présence de liaisons covalentes [67].

a) Polymères à brosse sensibles au changement de pH

De nombreux travaux portent donc sur les polymères à brosse dont la conformation est dictée par une action externe. Dans le cas d'un stimuli correspondant à un changement de pH, des études ont montré qu'il est possible, selon la nature des chaînes latérales, de passer d'une conformation étendue à une conformation globulaire et inversement, représentés sur la Figure 17 et la Figure 18.

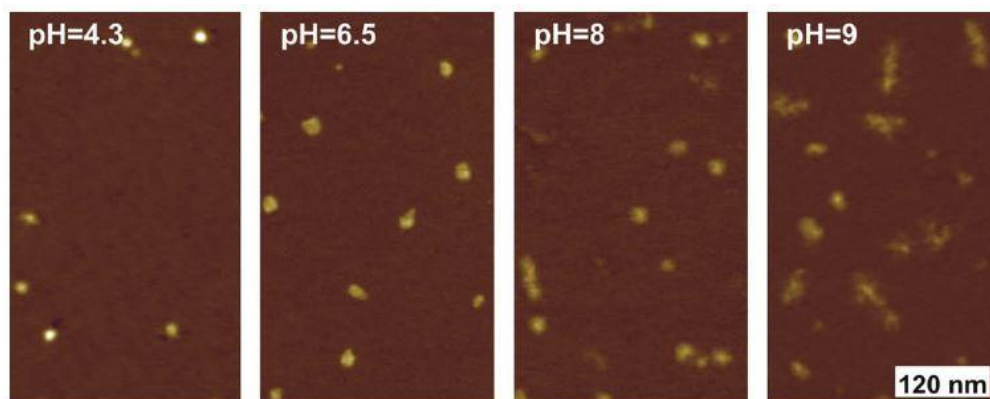


Figure 17 : Images AFM de polymères à brosse passant d'une conformation globulaire à pH=4,3 à une conformation étendue à pH=9 [68]

La Figure ci-dessus présente les images AFM en topographie de brosses d'acide polyacrylique (PAA) déposées en solution à la surface d'un substrat en mica [68]. La variation de pH est obtenue par ajout de solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. A pH=4,3, les brosses présentent une conformation globulaire avec une surface occupée d'environ 200 nm². Lorsque le pH devient basique, les brosses ont une conformation étendue avec des surfaces occupées qui sont supérieures à 600 nm².

Une autre étude visant à observer un changement de conformation de la brosse en fonction du pH a été réalisée par Mitchell A. Winnik et *al.*, Figure 18 [69]. Dans ce travail, les chaînes latérales se composent de poly(méthacrylate de *N, N*-diméthylaminoéthyl).

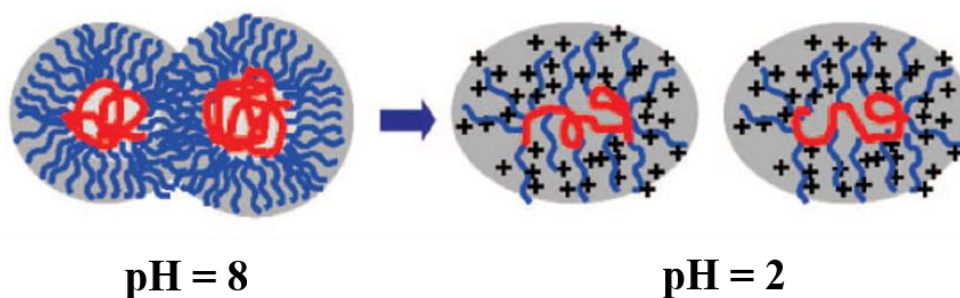


Figure 18 : Transition de la conformation de la brosse en passant d'un milieu aqueux basique à un milieu aqueux acide [69]

La nature de ces chaînes latérales de poly(méthacrylate de *N, N*-diméthylaminoéthyl) entraîne un changement de conformation qui s'effectue à l'inverse de celui observé avec des chaînes latérales de PAA. Alors que la conformation est de type globulaire à pH=8, celle-ci devient étendue à pH acide. En effet, la protonation des groupements Me₂N des chaînes latérales en milieu acide entraîne une augmentation des répulsions stériques entre chaînes latérales voisines.

b) Polymères à brosse cristallisable

Dans de nombreux systèmes de polymères à brosse, les changements de conformation sont exclusivement liés aux répulsions stériques inter chaînes latérales. Une autre méthode propose l'introduction de motifs cristallisables au sein de ces chaînes afin de modifier la conformation.

Yu-Su et *al.* ont ainsi étudiés des polymères à brosse dont les chaînes latérales sont composées d'un copolymère à bloc de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et de poly(butyle acrylate) (PBA), Figure 19 [70]. Le PCL est un polymère cristallisable particulièrement étudié pour des applications dans le domaine biomédical en raison de ces propriétés physiques, notamment de sa température de cristallisation comprise entre 35 et 45°C, proche de la température corporelle [71] [72].

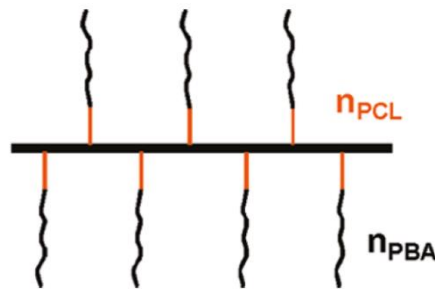


Figure 19 : Polymères à brosse PCL-b-PBA [70]

L'étude de la conformation de ces polymères à brosse par analyse SAXS, avant et après cristallisation, a été réalisée sur deux formes d'échantillons : en couche mince ou en masse. Pour une couche mince, la conformation initiale est de forme étendue classique avec des brosses séparées en raison des répulsions stériques. Lors de la cristallisation du PCL, l'extension des chaînes principales entraîne la formation d'une structure en épine, Figure 20.

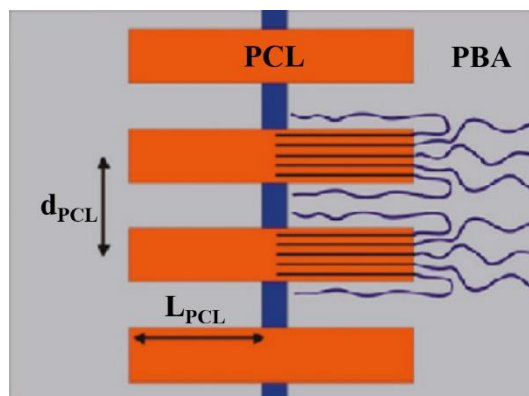


Figure 20 : Schéma de la structure en épine d'un polymère à brosse de PCL-b-PBA [70]

La structure en épine adoptée par le film mince, après cristallisation du PCL, montre des domaines cristallins et amorphes caractérisés par les dimensions d_{PCL} et L_{PCL} . Dans la masse, la conformation initiale est différente de celle en couche mince. Pour celle-ci, les macromolécules peuvent être modélisées comme des cylindres avec un noyau de PCL amorphe et une coque de PBA comme représenté sur la Figure 21A. Lors de la cristallisation, la morphologie initialement cylindrique se transforme en lamelle d'épaisseur L_{SAXS} , voir Figure 21B.

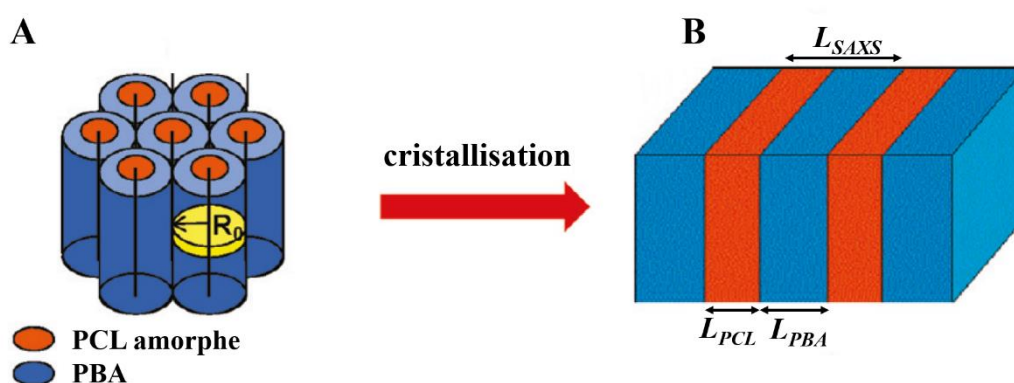


Figure 21 : Structures dans la masse d'un polymère à brosse de PCL-b-PBA avant (A) et après cristallisation (B) [70]

Comme pour le cas de couche mince, la structure en masse, obtenue après cristallisation, comporte une alternance de domaines amorphes de PBA et cristallins de PCL. Les dimensions structurelles obtenues par analyse SAXS dépendent, dans les deux cas, des degrés de polymérisation du PCL ainsi que du PBA.

Les études présentées ci-dessus ont permis de mettre en évidence l'importance de la nature et de la structure des chaînes latérales. Ces macromolécules étant unimoléculaires, le

changement de conformation sous l'action d'un stimuli externe est uniquement lié à ces paramètres.

Les polymères à brosse actionnés par stimuli externe montrent également un intérêt dans le domaine des lubrifiants, ce qui s'explique par un changement de propriétés mécaniques en fonction de la conformation adoptée par les macromolécules [66]. Néanmoins, de la même façon que les polymères linéaires, l'amélioration des propriétés mécaniques nécessite la formation de réseaux ou structures de polymères tridimensionnels par voie chimique ou physique.

I.5 Réseaux de polymères

I.5.1 Définition

Les réseaux de polymères peuvent être caractérisés par la présence de structures supramoléculaires dont les propriétés physiques dépendent des liaisons inter et intra moléculaires. Deux types de réseaux peuvent être identifiés selon la nature des liaisons, physiques ou bien chimiques.

La réticulation chimique de polymères correspond à la création de réseaux chimiques avec des liaisons covalentes inter chaînes. Généralement, ces structures sont obtenues à partir de polymères linéaires réticulés sous l'action de la chaleur en présence d'un agent de réticulation.

Dans le cas de réseaux physiques, l'auto-assemblage des macromolécules se fait par liaisons non-covalentes. Ainsi, les propriétés physiques de la structure qui résulte de cet auto-assemblage, dépendent principalement de la nature de ces liaisons. Il s'agit soit de liaisons hydrogènes, de liaisons de van der Waal, de « π -stacking », etc.

I.5.2 Auto-assemblage de molécules amphiphiles

L'auto-assemblage moléculaire est un mécanisme omniprésent dans la nature et dans la vie quotidienne permettant d'aboutir à des structures stables [73]. Dans les systèmes vivants, les membranes cellulaires sont ainsi obtenues par auto-assemblage de phospholipides [74] [75]. Un autre exemple de ce type d'assemblage se trouve dans les bulles de savon résultantes de l'auto-assemblage de petites molécules de surfactants. Toutes ces molécules sont amphiphiles avec une ou plusieurs queues hydrophobes et une tête hydrophile. L'auto-assemblage de petites molécules amphiphiles est étudié depuis de nombreuses décennies et diverses morphologies ont

pu être observées à l'état solide et en solution aqueuse [76] [77]. Ces morphologies incluent les micelles sphériques, les micelles cylindriques, des structures discontinues, les lamelles et les vésicules, Figure 22.

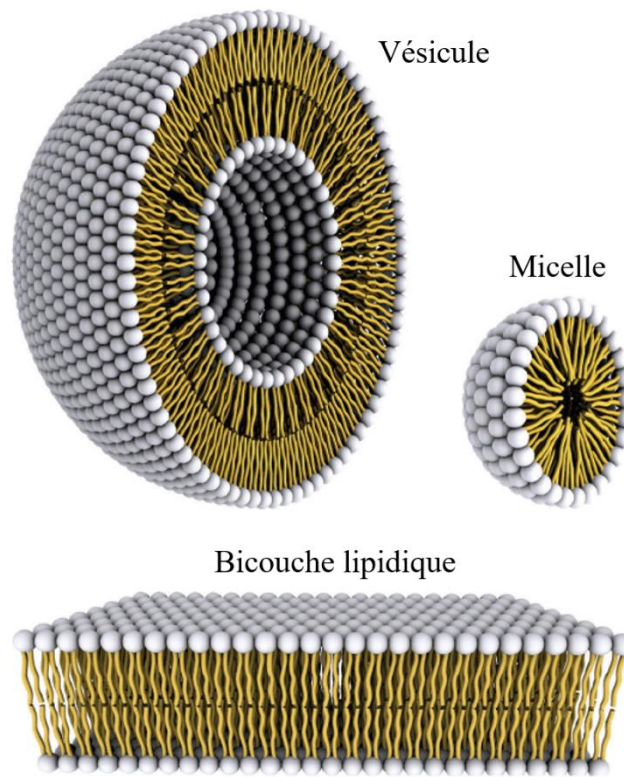


Figure 22 : Représentation de l'auto-assemblage de lipides amphiphiles sous la forme de vésicule (liposome), micelle ou lamellaire (bicouche lipidique) [75]

Les morphologies adoptées par l'auto-assemblage peuvent être déterminées à partir des paramètres moléculaires, en particulier du paramètre d'arrangement, p . Ce paramètre est déterminé par l'équation (3), où v est le volume du segment hydrophobe, a_0 l'aire de contact de la tête hydrophile et l_c la longueur du segment hydrophobe [76].

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (3)$$

Si $p < 1/3$ alors des sphères sont formées. Si on a $1/3 < p < 1/2$ alors il s'agit de cylindres tandis que pour des lamelles flexibles ou des vésicules, on a $1/2 < p < 1$. Enfin pour $p > 1$, des structures inverses peuvent être formées.

En se basant sur les mêmes principes d'interactions, des morphologies analogues à celles de petites molécules amphiphiles agrégées, sont observées dans le cas de copolymères à blocs en masse ou bien en solution [78].

I.5.3 Auto-assemblage de copolymères à blocs

L'auto-assemblage de copolymères à blocs est également très étudié, se basant également sur le principe de séparation de phases, suivant les interactions inter et intra moléculaires. Il permet d'aboutir à l'obtention de structures plus stables et durables que celles obtenues à partir de petites molécules, dû aux propriétés mécaniques et physiques des copolymères. Ainsi, l'utilisation de structures obtenues par auto-assemblage de copolymères à blocs montre un intérêt dans de nombreux domaines d'applications tels que les biomatériaux, les matériaux photoélectriques, etc. [79].

De multiples types de copolymères permettent d'obtenir des structures auto-assemblées. Il est possible, en solution aqueuse, de former des micelles dites « étoiles » à partir de copolymères diblocs de type AB ou ABA mais aussi, des micelles « fleurs » à partir de copolymères diblocs de type BAB, avec A hydrophile et B hydrophobe, Figure 23 [80].

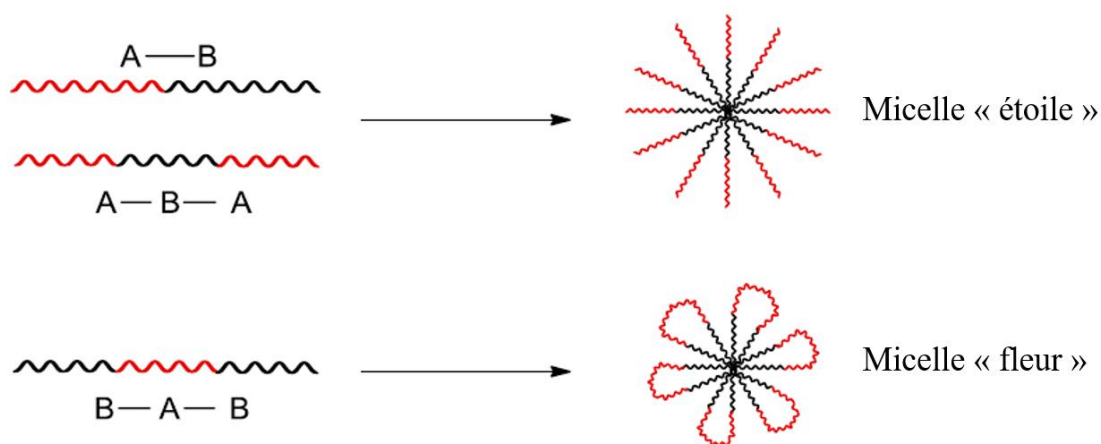


Figure 23 : Structures micellaires obtenues à partir de copolymères diblocs [81]

De façon générale, des études ont montré que selon les conditions, tous types de polymères peuvent s'auto-assembler et former des agrégats de structures diverses [79]. Parmi les polymères les plus étudiés se trouvent les copolymères diblocs comprenant deux blocs de natures chimiques distinctes et non miscibles. Après auto-assemblage, ces copolymères présentent des structures, à l'état solide, qui sont similaires à celles obtenues lors de l'auto-assemblage de petites molécules amphiphiles, représentés sur la Figure 24.

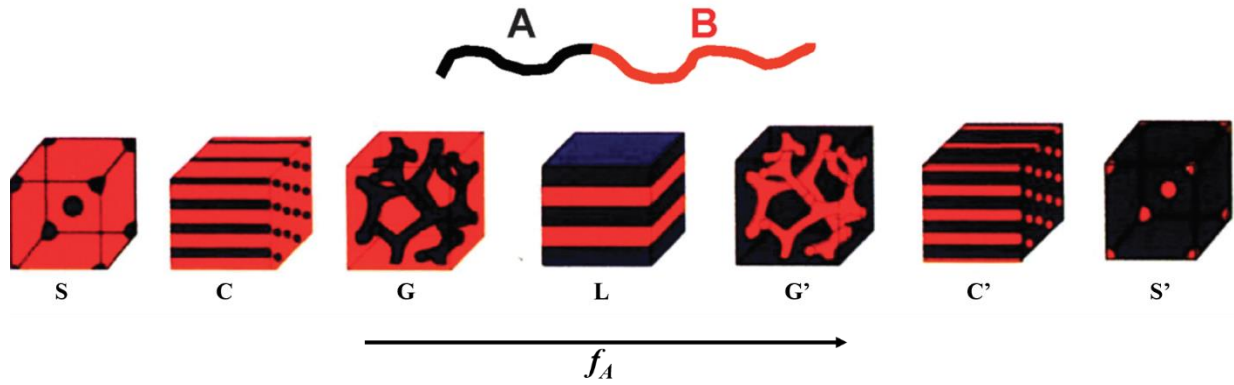


Figure 24 : Évolution des structures obtenues lors de l'auto-assemblage de copolymères diblocs [82]

La Figure ci-dessus montre que l'auto-assemblage, basé sur la séparation de phases non miscibles, engendre une large variété de morphologies incluant des sphères (S et S'), des cylindres (C et C'), des gyroïdes discontinues (G et G') et des lamelles (L), en fonction de la composition du copolymère.

Ces structures sont le résultat d'un procédé d'auto-assemblage qui est commandé par une enthalpie de mélange défavorable associée à une faible entropie. En effet, en raison de la présence d'une liaison covalente qui relie les blocs, la séparation macroscopique des phases n'est pas possible. La séparation de phase microscopique des copolymères diblocs est alors dépendante de trois paramètres [82] : les fractions volumiques des blocs A et B (f_A et f_B avec $f_A + f_B = 1$), le degré de polymérisation total ($N = N_A + N_B$) et le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, χ_{AB} . Ce dernier paramètre permet le calcul du degré d'incompatibilité entre les blocs A et B et est défini par l'équation (4), où z est le nombre de plus proches voisins par unité monomère, k_B est la constante de Boltzman et T est la température. De plus, ε_{AB} , ε_{AA} et ε_{BB} correspondent respectivement aux énergies d'interaction par unité de répétition A-B, A-A et B-B.

$$\chi_{AB} = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad (4)$$

Pour les copolymères diblocs, par exemple polyisoprène-b-polystyrène, pour lesquels il n'existe pas d'interactions fortes, le paramètre χ_{AB} est généralement faible, positif et varie inversement à la température. Le degré de séparation de phases est déterminé par ce paramètre d'incompatibilité. L'augmentation de la température entraîne une diminution de ce paramètre et il existe donc une température à partir de laquelle l'incompatibilité des blocs devient très

faible et la structure devient homogène. Cette température correspondant à la transition de l'état ordonné à l'état désordonné est notée T_{ODT} .

Actuellement, le comportement des phases au sein de structure à l'état solide, comme de copolymères diblocs linéaires, est compris aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental. L'apparition de méthodes de synthèse permet la réalisation de structures polymériques complexes. Ainsi, il est aujourd'hui possible d'étudier la structure obtenue par auto-assemblage de polymères en étoile, en peigne ou bien à brosse.

I.6 Conclusion

Cette revue bibliographique a permis de mettre en évidence divers principes nécessaires à la conception de matériaux mimant le comportement de tissus biologiques. Tout d'abord, le lien entre la microstructure au sein des tissus et les propriétés mécaniques résultantes, a été démontré comme étant un paramètre essentiel. Ainsi, l'évolution des dimensions et de l'orientation de la structure des matériaux devront être étudiée en fonction d'une sollicitation mécanique.

Les études réalisées ont montré que les modules d'élasticité des tissus biologiques sont particulièrement faibles avec des valeurs variant de 1 à 10 kPa. La réalisation de matériaux synthétiques, à partir de polymères linéaires, a été effectuée mais présente de nombreuses limites. En effet, l'enchevêtrement des chaînes au sein de structures linéaires réticulées ou non, ne permet pas d'obtenir des matériaux avec des modules d'élasticité inférieurs à 100 kPa. Une alternative est le développement d'hydrogels qui permettent d'obtenir des modules d'élasticité plus faibles. Cependant, ces matériaux sont sujets à des phénomènes tels que la séparation de phase, l'évaporation ou bien la fuite de l'eau qui impactent les propriétés mécaniques désirées et rendent ces matériaux inaptes à de nombreuses applications.

L'évolution des méthodes de synthèse offre aujourd'hui de nouvelles opportunités en termes de réalisation de polymères à structures complexes. L'élaboration de polymères à brosse est ainsi possible et montre un fort potentiel en vue d'obtenir des matériaux présentant à la fois un module d'élasticité faible et une grande stabilité. Ceci peut être illustré par la Figure 25 qui compare les résultats de compression d'un hydrogel composé à 10 % de polymère et 90 % d'eau, à ceux d'un réseau de polymères à brosse contenant 8% de chaînes principales et 92% de chaînes latérales.

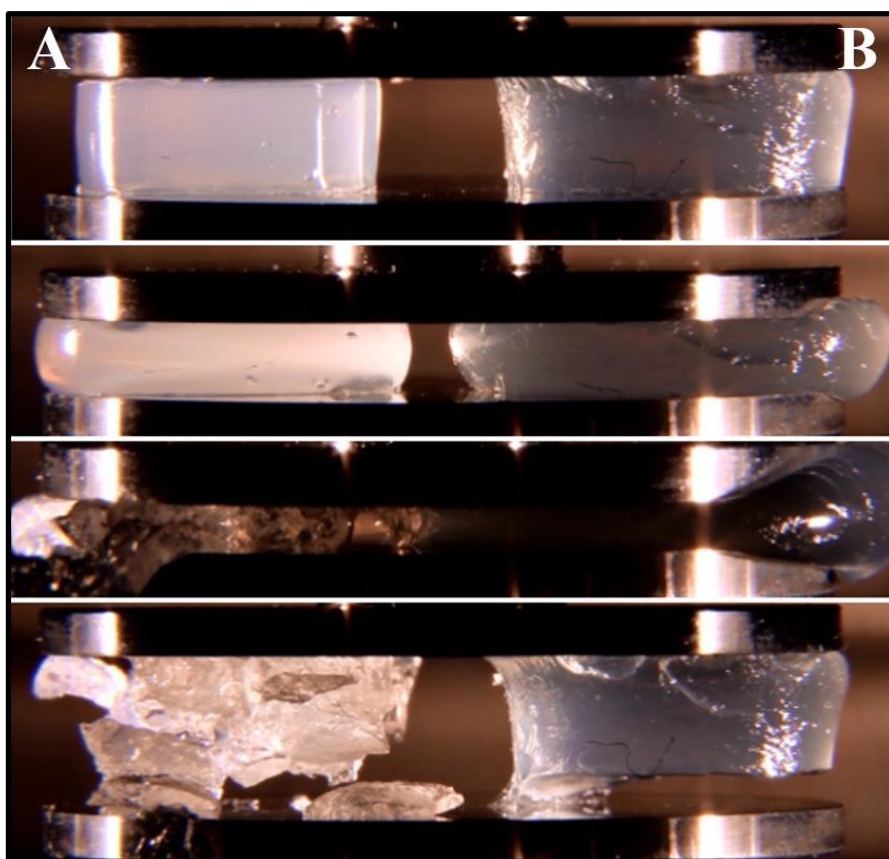


Figure 25 : Comparaison d'expériences de compression réalisées sur un hydrogel ($E=2,4$ kPa) (A) et un réseau de polymères à brosse ($E=2,1$ kPa) (B) [25]

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et méthodes

Dans le cadre du travail actuel, deux techniques de caractérisations ont été sélectionnées pour l'analyse des matériaux obtenus par auto-assemblage de copolymères, comme les copolymères à brosse, dont les dimensions des domaines varient du nanomètre au micromètre [83] [84]. La première technique, la microscopie à force atomique, est utilisée pour caractériser la taille et la géométrie de micro-domaines situés en surface [84]. L'analyse par diffusion des rayons X a ensuite été choisie, en raison de sa polyvalence, pour l'étude de copolymères à blocs aussi bien en solution qu'à l'état solide [85] [86]. Mais également pour la possibilité d'étudier l'évolution des dimensions structurales lors de déformation *in-situ*.

Ce chapitre se compose de deux parties distinctes, avec une présentation des techniques d'analyses et une description des matériaux utilisés. Dans la première partie, les techniques analytiques seront décrites à travers l'énoncé des principes fondamentaux puis des dispositifs utilisés. La deuxième partie comprend une section descriptive des matériaux utilisés (composition moléculaire et propriétés mécaniques), suivie d'une section qui porte sur les analyses préliminaires qui ont permis de mettre en place les dispositifs analytiques.

II.1 Techniques d'analyse

II.1.1 Microscopie à Force Atomique

a) Principe

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique d'imagerie purement mécanique permettant la formation d'image topographique de la surface d'un échantillon. Ceci est rendu possible à partir d'interactions entre une pointe en silicium fixée à l'extrémité d'un micro levier et les molécules en surface. Une céramique piézo-électrique permet le balayage (x, y, z) de la pointe à la surface de l'échantillon. Au cours de ce balayage, le levier se déforme sous l'effet des interactions pointe-surface (répulsion de surface, forces d'attraction de Van der Waals, interactions coulombiennes, etc.) [87]. Le faisceau d'une diode laser permet de détecter la déflexion de la pointe. Ce signal lumineux est recueilli par un photodétecteur. Lors du balayage (x, y) de la surface, une boucle de rétroaction permet de maintenir constante l'amplitude d'oscillation. L'image topographique est ainsi fournie par le déplacement selon z de la céramique piézo-électrique (Figure 26).

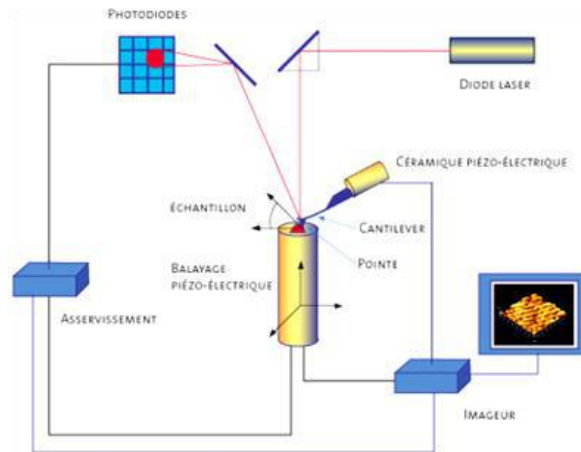


Figure 26 : Schéma du principe de l'AFM

L'analyse par AFM peut être réalisée selon trois modes : le mode contact, non contact et un mode intermittent dit mode « tapping ». Le choix du mode dépend principalement de la nature de la surface à analyser. Dans le cas de matériaux souples et fragiles comme peuvent l'être les films organiques ou les polymères, le mode « tapping » sera privilégié.

Dans le mode « tapping », il s'agit de faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. L'appareil mesure cette différence d'amplitude, ce qui permet d'obtenir la topographie de surface.

b) Étude expérimentale par microscopie à force atomique

- Préparation des échantillons :

Des films de copolymères ont été réalisés en utilisant la technique de « spin coating », afin d'obtenir des surfaces uniformes. Pour ce faire, des solutions ont été préparées avec 10 mg copolymère pour 1 ml de toluène (solvant commun au PMMA et au PDMS), puis les films ont été réalisés par « spin coating » sur un substrat (wafer de silicium) avec l'appareillage « PWM32-PS-R790 » de « Headway Research ».

L'obtention d'un film homogène étant indispensable, les conditions de dépôt ont été définies comme 3000 tr/min durant 30 secondes avec une rampe de 1000 tr/sec².

- Mesures AFM :

Les images ont été réalisées à l'aide d'un appareillage composé d'un AFM « MultiMode AFM-2 » et d'un contrôleur « NanoScope® IIIa » permettant de traiter le signal. Les pointes

utilisées présentent une fréquence de résonance $f_0 = 190 \text{ kHz}$ et une constante de raideur de 48 N/m .

II.1.2 Diffusion des rayons X

a) Principe de la diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X est une technique analytique non destructive permettant l'étude structurale de matière. Elle se base sur la mesure de l'intensité diffusée lors de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et les électrons qui composent la matière. Les longueurs d'onde (λ) des rayons X, étant comprises entre 0,01 et 10 nm, permettent l'observation de structure du même ordre de grandeur.

Dans le cadre des interactions rayons X-matière, deux phénomènes entrent en jeu : la diffusion et l'absorption. Deux types de diffusions existent, la diffusion dite inélastique avec perte d'énergie (diffusion de Compton [88]) et la diffusion dite élastique avec conservation d'énergie (diffusion de Thomson [89]). L'étude structurale sera permise par cette dernière.

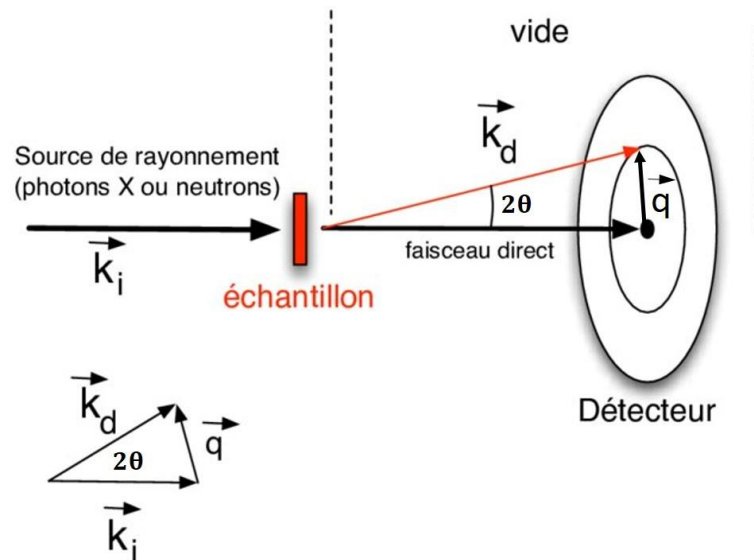


Figure 27 : Principe d'une expérience de diffusion des rayons X

Lorsqu'un rayonnement de vecteur d'onde \vec{k}_i rencontre un échantillon, une partie de son flux est diffusé dans la direction \vec{k}_d . Ainsi, une expérience de diffusion consiste à mesurer le flux de photons diffusés en fonction de la direction de diffusion. Ce processus peut être schématisé tel que le montre la Figure 27. La norme du vecteur \vec{q} ($\vec{k}_d - \vec{k}_i$) est définie par l'équation (5).

$$|q| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (5)$$

b) Base d'analyse des données SAXS

Dans le cas d'analyse par diffusion des rayons X avec un angle de diffusion θ faible et en appliquant la loi de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$ où n correspond à l'ordre de diffusion, l'accession aux dimensions structurales est obtenue d'après l'équation (6) :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (6)$$

Les mesures SAXS visent à déterminer les profils de densité électronique afin de définir l'orientation et les distances au sein des domaines composant la matière. Ainsi l'intensité mesurée en fonction de l'angle est fonction à la fois de la morphologie des domaines, au travers du facteur de forme, mais aussi de leur arrangement dans l'espace avec le facteur de structure. Celle-ci est définie par l'équation (7), avec $I(q)$ correspondant à l'intensité diffusée, $P(q)$ au facteur de forme et $S(q)$ au facteur de structure :

$$I(q) \sim P(q)S(q) \quad (7)$$

Pour un système dilué, avec des domaines isolées, il n'y aura pas d'interaction interdomaines et le facteur de structure ($S(q)$) sera donc égal à 1.

- Facteur de forme :

Afin de définir le facteur de forme, deux types d'arrangement sont pris en compte : l'arrangement d'un ensemble de domaines polydispersées et celui du domaine centrosymétrique isolée.

- Dans le cas d'un arrangement d'un ensemble de domaines polydispersées, une méthodologie renseignant sur la taille et la forme des domaines a été proposée par Guinier et Porod. D'après Guinier [90], lorsque les vecteurs de diffusion sont faibles, l'intensité de diffusion peut être décrite par l'équation (8), où R_g correspond au rayon de giration du domaine et I_0 l'intensité relative au faisceau incident :

$$I(q) = I_0 e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad (8)$$

Le rayon de giration permet d'accéder de manière complexe à la géométrie du domaine, il est défini comme étant la moyenne quadratique des distances au centre de masse de l'objet.

Pour des vecteurs de diffusion plus important, la décroissance d'intensité suit la loi de Porod (q^{-4}) [91]. La forme générale des domaines est décrite selon l'équation (9), où S et V correspondent à la surface et au volume :

$$I(q) \sim \frac{2\pi S}{q^4 V} \quad (9)$$

Ces deux domaines de Guinier et Porod sont mis en évidence sur la Figure 28.

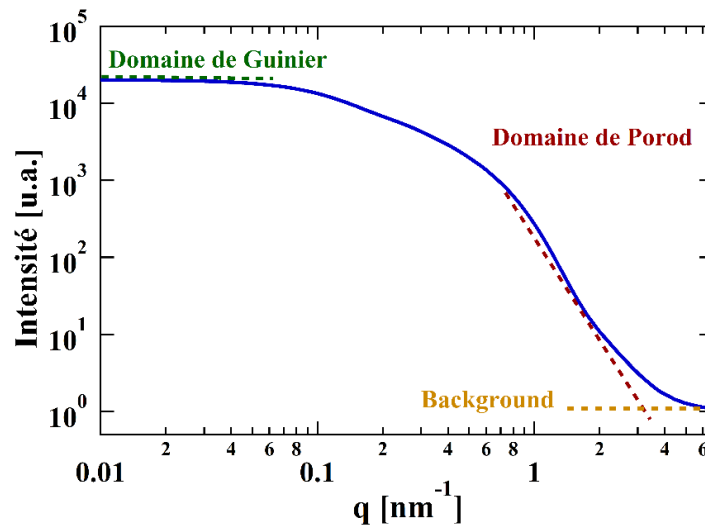


Figure 28 : Courbe SAXS simulée de cylindres polydispersés

- Concernant le cas du domaine centro-symétrique, le facteur de forme est défini directement par l'équation (10), où ρr_1 et ρr_2 correspondent aux densités électroniques aux positions r_1 et r_2 , et $r = |r_2 - r_1|$:

$$P(q) = \int_V \int_V \rho r_1 \rho r_2 \frac{\sin(qr)}{qr} dV_1 dV_2 \quad (10)$$

Si l'on prend l'exemple d'un domaine sphérique, le facteur de forme peut alors s'exprimer selon l'équation (11), où R correspond au rayon de la sphère :

$$P(q) = 3 \frac{[\sin(qr) - qr \cos(qr)]}{(qr)^3} \quad (11)$$

Si l'on applique ce facteur de forme à un ensemble de domaines sphériques polydispersés, il faut incorporer à cette équation une distribution Gaussienne définie pour tous rayons par l'équation (12), où R_0 est la moyenne de la distribution et σ l'écart type :

$$D(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (12)$$

Les cas de sphères homogènes et polydispersés sont illustrés sur la Figure 29 : Simulation du facteur de forme de sphères monodispersées (en rouge) et polydispersées (en vert). L'augmentation de la polydispersité des objets (ici des sphères) entraîne une diminution de l'amplitude d'oscillation rendant l'analyse des courbes d'intensité plus complexe. Dans le cas de domaines sphériques, le rayon de la sphère (R) peut être identifié par la position du premier minimum local, noté q_0 sur la Figure 29, et calculé suivant : $R = 4,493/q_0$.

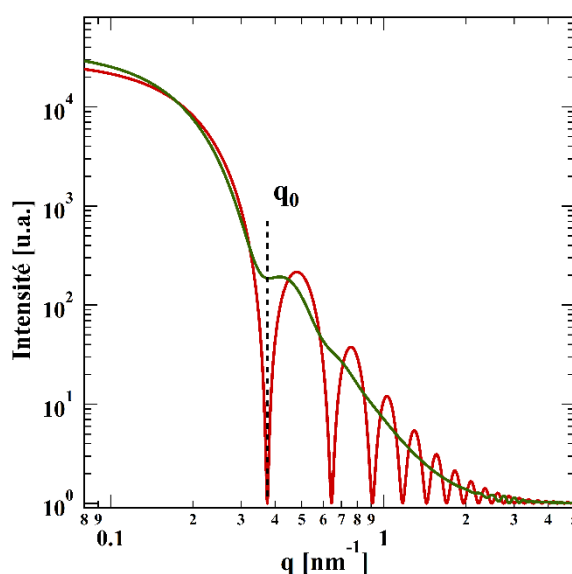


Figure 29 : Simulation du facteur de forme de sphères monodispersées (en rouge) et polydispersées (en vert)

- Facteur de structure :

Lorsque la distance entre deux domaines devient trop faible, il n'est plus possible de considérer le système comme isolé (ou dilué). Il est alors indispensable d'introduire un facteur lié aux interactions interdomaines, le facteur de structure $S(q)$. Deux cas extrêmes peuvent illustrer l'organisation des domaines au sein d'un système dense : l'organisation limitée à de courtes distances et l'organisation à longue distance. La Figure 30 est un exemple de facteur de

structure obtenu dans le cas de domaines sphériques « rigides » organisées à courtes distances [92] [93]. Ce facteur de structure est obtenu à partir de l'équation (13) définie à partir du modèle développé par Kinning et Thomas [94].

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\eta G(A)/A} \quad (13)$$

Dans cette équation, $A = 2Rq$, η est la fraction volume des sphères et $G(A)$ se définit comme suit :

$$G(A) = \frac{(\sin A - A \cos A)\alpha}{A^2} + \frac{(2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2)\beta}{A^3} + \frac{(-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6])\gamma}{A^5}$$

Avec les paramètres α , β et γ constants définis par les expressions suivantes :

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4$$

$$\gamma = \eta(1 + \eta/2)^2 / (2(1 - \eta)^4)$$

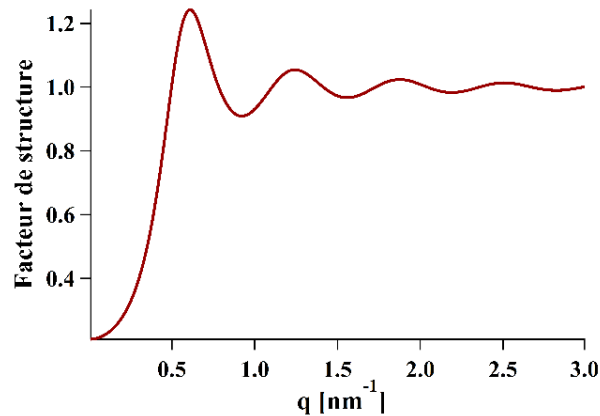


Figure 30 : Facteur de structure d'un ensemble de sphères organisées à courte distance

c) Étude des structures orientées par SAXS

La technique d'analyse SAXS repose sur la diffusion des rayons X à travers la matière, l'intensité distribuée radialement est influencée par l'orientation de la structure. Dans le cas d'un matériau isotrope, l'intensité diffusée ne dépend pas de la direction, c'est à dire qu'elle est invariable pour tous vecteurs q ayant le même module. Les données SAXS en deux dimensions

peuvent alors être intégrées en une dimension (courbe d'intensité) sur 360°. Un exemple de ce type d'intégration est présenté sur la Figure 31.

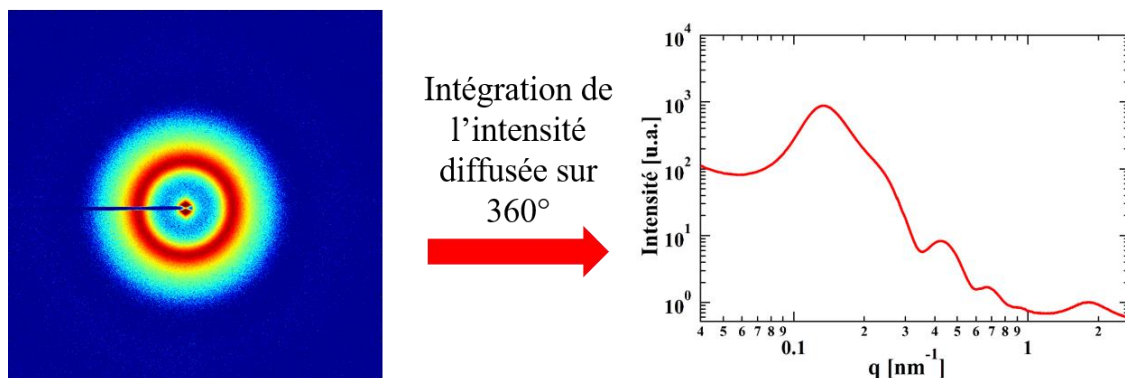


Figure 31 : Intégration de l'intensité diffusée sur 360° d'un matériau isotrope

Pour un matériau anisotrope, l'intégration radiale sur 360° ne permet d'obtenir qu'une information partielle sur la structure. Dans ce cas, l'intégration doit être effectuée sur un domaine angulaire restreint et pertinent. La Figure 32 présente ainsi les courbes d'intensités obtenues lors de l'analyse SAXS d'un matériau orienté.

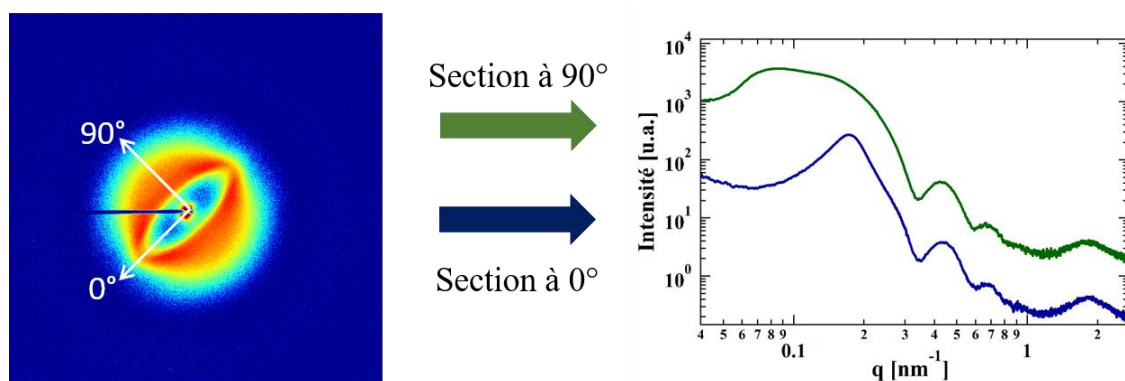


Figure 32 : Sections de l'intensité diffusée à 0° (courbe bleue) et 90° (courbe verte) d'un matériau anisotrope

d) Dispositif expérimental

Les rayons X peuvent être obtenus selon deux principes :

- Par transition électronique entre couches de valences.
- Par accélération de particules chargées.

La source de rayonnement X, la plus accessible et la plus ancienne, est la production dans des tubes à rayon X, également appelés tubes de Coolidge, visible sur la Figure 33. Cette source repose sur le principe suivant : des électrons émis par une cathode, généralement un filament en tungstène, sont accélérés par une différence de potentiel importante en direction d'une anode

métallique [95]. Lors du contact des électrons avec l'anode, deux phénomènes participent à la création de rayons X. Le premier consiste à créer un rayonnement continu lors du freinage des électrons au contact des atomes de l'anode. Le second sur l'émission de rayon X lors du passage de l'état excité à l'état fondamental des atomes de l'anode (état excité atteint grâce à l'énergie transmise aux atomes lors de l'impact avec les électrons accélérés provenant de la cathode).

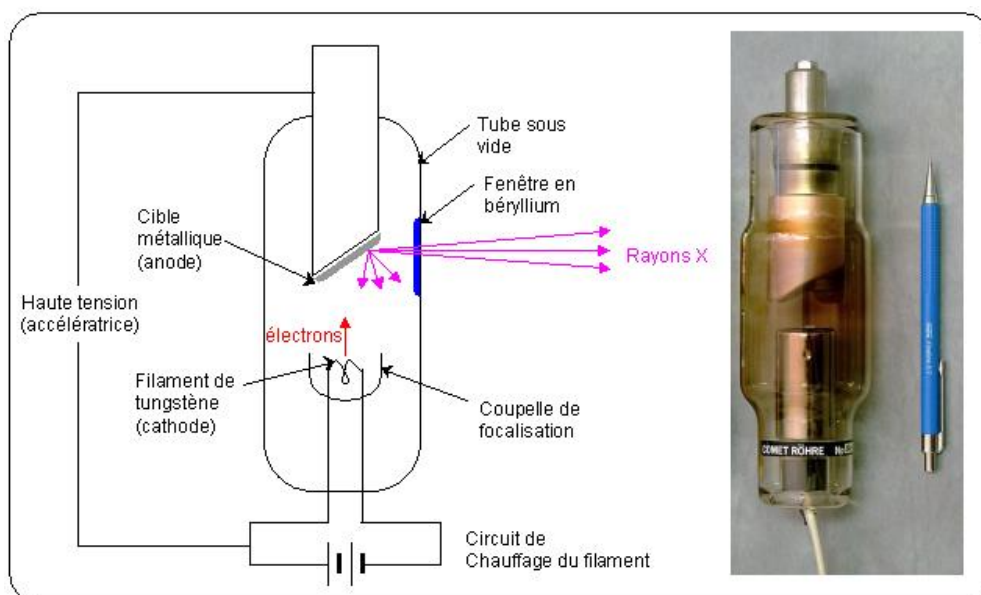


Figure 33 : Photographie et représentation schématique d'un tube de Coolidge

Cette source est facilement accessible et disponible dans de nombreux laboratoires, néanmoins, elle présente un très faible taux de rendement. En effet, uniquement 1 % de l'énergie cinétique perdue par les électrons est rayonnée sous la forme de rayonnement X, le reste est dissipé en énergie thermique. Ce dispositif présente un rendement faible qui peut être chiffré sous l'unité de Brillance, exprimé en photons/s/mm²/mrad²/0,1%BW où BW « BandWidth » correspond à la largeur de raie. Les analyses SAXS avec ce type de source nécessitent ainsi un temps important d'exposition afin d'obtenir une résolution suffisante (rapport signal/bruit). Ce temps d'exposition dépend de la source mais également de la nature de l'échantillon.

La seconde possibilité pour obtenir des rayons X est le rayonnement synchrotron qui présente une brillance bien plus importante. Une source de rayonnement synchrotron est cent milliards de fois plus lumineuse qu'une source de rayons X utilisée à l'hôpital par exemple.

Le rayonnement synchrotron, observé pour la première fois en 1947, est obtenu lorsque des particules chargées sont accélérées de manière radiale à des vitesses proches de la vitesse de la lumière. En effet d'après les équations de Maxwell, toute particule se déplaçant de façon non uniforme (ici sur une trajectoire circulaire) émet un rayonnement électromagnétique. Le

principe de rayonnement synchrotron est identique pour de nombreuses installations, la suite de sa description se focalisera sur l'installation du synchrotron Européen (ESRF) où les analyses SAXS ont été réalisées, Figure 34.

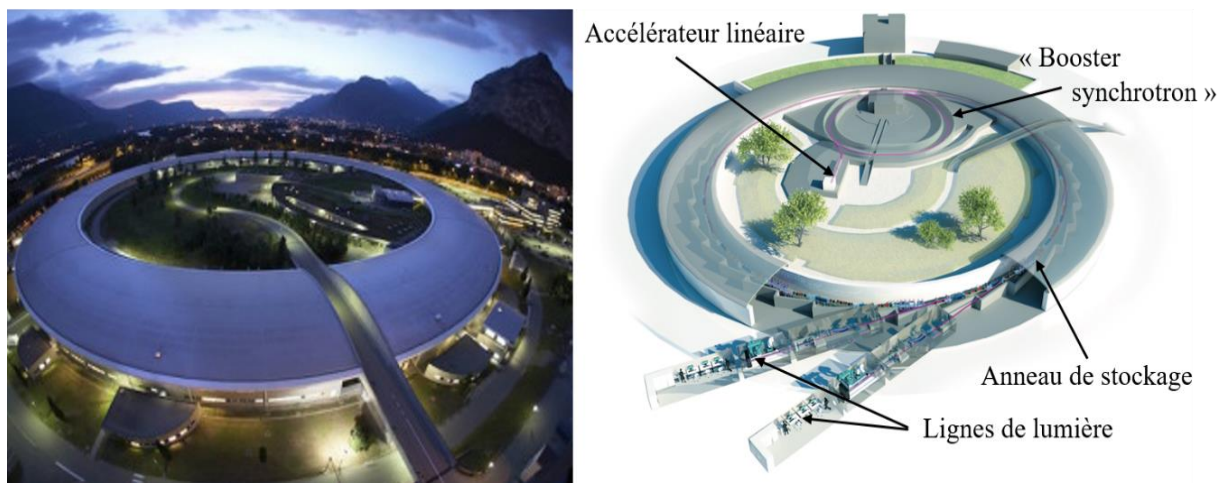


Figure 34 : Photographie et schéma du synchrotron européen (ESRF)

Les électrons sont émis au départ d'un accélérateur linéaire (« linac ») puis accélérés progressivement jusqu'à une vitesse proche de la vitesse de la lumière par un champ magnétique. Les électrons passent ensuite dans un anneau de 300 mètres de circonférence (« booster synchrotron ») afin d'acquérir d'avantage d'énergie. Ils atteignent leur énergie finale, 6 milliards d'électronvolts, après plusieurs milliers de tour et 50 millisecondes. Ils sont alors orientés vers l'anneau de stockage. Une fois dans cet anneau, de 844 mètres de circonférence, où le vide est extrême (≈ 10 mbar), les électrons passent dans différents types d'aimants (aimants de courbure, de focalisation et onduleurs) et subissent des accélérations. L'énergie est alors perdue sous la forme de rayonnement électromagnétique dite « lumière synchrotron » [96].

Cette « lumière » est finalement dirigée dans des lignes de lumière où se déroulent les expériences. Il en existe deux types selon la méthode d'obtention du faisceau : les lignes BM « Bending Magnet » où le faisceau est obtenu par déviation à l'aide d'un aimant de courbure et les lignes ID où le faisceau est obtenu par un oscillateur. La technique de déviation par un oscillateur permet l'obtention d'un faisceau d'une brillance bien plus grande que les aimants de courbure.

Dans le travail actuel, les expériences SAXS ont été réalisées exclusivement sur les lignes BM26B et ID02 à l'ESRF. Ces deux lignes présentent l'avantage d'être particulièrement versatiles, avec la possibilité de réaliser à la fois des analyses SAXS et WAXS avec la présence

de détecteurs SAXS mobiles. De nombreux appareillages peuvent être apportés sur ces deux lignes tels que des modules de calorimétrie différentielle à balayage, de traction ou encore de rhéométrie.

- **Ligne de lumière ID02 :**

Cette ligne de haute brillance est nommée « Time-Resolved Ultra Small-Angle X-Ray Scattering » en raison de la possibilité d'étude de systèmes transitoires avec des temps d'acquisition pouvant être inférieur à la milliseconde [97] [98]. L'originalité de cette ligne est également la combinaison d'appareillages permettant d'effectuer des analyses aussi bien en SAXS, WAXS et USAXS, dont les domaines sont spécifiés sur la Figure 35.

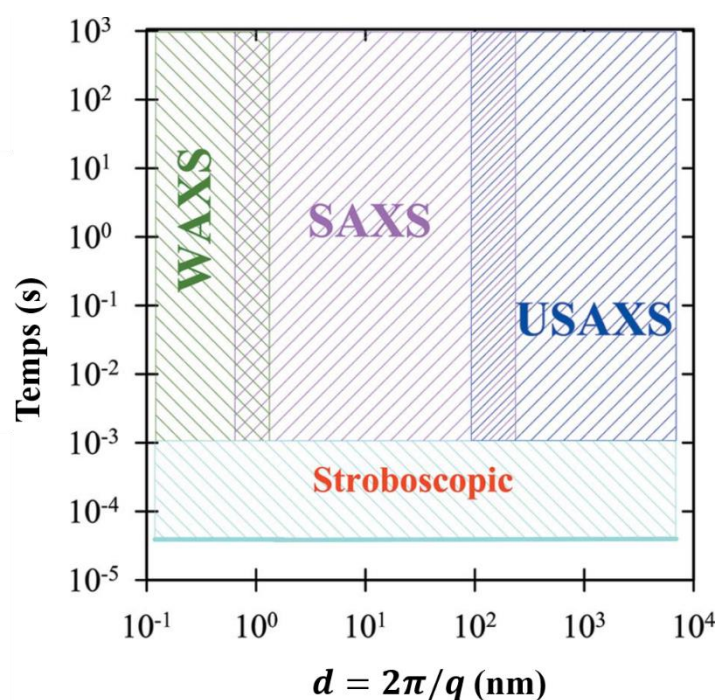


Figure 35 : Domaines d'application USAXS, SAXS et WAXS d'après T. Narayanan [98]

L'analyse SAXS et USAXS, permettant d'étudier des dimensions du nanomètre au micromètre, est rendue possible par l'un des éléments principaux de cette ligne, un tube de 34 m de long sous vide, représenté sur la Figure 36. Ce tube renferme un rail sur lequel divers détecteurs peuvent se mouvoir, permettant de faire évoluer la distance échantillon-détecteur (S-D) de 0,8 m à 31 m.

Cette ligne de lumière est optimisée pour des expériences avec un faisceau de longueur d'onde (λ) d'environ 1 Å, et donc d'une énergie de 12,4 keV. Il est néanmoins possible de faire varier celle-ci de 0,73 Å à 1,6 Å.

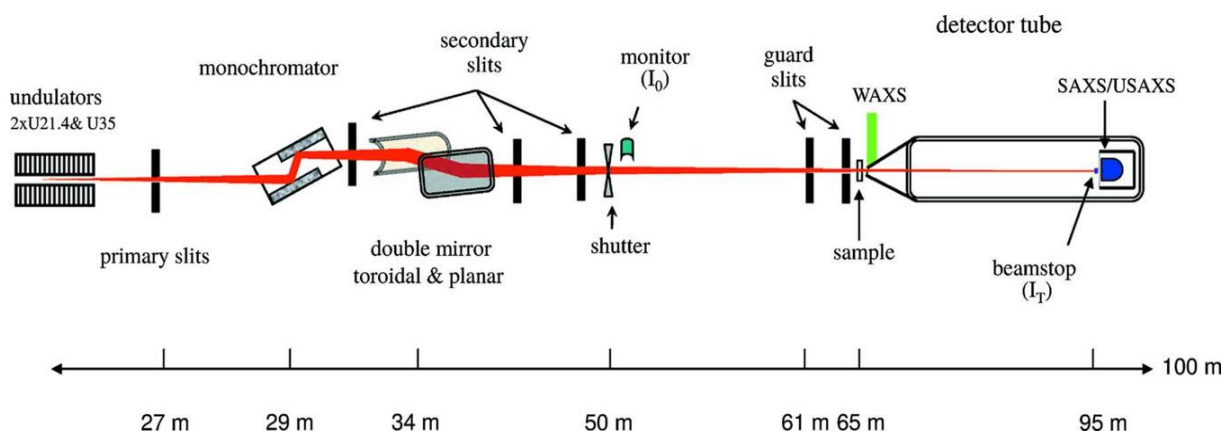


Figure 36 : Représentation schématique de la ligne ID02 [98]

Lors des diverses expérimentations menées sur la ligne ID02 les mêmes paramètres techniques ont été utilisés avec un faisceau de rayon X incident monochromatique d'énergie de 12,46 keV d'une taille de $100 \times 200 \mu\text{m}^2$. Le flux de photons a été estimé à $9 \cdot 10^{11}$ ph/s, ce qui a permis de réaliser des mesures pour des temps d'exposition inférieurs à 100 ms. L'ensemble des résultats a été obtenu pour des valeurs de q variant de $7,5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ à 5 nm^{-1} , le détecteur ayant enregistré les intensités SAXS et USAXS à des distances de l'échantillon de 1 m et 10 m. Le détecteur utilisé est un détecteur de rayon X Rayonix MX-170HS présentant une surface effective de $170 \times 170 \text{ mm}^2$ pour une résolution de 3840×3840 pixels. L'optimisation du signal a été réalisée en effectuant la moyenne du signal reçu sur 2×2 pixels du détecteur, rendant la taille effective d'un pixel à $89 \mu\text{m}$ dans les deux sens.

Enfin, des équipements particuliers ont été utilisés en fonction du type d'analyse réalisée, analyses statiques à l'état solide et liquide, où bien des analyses dynamiques (sous contrainte mécanique) :

- Analyses SAXS statiques d'échantillons à l'état solide :

Des plaques métalliques comportant 20 trous ont été utilisées pour ce type d'analyse. Les mesures ont été effectuées consécutivement avec une distance (S-D) de 1 m puis de 10 m, en prenant soin à ce que le faisceau de rayon X passe au centre du trou pour ne pas obtenir de diffusion liée à la plaque métallique.

- Analyses SAXS statiques d'échantillon en solution :

Pour ces analyses, les échantillons ont été placés dans des cellules en aluminium, étanches aux liquides, dans lesquelles le solvant est ajouté par un orifice ensuite scellé. Le faisceau de rayon X passe alors au travers de fenêtres en mica placées aux extrémités des cellules.

- Analyses SAXS dynamiques *in-situ* : déformation uniaxiale

Les échantillons sous la forme « d'haltère » sont placés dans un module de traction uniaxiale comme le montre la Figure 37A, en prenant soin de serrer correctement les mors afin de ne pas induire de déformation résiduelle et d'éviter le fluage. Ce module permet une déformation uniaxiale de l'échantillon à force constante. Pour chaque taux de déformation, l'échantillon a été analysé à une distance échantillon-détecteur de 1 m puis de 10 m.

Le module de traction est monté avec un angle de 45° (Figure 37B) afin que le « Beamstop » (obstacle physique au faisceau incident direct) ne masque pas l'information dans la direction perpendiculaire à la direction d'étirage.

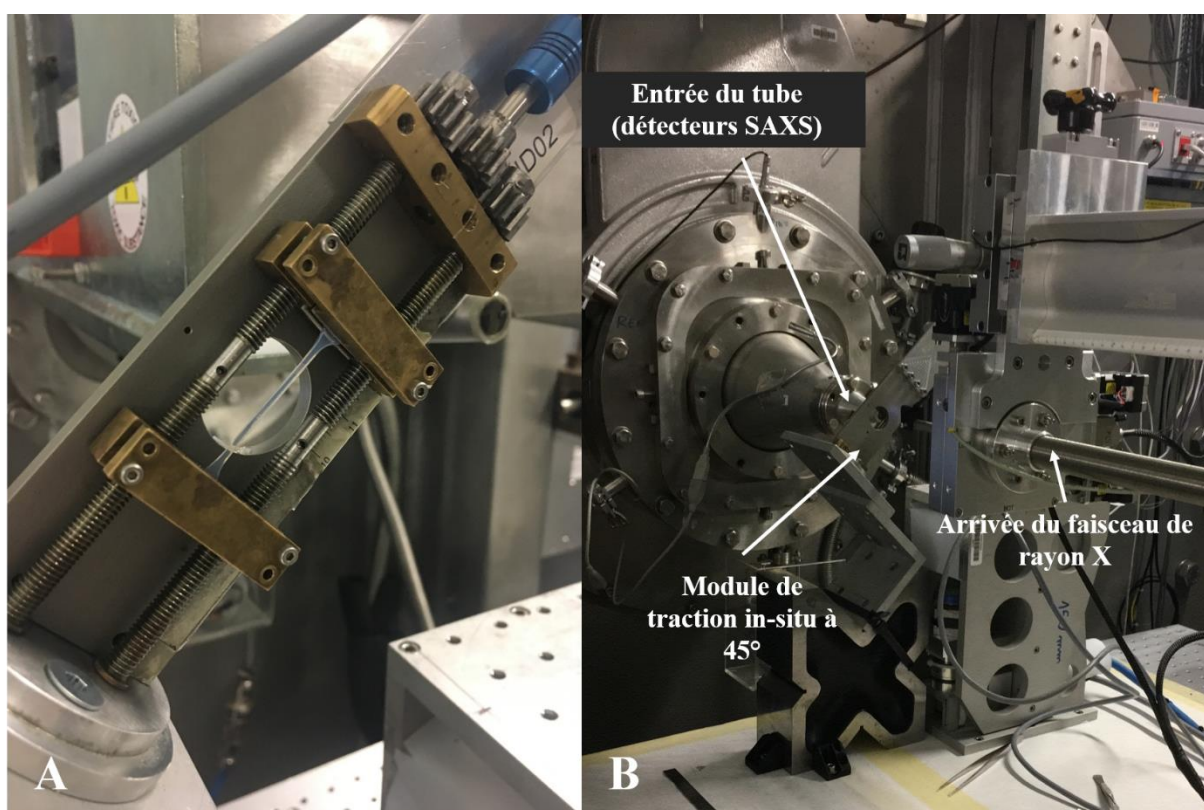


Figure 37 : Vues d'un module de traction contenant un échantillon (A) et placé in-situ (B)

Pour chaque analyse, le positionnement des dispositifs a été réalisé en vue de diminuer au maximum la distance entre l'échantillon et l'entrée du tube dans lequel est placé le détecteur, afin de réduire la diffusion dans l'air. Chaque situation (position du détecteur et équipement) a nécessité la mesure du bruit de fond (background : dispositif sans échantillon) et d'un agent de calibrage.

Les données en deux dimensions obtenues sur cette ligne ont été intégrées à 360° ou par section radiale en utilisant les données de calibration sur la plateforme « SAXSutilities »

utilisant l'environnement Matlab [99]. Cette plateforme permet également la soustraction du fond et la recombinaison des courbes d'intensité réalisées à 1 m et à 10 m.

- **Ligne de lumière BM26B :**

De façon générale, la ligne BM26B permet d'effectuer les expériences citées dans la partie précédente sur la ligne ID02. Néanmoins, la résolution est plus faible en raison de l'utilisation d'aimants de courbure (BM) pour l'obtention du faisceau, tandis que des oscillateurs sont utilisés sur la ligne ID02. Une seconde contrainte réside dans le fait que sur cette ligne le déplacement du détecteur doit être réalisé manuellement et non plus automatiquement sur un rail.

Le détecteur SAXS peut être placé à une distance minimum de 1,3 m et un maximum de 7 m, ce qui permet d'observer des dimensions maximales de 500 nm dans l'espace réel. Le détecteur utilisé lors des expériences est un Pilatus 1M d'une surface de 169 x 179 mm² avec des pixels de 172 x 172 μm². La longueur d'onde du faisceau est de 1,54 Å.

Sur cette ligne des analyses SAXS ont été effectuées à partir d'échantillons en positions statiques et d'échantillons subissant des déformations uniaxiales avec contrôle de la température (refroidissement sous flux d'azote). Ces déformations ont été réalisées in-situ avec le module « Linkam Tensile stage 350 » visible sur la Figure 38.



Figure 38 : Vue du module « Linkam Tensile stage 350 » aligné sur le faisceau

Dans le cadre de l'analyse SAXS de matériaux ultrasouples, la ligne ID02 a présenté un appareillage idéal. Néanmoins, cette ligne étant plus demandée par les utilisateurs du synchrotron Européen, certaines analyses n'ont pu être réalisées que sur la ligne BM26B. Les résultats présentés dans cette thèse sont issus préférentiellement des expériences USAXS-SAXS de la ligne ID02.

Le traitement des courbes d'intensité USAXS-SAXS a été réalisé sur le logiciel d'analyse de données scientifiques Igor Pro de WaveMetrics. Le fit des courbes (ajustement des courbes par un modèle mathématique) a été effectué à l'aide du progiciel de réduction d'analyse de données SANS et USANS fourni par NIST pour l'environnement Igor Pro [93].

II.2 Matériaux : copolymères à brosse de type ABA

Les matériaux caractérisés dans ce travail de thèse sont obtenus par auto-assemblage de copolymères à blocs de type ABA synthétisés par l'équipe du Professeur Sergei Sheiko à l'université de Caroline du Nord à Chapel Hill [100]. Il s'agit de copolymères présentant un bloc central B, composé d'une brosse dense de polydiméthylsiloxane (PDMS), entouré de chaînes linéaires (blocs A). Cette brosse est plus précisément composée d'une chaîne principale de polyméthacrylate ramifiée par des chaînes linéaires de PDMS. De nombreux paramètres peuvent être modifiés dans ce type de structure représentée schématiquement sur la Figure 39 : la nature chimique du bloc A, les degrés de polymérisation des blocs A (n_A), du bloc B (n_{BB}), des chaînes latérales de PDMS (n_{sc}) et enfin la densité de greffage des chaînes latérales (n_g).

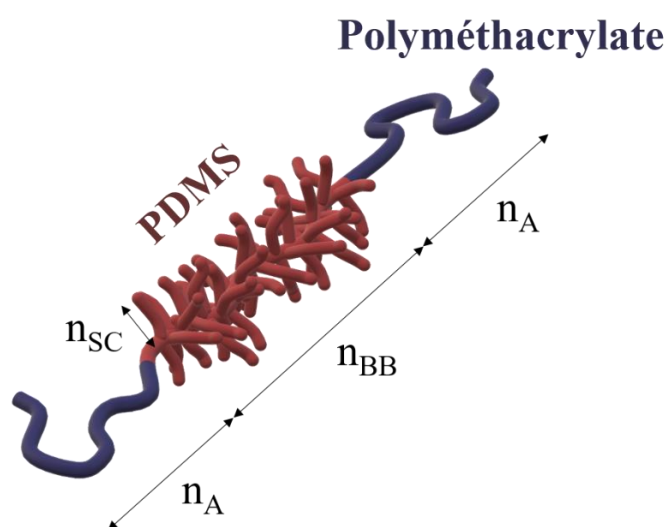


Figure 39 : Représentation schématique des copolymères à blocs étudiés

II.2.1 Description des échantillons

Cette partie sur la description des échantillons se décompose en deux sous parties, la première étant consacrée aux détails de la composition chimique de chaque échantillon, la seconde énonçant leurs propriétés mécaniques. La technique d'obtention de ces copolymères ne sera que peu détaillée ici, le travail ayant été principalement réalisé sur l'étude des structures auto-assemblées et non sur les copolymères isolés.

a) Composition chimique

Les copolymères à blocs ont été préparés par polymérisation séquentielle. La première étape consiste à polymériser la brosse de PDMS, bloc central B, à partir d'un macromonomère de PDMS d'origine commerciale (MCR-M11 ou MCR-M17). Cette polymérisation par la technique de polymérisation par transfert d'atomes (ATRP) a suivi le schéma de synthèse par greffage de type « grafting through » rappelé sur la Figure 40 [40].

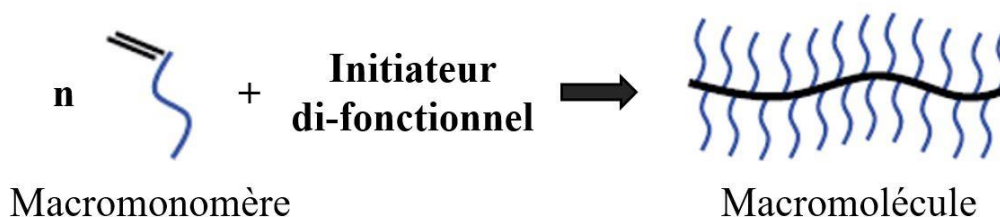


Figure 40 : Voie de synthèse « grafting through »

Cette technique ATRP permet l'obtention de polymères de grandes masses moléculaires avec de faibles indices de polydispersité et pas de réactions secondaires. Le degré de polymérisation de la brosse (n_{BB}) est alors dépendant du temps de réaction et déterminé par RMN.

Ce degré de polymérisation peut également être estimé par une méthode originale combinant la technique de Langmuir Blodgett et l'AFM [101]. Celle-ci consiste à déposer une monocouche de brosses de PDMS sur un substrat en Mica (par la technique de Langmuir Blodgett) puis à visualiser ces macromolécules par AFM. Les n_{BB} ont été déterminés d'après la formule : $n_{BB} = L_n/l_0$ où $l_0 = 0,25 \text{ nm}$, longueur d'une unité monomère et L_n est la longueur de contour moyenne mesurée sur 300 molécules. L'équipe du Professeur S. Sheiko a ainsi pu comparer les valeurs de n_{BB} obtenues par RMN et AFM. Dans le cas des brosses présentant des chaînes latérales de dimension $n_{sc} = 14$, les analyses par RMN et AFM procurent des valeurs de n_{BB} de même ordre de grandeur, Figure 41. Néanmoins les valeurs issues de l'analyse des images AFM apparaissent systématiquement comme étant plus faibles

que celles obtenues par RMN. Cette différence peut être expliquée par l'utilisation d'une valeur de $l_0 = 0,25 \text{ nm}$ théorique surestimée dans le cas d'une structure contrainte par une forte densité de ramification. En raison des incertitudes sur la détermination des n_{BB} par la microscopie à force atomique, les valeurs utilisées dans la suite de ce travail seront issues des analyses par RMN.

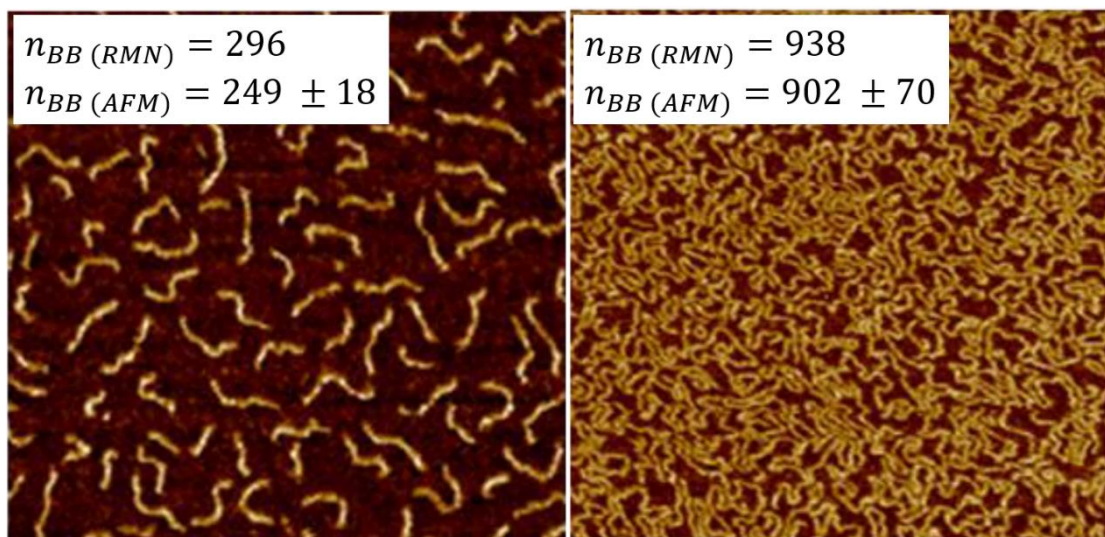


Figure 41 : Images AFM en topographies de brosses de PDMS déposées par la technique de Langmuir Blodgett sur des substrats en Mica

Suivant le même principe que pour les brosses de PDMS, les chaînes linéaires (blocs A) ont été polymérisées sur les extrémités des brosses de PDMS (macroinitiateur). Leur degré de polymérisation a également été dépendant du temps de réaction et déterminé par RMN. Un exemple de spectre RMN ^1H de copolymères PMMA-PDMS-PMMA, est montré sur la Figure 42. A partir de ces données RMN, le degré de polymérisation n_A est calculé d'après l'équation (14). Le coefficient 3 apparaissant dans cette équation correspond au nombre de protons a' par unité monomère de PMMA et le coefficient 4 correspond au nombre de protons b par chaîne latérale de PDMS. Enfin, le nombre n_{BB} est divisé par 2 car sur chaque brosse de PDMS sont branchés deux chaînes terminales de PMMA.

$$n_A = \frac{\text{Aire } (a'/3)}{\text{Aire } (b/4)} \cdot n_{BB}/2 \quad (14)$$

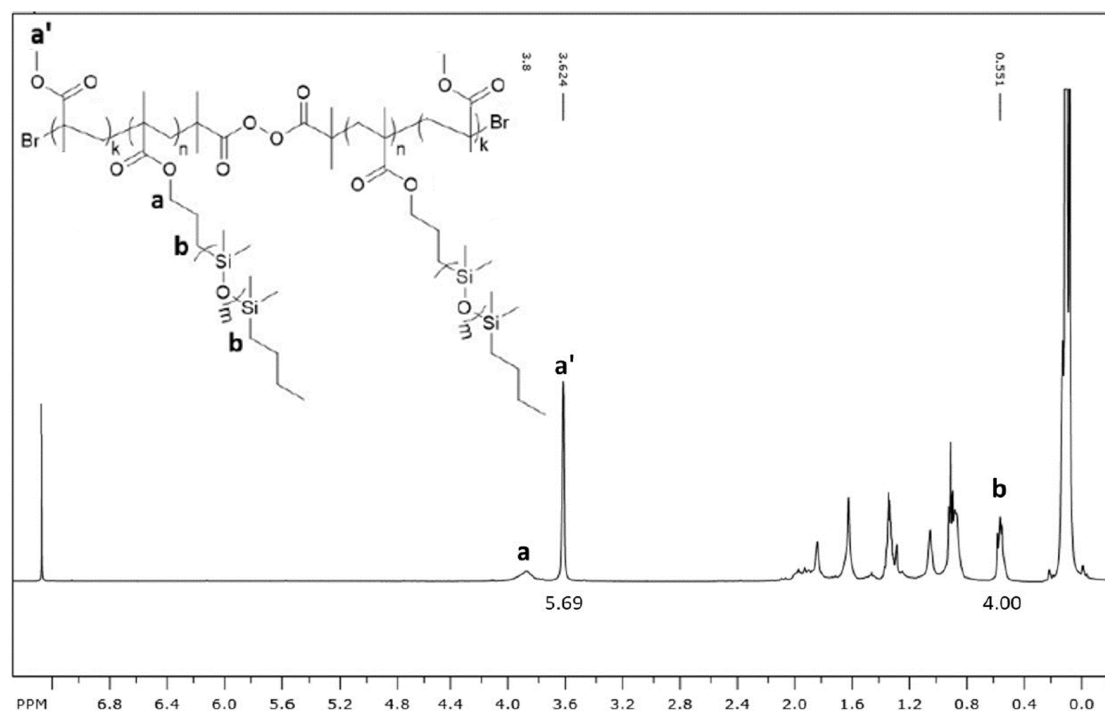


Figure 42 : RMN ^1H d'un copolymère PMMA-PDMS-PMMA dans le CDCl_3

Le détail des produits utilisés ainsi que des étapes de synthèses permettant d'obtenir ces copolymères à bloc est fourni en Annexe A.

Pour plus de clarté dans la lecture de ce travail, les systèmes étudiés ont été séparés en deux catégories. Tout d'abord les échantillons présentant des chaînes linéaires de PMMA (PMMA-PDMS-PMMA), avec de dimensions variables de n_A , de n_{BB} et de n_{SC} mais une densité de greffage constante ($n_g = 1$), et ensuite tous les échantillons qui peuvent être considérés comme mixtes, avec des chaînes linéaires de nature diverses, ou bien des mélanges de chaînes latérales de longueurs différentes. Les échantillons peuvent être identifiés par leur nomenclature de la forme y_x précédée d'une lettre. Le y correspond approximativement au degré de polymérisation de la brosse de PDMS, le x correspond à la longueur relative des chaînes terminales et la lettre à la nature de ces chaînes terminales. Par exemple, l'échantillon M300_1 est un échantillon avec une brosse de longueur $n_{BB} = 302$ et des chaînes terminales de faible dimension (n_A) composées d'unités de méthacrylate de méthyle (M).

- Copolymères PMMA-PDMS-PMMA :

Les systèmes auto-assemblés à base de copolymères PMMA-PDMS-PMMA ont été les systèmes les plus développés dans le cadre de la compréhension des mécanismes structuraux agissant sur les propriétés mécaniques de copolymères à brosse. La synthèse d'échantillons de cette catégorie a été réalisée en faisant varier chaque paramètre. L'ensemble de ces échantillons,

dont les résultats des analyses sont discutés dans les Chapitre III, sont détaillés dans les tableaux suivants :

- Tableau 1 pour les chaînes latérales courtes avec $n_{sc} = 14$
- Tableau 2 pour les chaînes latérales longues, $n_{sc} = 70$

Tableau 1 : Liste des échantillons PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=14$)

Échantillon	n_A	n_{BB}	φ_{PMMA}^1
M300_1	100	302	0,051
M300_2	166	302	0,082
M300_3	276	302	0,130
M300_4	369	302	0,166
M900_1	190	938	0,032
M900_2	325	938	0,053
M900_3	656	938	0,102
M900_4	1235	938	0,177
M900_I	292	937	0,048
M900_II	480	937	0,077
M900_III	840	937	0,127
M900_IV	1011	937	0,150
M900_V	1594	937	0,217
M1200_1	360	1065	0,052
M1200_2	480	1065	0,068
M1200_3	810	1065	0,110
M1200_4	930	1065	0,125
M600_3	677	602	0,155
M1500_3	867	1483	0,087
M1800_3	780	1765	0,067

¹Fraction volumique du bloc de PMMA déterminée à partir de la composition chimique.

$$\varphi_{PMMA} = \frac{2n_A v_A}{(2n_A v_A + n_{BB} v_{BB})}$$

Tableau 2 : Liste des échantillons PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=70$)

Échantillon	n_A	n_{BB}	φ_{PMMA}
100_1	105	112	0,030
100_2	131	112	0,037
100_3	185	112	0,052
300_1	156	296	0,017
300_2	285	296	0,031
300_3	507	296	0,054
300_4	754	296	0,078
450_1	288	450	0,021
450_2	604	450	0,042
450_3	772	450	0,054
450_4	894	450	0,062

- Copolymères mixtes :

Les premiers échantillons mixtes présentés dans le Tableau 3 sont des copolymères PMMA-PDMS-PMMA ne présentant plus de brosse synthétisée à partir d'un unique macromonomère (MCR-M11 ou MCR-M17) mais d'un mélange de ces deux monomères. Ainsi les degrés de polymérisation, n_{sc} , seront exprimés en moyenne en nombre d'unité PDMS par chaîne latérale.

Tableau 3 : Liste des échantillons PMMA-PDMS-PMMA (n_{sc} variable)

Échantillon	n_A	n_{BB}	n_{sc}	φ_{PMMA}
M11_M17 75/25	164	283	28	0,047
M11_M17 50/50	113	263	42	0,024
M11_M17 25/75	238	312	56	0,031

Des échantillons permettant d'observer l'influence de la structure chimique des chaînes linéaires composant les blocs A ont été synthétisés et sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Liste des échantillons X-PDMS-X ($n_{sc}=14$)

Échantillon	Blocs A	n_A	n_{BB}	φ_A
I300_3	PiPMA	169	283	0,135
T300_3	PtBMA	163	283	0,135

Enfin, des échantillons avec des blocs A composés de chaînes linéaires de polyméthacrylate de benzyle (PBzMA) ont été synthétisés avec des longueurs de blocs A et B variables ($n_{sc} = 14$) et sont présentés dans le Tableau 5. Ainsi, les résultats des analyses obtenus sur ces échantillons seront comparés à ceux des copolymères PMMA-PDMS-PMMA dans le Chapitre IV.

Tableau 5 : Liste des échantillons PBzMA-PDMS-PBzMA ($n_{sc}=14$)

Échantillon	n_A	n_{BB}	φ_{PBzMA}
B900_1	60	850	0,020
B900_2	270	850	0,084
B900_3	370	850	0,112
B900_4	500	850	0,145
B300_3	104	283	0,096
B300_4	330	320	0,230
B600_4	410	530	0,183

L'ensemble des copolymères présenté ici s'auto-assemble pour former des réseaux physiques. L'observation d'une séparation de phase est une façon permettant de confirmer la présence de ce type de réseau. Pour ce faire, l'analyse des échantillons par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée.

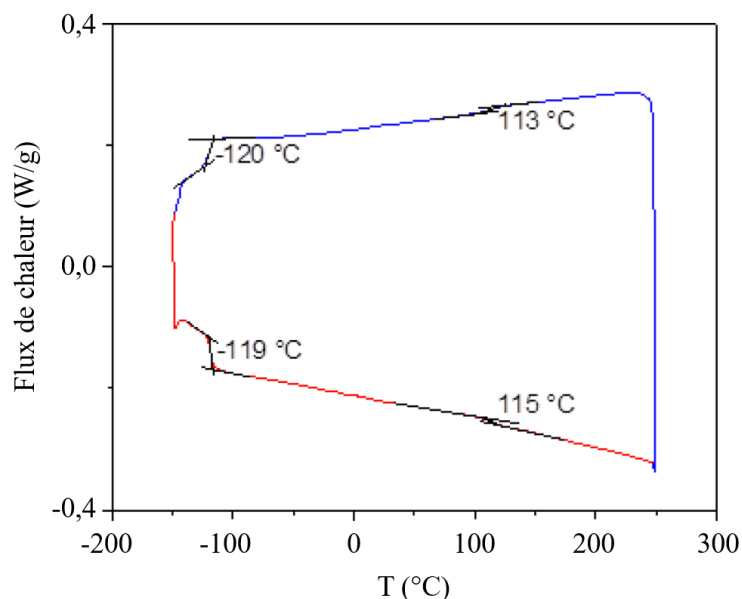


Figure 43 : Analyse par calorimétrie différentielle à balayage de l'échantillon M900_4

L'analyse par DSC de l'échantillon M900_4, Figure 43, réalisée avec une température de chauffage et de refroidissement de 10°C/min, présente deux températures de transition vitreuse. Ces températures de -119,5 et 114°C ont été calculées en faisant la moyenne des températures mesurées durant le chauffage et le refroidissement et correspondent respectivement aux blocs de PDMS et de PMMA.

L'observation de deux températures de transition vitreuse confirme la séparation de phase au sein des matériaux. Une phase étant composée de PDMS et l'autre de PMMA. Cette séparation indique que la structure est bien organisée comme un réseau physique permettant d'obtenir des propriétés mécaniques reproductibles et ajustables.

b) Propriétés mécaniques

De nombreux matériaux, en particulier les matériaux synthétiques, sont caractérisés par la « golden rule », relation inverse entre l'allongement à la rupture, λ_{max} , et le module d'élasticité, E , comme le montre la Figure 44 [102]. Cette règle n'est pas applicable à la grande majorité des matériaux biologiques. En effet, ces matériaux présentent un module d'élasticité relativement faible lors de faibles déformations mais deviennent beaucoup plus rigide lors de déformation plus importante.

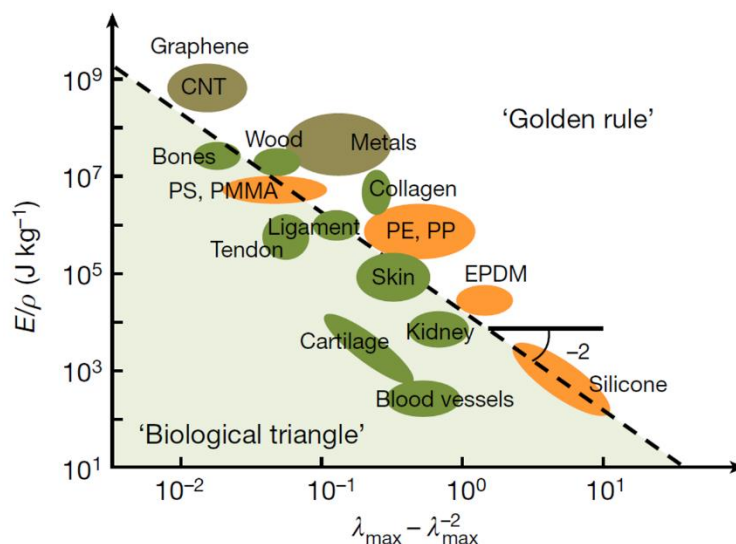


Figure 44 : « golden rule » caractérisant de nombreux matériaux synthétiques

Les plastomères étudiés ici présentent des caractéristiques identiques à celles de tissus biologiques. Par exemple, les échantillons M300_2, M600_1 et M1800_3 miment parfaitement le comportement mécanique de tissus tel que le montre la Figure 45.

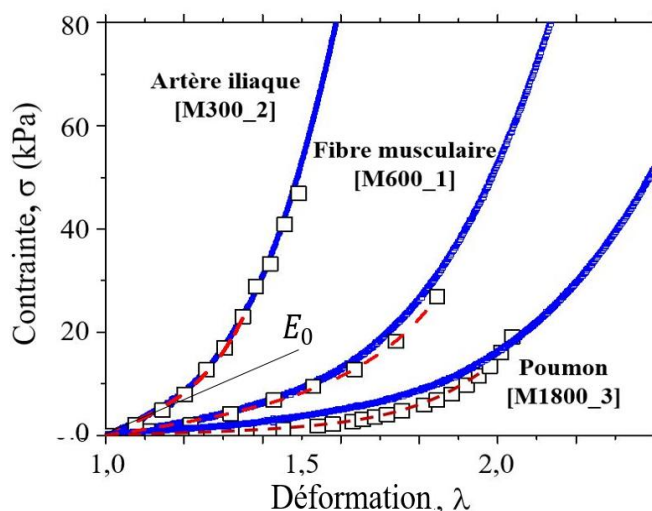


Figure 45 : Courbes contrainte-déformation pour des polymères à brosse mimant le comportement mécanique d'échantillons de tissus biologiques

Les travaux réalisés par le Docteur Andrey V. Dobrynin ont permis d'obtenir les grandeurs caractéristiques de ces matériaux ultra-souples. Pour ce faire, le fit des courbes de traction a été réalisé jusqu'à la rupture de pente suivant l'équation (15). Cette équation a été développée en considérant que la réponse mécanique initiale d'un réseau de polymère est contrôlée par la déformation des brins de polymère souples, contenus entre deux nœuds de

réticulation rigides. Ainsi, l'approximation de la contrainte réel (σ) pour ce type de réseau subissant une déformation uniaxiale $\lambda = l/l_0$ peut-être réalisée à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma(\lambda) = \frac{E}{9}(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \left[1 + 2 \left(1 - \frac{\beta(\lambda^2 + 2\lambda^{-1})}{3} \right)^{-2} \right] \quad (15)$$

Cette équation est valable pour divers types d'élastomères et de gels. Elle prend en compte à la fois le module d'élasticité structurel du réseau (E) et le ratio d'extension des brins souples de polymère (β). Ce terme β correspondant à une contrainte de raideur (ou une pré-tension) tel énoncé dans l'équation (16), où R_{in} est la distance entre deux extrémités d'une chaîne de polymère et R_{max} la longueur de contour. Dans le cas d'une chaîne enroulée, $R_{in} \ll R_{max}$ alors $\beta \rightarrow 0$, si la chaîne est tendue $R_{in} \cong R_{max}$ alors $\beta \rightarrow 1$.

$$\beta = \frac{\langle R_{in}^2 \rangle}{\langle R_{max}^2 \rangle} = \frac{1}{\lambda_{max}^2} \quad (16)$$

Le module d'élasticité E_0 est particulièrement dépendant de la conformation initiale des chaînes et a pu être calculé à partir de l'équation (17).

$$E_0 = \left. \frac{\partial \sigma_{true}}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \frac{E}{3} \left(1 + \frac{2}{(1-\beta)^2} \right) \quad (17)$$

Les paramètres mécaniques E , β (obtenus par fit des courbes) et E_0 (dédit de l'équation (17)) d'échantillons de PMMA-PDMS-PMMA pour les cas de chaînes latérales courtes et longues sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres mécaniques de plastomères PMMA-PDMS-PMMA

Échantillon	n_{sc}	E (kPa)	β	E_0 (kPa)
M300_1	14	4,5	0,48	12,8
M300_2		5,5	0,56	20,4
M300_3		5,6	0,69	41,5
M900_1		3,3	0,29	5,4
M900_2		3,6	0,33	6,5
M900_3		4,7	0,45	11,8
M900_4		6,2	0,67	39,3
M1200_1		3,3	0,26	5,1
M1200_2		3,8	0,30	6,4
M1200_3		3,9	0,36	7,8
100_1	70	12,8	0,71	106,2
100_2		11,0	0,76	130,0
100_3		6,12	0,84	155,7
300_1		1,07	0,77	13,3
300_2		1,05	0,80	18,3
300_3		0,80	0,85	24,8
300_4		0,75	0,91	55,7
450_1		1,32	0,71	11,2
450_2		1,49	0,78	20,4
450_3		1,16	0,81	22,3
450_4		1,29	0,82	26,3

Les valeurs obtenues à partir des équations (15) et (17), restent relativement théoriques. L'utilisation de déformations *in-situ* (SAXS) a ainsi permis l'obtention de résultats expérimentaux. Le suivi de l'évolution des dimensions structurales en fonction des taux de déformation a permis d'expliquer les valeurs β obtenues par fit et les mécanismes structuraux entrant en jeu lors de déformations.

Le comportement mécanique de ces matériaux hyper-élastiques et ultra-souples sera expliqué dans le Chapitre III de par les résultats issus de la théorie sur les réseaux de polymères et les résultats expérimentaux obtenus par analyses SAXS.

II.2.2 Analyses préliminaires

L'étude des dimensions structurales au sein de copolymère à brosse, en particulier dans le cas de déformation, n'a pu être réalisée qu'après avoir effectué de nombreuses analyses préliminaires. Celles-ci ont permis de définir l'orientation de la structure à l'état statique et d'assigner les pics sur les courbes d'intensité SAXS.

Ces expériences préliminaires ont également été réalisées afin d'augmenter les connaissances sur les conditions d'auto-assemblage des copolymères. Ainsi, l'effet sur la structure auto-assemblée de divers solvants a été observé par SAXS, tout comme la vitesse d'évaporation. Enfin, un lavage des échantillons au soxhlet a été réalisé afin de supprimer une possible présence de monomères dans la structure auto-assemblée. Des analyses SAXS ont été effectuées sur des échantillons ayant ou non subi cette extraction au soxhlet pour définir l'utilité du procédé de lavage sur ces structures.

a) Orientation

L'orientation de la structure à l'état statique a été étudiée. Comme vu précédemment (p.51), l'état isotrope ou anisotrope définit la façon d'intégrer un cliché 2D SAXS. Pour ce faire, les clichés 2D SAXS de deux échantillons à l'état statique ont été analysés, Figure 46 et Figure 47. Sur ces Figures, les clichés de diffusion en coordonnées polaires, appelés clichés azimutaux sont présentés en **B**.

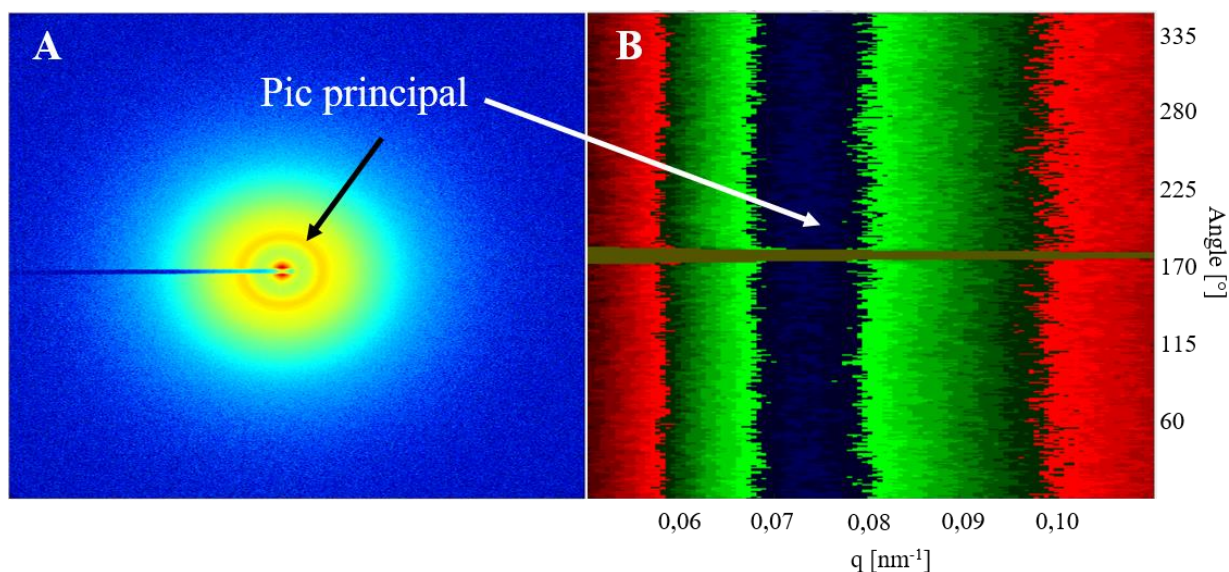


Figure 46 : Clichés SAXS 2D (A) et azimuthal (B) de l'échantillon 450_2

La Figure 46 présente les clichés SAXS (S-D = 10 m) d'un échantillon à chaînes longues (450_2). L'isotropie de l'échantillon est déterminée suivant le pic principal dont la position de l'intensité maximale ne varie pas en fonction de l'angle.

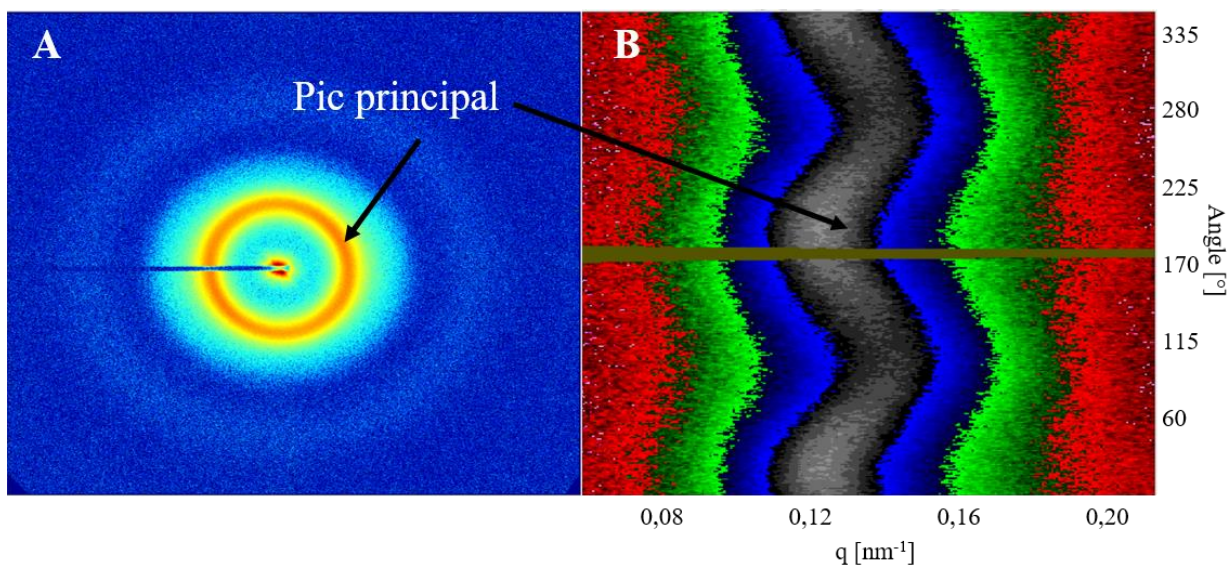


Figure 47 : Clichés SAXS 2D (A) et azimuthal (B) de l'échantillon M300_3

L'échantillon M300_3 présente des clichés 2D différents de l'échantillon 450_2 (Figure 47). Ici, la position du pic principal est dépendante de l'angle, et mis en évidence sur la Figure 47B. Après analyse de la position moyenne de ce pic ($q_{moy} = 0,135$), de sa position maximum ($q_{max} = 0,142$) et de sa position minimum ($q_{min} = 0,129$), il est possible de calculer la déviation de la valeur moyenne selon l'angle :

$$\frac{q_{max} - q_{moy}}{q_{moy}} = 5,1\%$$

$$\frac{q_{moy} - q_{min}}{q_{moy}} = 4,4\%$$

Cette déviation de l'ordre de 5% de la position du pic en fonction de l'angle peut s'expliquer par la technique expérimentale et non par la présence d'une structure anisotrope. En effet, les matériaux étant ultra-souples, leur placement sur le porte échantillon qui est aligné sur le faisceau, entraîne un affaissement des échantillons sous leur propre poids, et ainsi une déformation difficilement évitable.

Lors de l'intégration sur 360° des données SAXS de cet échantillon, la faible déformation liée au placement de l'échantillon se traduit par un élargissement du pic (ici du pic principal) mais n'entraîne pas le déplacement de celui-ci. La position étudiée correspond alors à q_{moy} .

Ces deux échantillons, copolymères PMMA-PDMS-PDMS, étant distinct par la longueur des chaînes latérales de la brosse ($n_{sc} = 14$ et 70), l'état isotrope a été généralisé à l'ensemble des échantillons. Ainsi, l'intégration de cliché 2D SAXS ce type de matériau à l'état statique a été réalisée systématiquement sur 360°.

b) Attribution des pics en SAXS

Après intégration des courbes SAXS, une courbe type a pu être identifiée, Figure 48. Elle se caractérise par la présence de trois domaines : un pic d_1 , des oscillations liées au facteur de forme (d_2) et un pic principal d_3 . La positions des pics d_1 et d_3 , correspond à un maximum local et à une distance entre plans de réticulation, le passage de l'échelle en q à une dimension dans le système métrique se fait suivant l'équation (6), $d = 2\pi/q$.

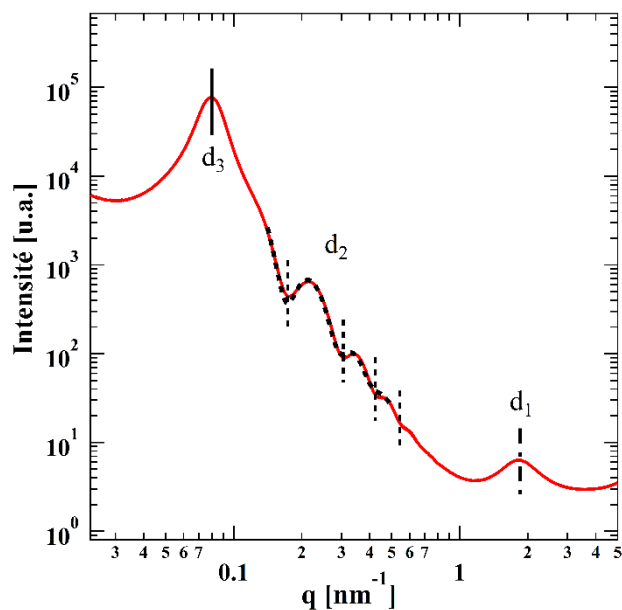


Figure 48 : Courbes SAXS type (M900_3) et du facteur de forme (pointillé)

Afin d'assigner ces pics aux domaines de la structure auto-assemblée, un gonflement de l'échantillon M300_1 a été réalisé dans des solvants sélectifs. Pour cela, une analyse SAXS du copolymère PMMA-PDMS-PMMA dans le *n*-hexane, solvant du PDMS et non solvant du PMMA a été effectuée. Et une autre dans le DMF, solvant du PMMA et non solvant du PDMS. Les courbes de ces analyses sont présentées sur la Figure 49.

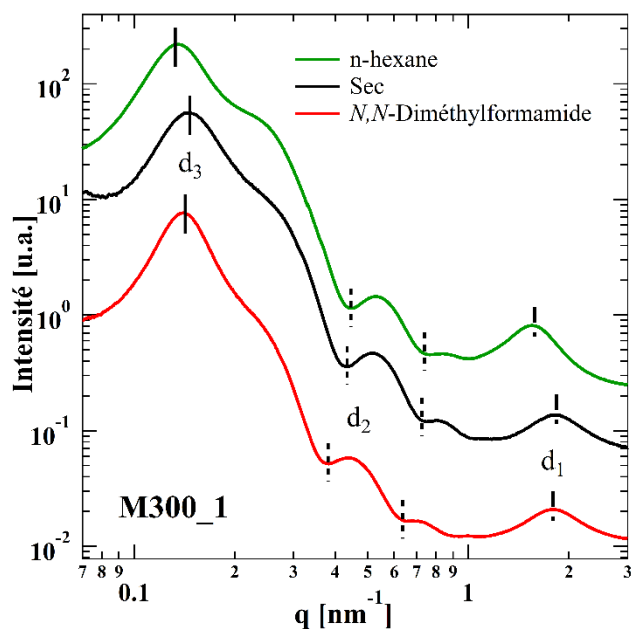


Figure 49 : Courbes SAXS de l'échantillon M300_1 à l'état brut (noire), dans le *n*-hexane (verte) et dans le DMF (rouge)

En comparant la courbe d'intensité du copolymère brut (sec) avec celle du copolymère dans le DMF, le facteur de forme (d_2) subit un déplacement vers les petits angles, ce qui traduit un gonflement des domaines formés par du PMMA. Le pic d_3 subit également un déplacement vers les petits angles tandis que la position du pic d_1 reste quasiment inchangée.

De manière analogue, la courbe d'intensité du copolymère dans le n-hexane comparée avec celle du copolymère brut montre un déplacement du pic d_1 vers les petits angles, traduisant un gonflement des brosses de PDMS. Le pic d_3 se déplace dans le sens des petits angles mais la position du facteur de forme du PMMA reste fixe. La position du pic principal d_3 varie quelle que soit le solvant utilisé, cette distance correspond donc à la distance entre les domaines de PMMA et de PDMS.

Une autre expérience a permis d'assigner le pic d_1 aux brosses de PDMS et de montrer que la séparation entre chaque domaine est totale (pas de déplacement du facteur de forme). Les courbes SAXS de cette expérience consistant à gonfler le matériau dans du PDMS libre sont présentées sur la Figure 50.

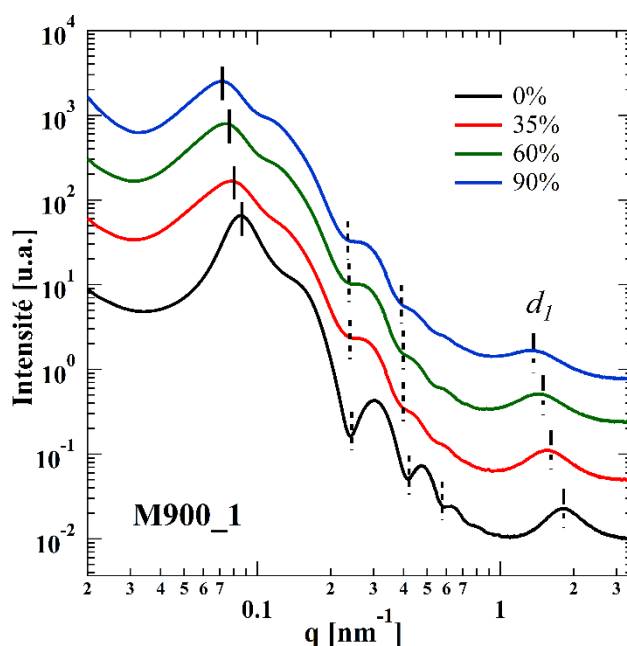


Figure 50 : Courbes SAXS de l'échantillon M900_1 sec et gonflé dans des chaînes linéaires de PDMS avec des fractions volumiques de PDMS de 35, 60 et 90 %

Parallèlement, une géométrie sphérique est attribuée aux domaines de PMMA par fit du facteur de forme avec un modèle de sphères polydispersées. Ce résultat de fit apparaît en pointillé sur la Figure 48. La position du premier minimum local du facteur de forme, d_2 renseigne sur la dimension du rayon de sphères d'après le rapport $R = 4,493/q_0$.

Cette partie sur l'assignation des pics en SAXS peut être résumée comme suit : le pic d_1 correspond à la distance entre deux chaînes principales de brosse de PDMS et donc le diamètre de ces brosses. Le facteur de forme identifié par d_2 correspond à des sphères polydispersées de PMMA. Et enfin, le pic principal d_3 reflète la distance entre les centres de deux sphères voisines, $D_{intersphères}$.

c) Organisation des brosses de PDMS

Comme vu dans le paragraphe précédent, le pic d_1 est lié à la distance entre deux brosses de PDMS. Néanmoins, la distance dans l'espace direct entre ces brosses ne peut être déterminée qu'en ayant connaissance de la nature du réseau (cubique, hexagonale, etc.). De façon générale, ces brosses peuvent être considérées comme des cylindres. Dans ce cas, l'assemblage de type hexagonal semble le plus probable car il est le plus dense et permet de diminuer les énergies interfaciales [103] [104].

Expérimentalement, la phase hexagonale est caractérisée par un profil SAXS typique avec les positions relatives des pics (1, $\sqrt{3}$, 2). Sur les courbes SAXS réalisées à partir des échantillons avec des chaînes latérales courtes, seule la position 1 peut être observée (pic d_1) ce qui n'est pas le cas des pics aux positions $\sqrt{3}$ et 2 dû à la présence du halo amorphe. Pour des chaînes latérales longues (diamètre de la brosse plus grand), le pic d_1 est naturellement déplacé vers de plus petits angles, ainsi l'information n'est plus masquée par le halo amorphe. Il est alors observé la présence des pics correspondants aux positions relatives 1 et 2 comme sur la Figure 51. La présence du pic $\sqrt{3}$ ne peut être confirmé sur les courbes d'intensité obtenues en raison des faibles intensités et de la largeur des pics 1 et 2.

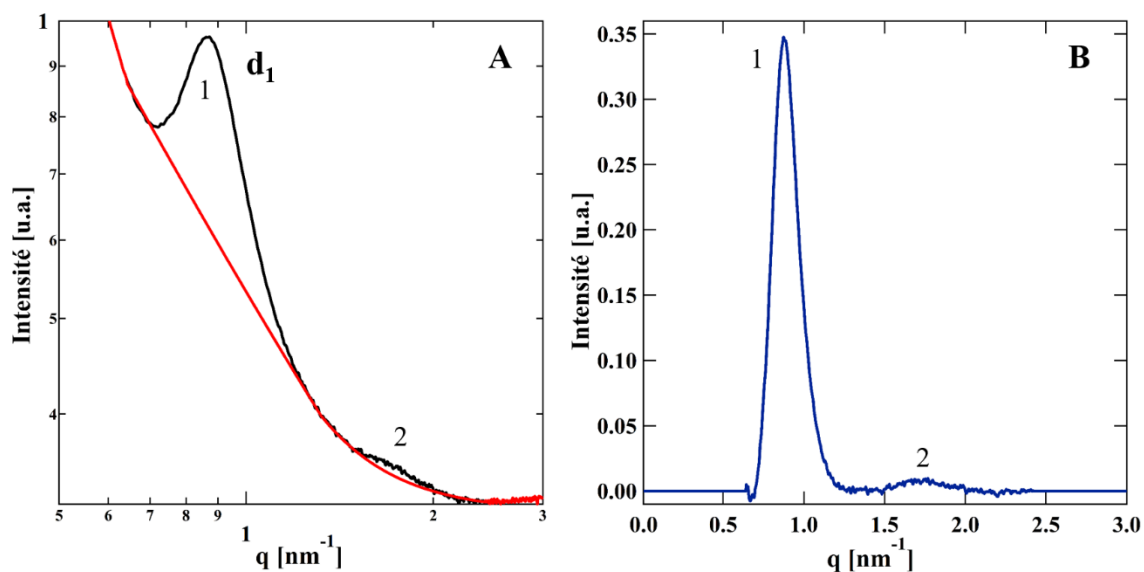


Figure 51 : Observation des pics de la brosse de PDMS. Courbe SAXS de l'échantillon 300_1 (noire), et fond (rouge)(A). Position des pics (100) et (200) après soustraction du fond (B)

D'autres expériences ont été réalisées afin de démontrer la présence d'une structure hexagonale, notamment en analysant les matériaux déposés sur des wafers de silicium par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Mais la faible résolution n'a pas permis l'identification des pics à $\sqrt{3}$ et 2. En conclusion, l'arrangement hexagonal des brosses de PDMS n'a pas pu être prouvé de façon expérimentale. Il sera tout de même considéré tel dans la suite de ce travail.

d) Influence du solvant sur l'auto-assemblage de la structure

L'organisation structurale des matériaux ultra-souples étudiés est obtenue lors de l'auto-assemblage des copolymères à brosse suite à l'évaporation du solvant. Pour ce faire, les copolymères de type ABA sont mis en solution et le solvant choisi est commun aux blocs A et B. Lors de l'évaporation de ce solvant, les copolymères s'organisent afin d'obtenir une structure énergiquement stable (séparation de phase). Cette structure décrite précédemment dépend donc des paramètres de solubilité des blocs A et B ainsi que des conditions d'évaporation du solvant.

L'importance du contrôle des conditions d'évaporation du solvant est montrée en comparant l'organisation structurale de l'échantillon M600_3 auto-assemblé après évaporation rapide (< 2 min) et évaporation plus lente (≈ 30 min) du toluène. Les courbes SAXS de ces deux essais ont été comparées à la courbe d'intensité de l'échantillon de référence M600_3 fourni par l'équipe du Professeur S. Sheiko (temps d'évaporation ≈ 3 jours), voir Figure 52.

Pour un temps inférieur à 2 minutes, la structure n'est que très peu définie, les sphères de PMMA n'ont pas eu le temps de s'assembler. Le pic d_1 n'est pas non plus présent et indique une désorganisation au sein des brosses de PDMS. L'échantillon obtenu après évaporation du toluène en 30 minutes, présente une structure plus organisée avec la présence de sphère de PMMA. Néanmoins cet échantillon montre un rayon moyen des sphères (19,7 nm) qui est inférieur à celui de l'échantillon de référence (22,8 nm) et encore une fois une absence quasi-totale de pic d_1 . Ces deux observations traduisent que la séparation de phase est encore incomplète après 30 minutes d'évaporation.

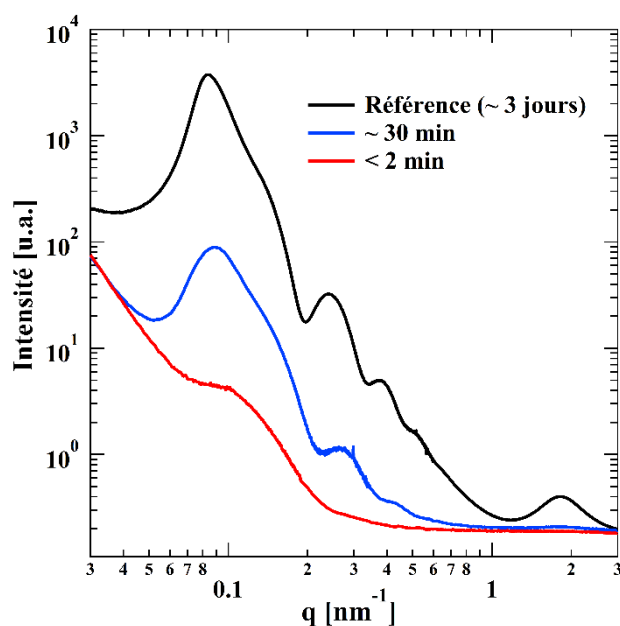


Figure 52 : Courbes SAXS de l'échantillon M600_3 obtenu selon divers procédés

En utilisant les mêmes conditions de préparation des échantillons mais en changeant la nature du solvant, il a été possible de déterminer quel solvant facilite l'obtention d'une structure organisée (position et largeur des pics, amplitude des oscillations du facteur de forme). Ainsi, les échantillons M900_1 et M300_3 ont été préparés dans divers solvants communs au PDMS et au PMMA [105] [106] : le toluène, le THF, le DCM et le chloroforme. Leurs courbes SAXS sont fournies sur la Figure 53 et leurs dimensions structurales dans le Tableau 7.

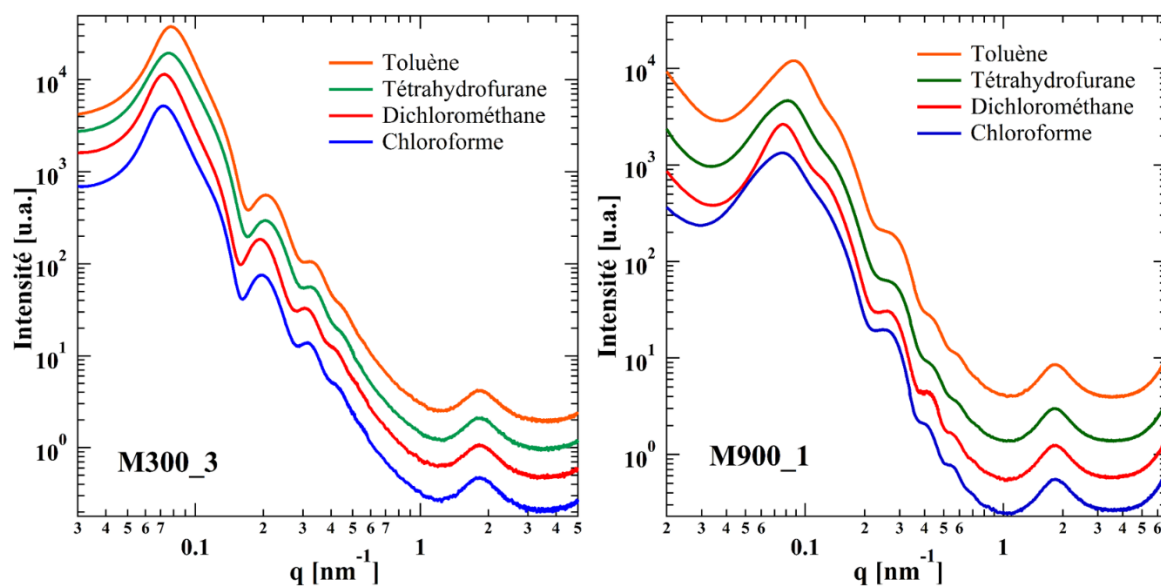


Figure 53 : Courbes SAXS des échantillons M300_3 et M900_1 préparés via quatre solvants communs au PMMA et au PDMS

L'observation des courbes SAXS montre que les quatre solvants utilisés n'ont que peu d'influence sur l'organisation structurale des matériaux étudiés. Par exemple, si l'on compare les rayons des sphères de PMMA présentés dans le Tableau 7, on obtient des écart-types de 3,4 % pour l'échantillons M900_1 et 4,0 % pour M300_3.

Ainsi, les échantillons analysés au cours de ce travail ont été préparés de manière indifférenciée avec du toluène ou bien du THF.

Tableau 7 : Dimensions structurales des échantillons M300_3 et M900_1 préparés via quatre solvants communs au PMMA et au PDMS

Échantillon	Solvant	d_1 (nm)	d_3 (nm)	D_{PMMA} (nm)	Polydispersité (%)
M900_1	CHCl ₃	3,39	82	20,5	14,5
	DCM	3,41	81	20,0	14,5
	THF	3,43	78	19,2	16,3
	Toluène	3,41	72	19,1	16,0
M300_3	CHCl ₃	3,42	87	27,5	10,1
	DCM	3,41	86	28,1	9,9
	THF	3,41	82	26,1	11,3
	Toluène	3,41	80	25,9	11,5

e) Extraction au Soxhlet

Lors de la comparaison des valeurs de φ_{PMMA} obtenues par RMN et par SAXS, certains échantillons ont présentés des incohérences. Ceci a pu être expliqué par la présence de monomère de méthacrylate de méthyle au sein des domaines de PMMA. Ainsi, une extraction des monomères des blocs A a été effectuée au Soxhlet. L'efficacité de ce lavage a été constaté en comparant les dimensions structurales des échantillons à l'état initial et purifié. Les valeurs de ces dimensions sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Comparaison des dimensions structurales avant et après extraction au Soxhlet

Échantillon	État	d_1 (nm)	d_3 (nm)	D_A (nm)	Polydispersité (%)
M900_II	Initial	3,44	85	48,2	8,9
	Purifié	3,38	77	45,0	8,2
M900_III	Initial	3,42	140	78,9	18,3
	Purifié	3,38	127	71,8	16,9
B300_3	Initial	3,41	50	26,4	20,1
	Purifié	3,35	49	25,8	18,2
T300_3	Initial	3,39	68	47,4	21,2
	Purifié	3,32	68	46,8	21,7

Si l'on observe les valeurs concernant le rayon des sphères, des écarts de l'ordre de 8 % sont constatés pour les échantillons de PMMA-PDMS-PMMA et 2 % pour les échantillons B300_3 et T300_3. Ces écarts ne sont pas négligeables et il est également possible d'observer une diminution de la polydispersité après lavage. Ces tendances, constatées sur de nombreux échantillons, indiquent que les incertitudes sur les résultats proviennent principalement d'erreurs sur les compositions chimiques des matériaux.

Néanmoins ce constat ayant été fait, la plupart des résultats présentés ici sont tirés d'expériences réalisées sur des échantillons purifiés

Chapitre III : Résultats et discussions

L'ensemble des résultats obtenus lors de l'analyse par AFM et par USAXS-SAXS des copolymères à blocs seront présentés en deux parties. Dans la première partie, l'état statique permettra de définir clairement les dimensions et l'architecture de la structure obtenue lors de l'auto-assemblage. L'évolution de cette structure lors de déformations uniaxiales sera présentée dans la seconde partie de ce chapitre. Ce qui conduira au développement d'un modèle morphologique expliquant le comportement mécanique des matériaux ultrasouples étudiés.

Les résultats présentés dans ce Chapitre III ne concernent que les copolymères de type PMMA-PDMS-PMMA, ceux des systèmes mixtes seront discutés dans le Chapitre IV.

III.1 Analyse des structures de PMMA-PDMS-PMMA à l'état statique

L'analyse du comportement mécanique de ces matériaux soumis à des déformations uniaxiales, nécessite la définition parfaite de l'état initial que l'on qualifie d'état statique.

III.1.1 Premières observations par Microscopie à Force Atomique

Les premières observations ont pu être obtenues par AFM et ont permises de préparer l'analyse des données SAXS. Cette technique de microscopie indirecte a permis de mettre en évidence la présence de domaines sphériques comme le montre la Figure 54.

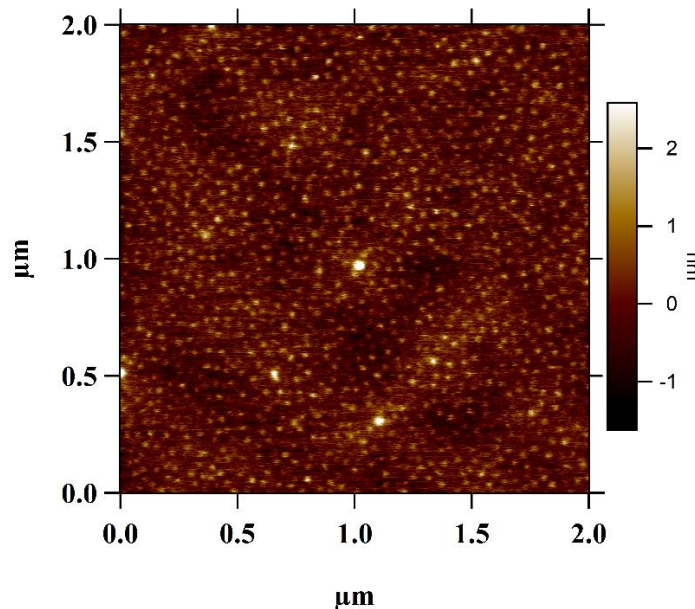


Figure 54 : Image AFM type en topographie (échantillon 300_1)

Il faut néanmoins remarquer que pour un n_{BB} fixé, l'augmentation de n_A entraîne une déformation des sphères, pouvant engendrer la présence de forme cylindrique voir non identifiable comme on peut l'observer sur la Figure 55. L'inversement, soit n_A constant et n_{BB} variable, entraîne le même type de structure et est présenté en Annexe B.

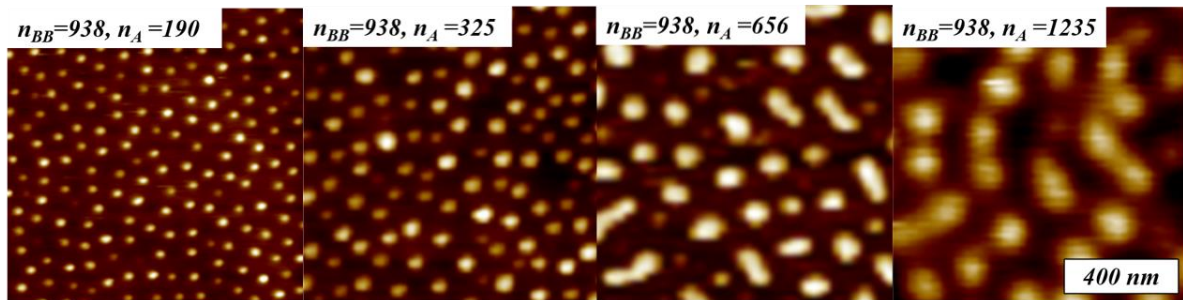


Figure 55 : Images AFM en topographie montrant l'évolution de la structure pour différentes longueurs de fins de chaînes (n_A) à n_{BB} constant

Outre la géométrie des domaines en présence, il est également possible d'obtenir les dimensions des domaines grâce à l'imagerie par AFM. Considérant que les sphères observées ne se trouvent pas nécessairement dans le même plan en z , l'analyse de la taille des domaines a été réalisée uniquement sur les domaines les plus grands (diamètre des sphères). En raison d'images AFM de qualité variable, l'analyse de la taille des domaines n'a pas pu être réalisée à l'aide d'une procédure automatisée. Comme le montre la Figure 56, les images AFM en topographie (**A**) ont été binarisées sur le logiciel ImageJ (**B**). Après binarisation, les diamètres des domaines sont relevés. Cette technique peu précise engendre de fort écart-type mais présente l'avantage d'être applicable à toute qualité d'image. Afin de diminuer les incertitudes, chaque diamètre a été obtenu à partir de l'analyse d'un minimum de 15 domaines de formes sphériques (Figure 56B, Tableau 9).

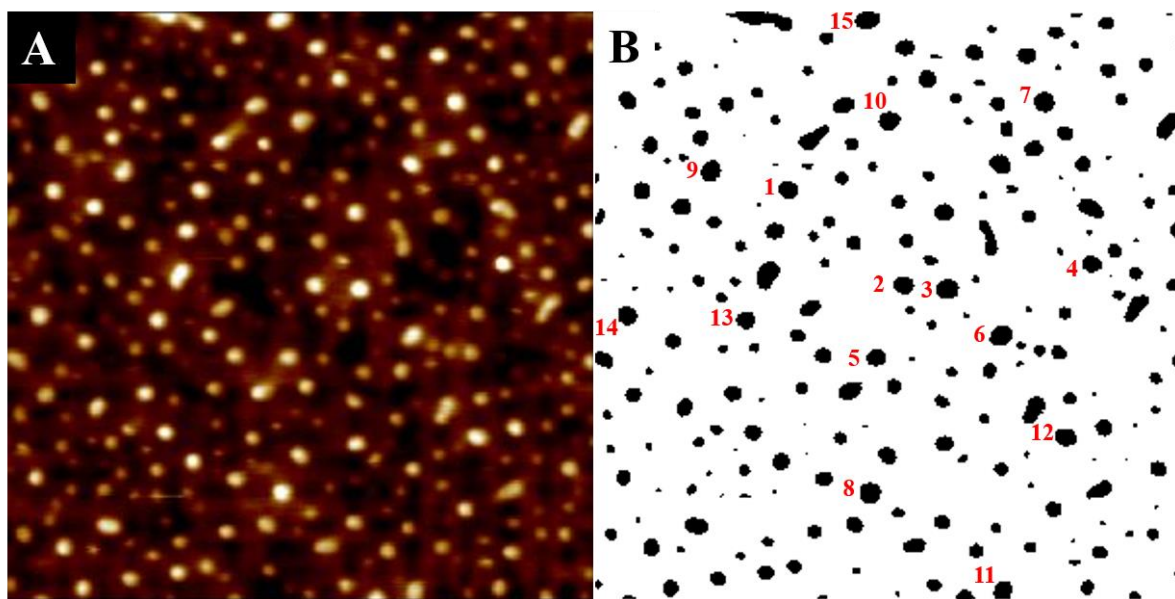


Figure 56 : Image AFM en topographie de l'échantillon 1200_3, avant (A) et après (B) binarisation

Tableau 9 : Diamètres des sphères de PMMA mesurés sur l'échantillon 1200_3

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
D_{sphère, AFM} (nm)	65	64	72	65	63	70	75	80	65	66	64	65	63	64	78

Les dimensions des domaines sphériques sont déterminées après analyse des images AFM, voir Tableau 10, et sont ensuite comparées aux valeurs obtenues par mesures USAXS-SAXS.

Tableau 10 : Dimensions des domaines de PMMA par AFM

Échantillon	D _{sphère, AFM} (nm)	Écart-type (%)
M300_3	39	14
M900_1	42	14
M1200_3	68	8

III.1.2 Analyse par USAXS-SAXS

Les expériences statiques par diffusion des rayons X ont été réalisées dans le but de définir les dimensions structurales des échantillons de PMMA-PDMS-PMMA présentant des chaînes latérales courtes ou longues. Ces analyses ont également permis d'identifier la conformation des brosses de PDMS à l'interface avec le PMMA et dans le cœur de la matrice de PDMS.

a) Dimensions structurales

- Chaînes latérales courtes : $n_{sc} = 14$

D'après les données obtenues lors des analyses préliminaires et des analyses par AFM, le système obtenu par auto-assemblage peut être décrit comme étant un assemblage de sphères de PMMA rigides reliées par les brosses de PDMS souples, représentés sur la Figure 57. Pour rappel, la distance $D_{intersphères}$ correspond à la distance entre les centres de deux sphères voisines de PMMA. D_A est le diamètre des sphères de PMMA obtenu à partir du facteur de forme et $D_{Brosses}$ est le diamètre moyen des brosses de PDMS.

Les échantillons présentant une géométrie plus complexe (absence de facteur de forme, observation d'objets de forme cylindrique par AFM), tel que l'échantillon M900_4 (Figure 55, Figure 59), ne seront pas pris en compte dans les conclusions et les modèles développés par la suite.

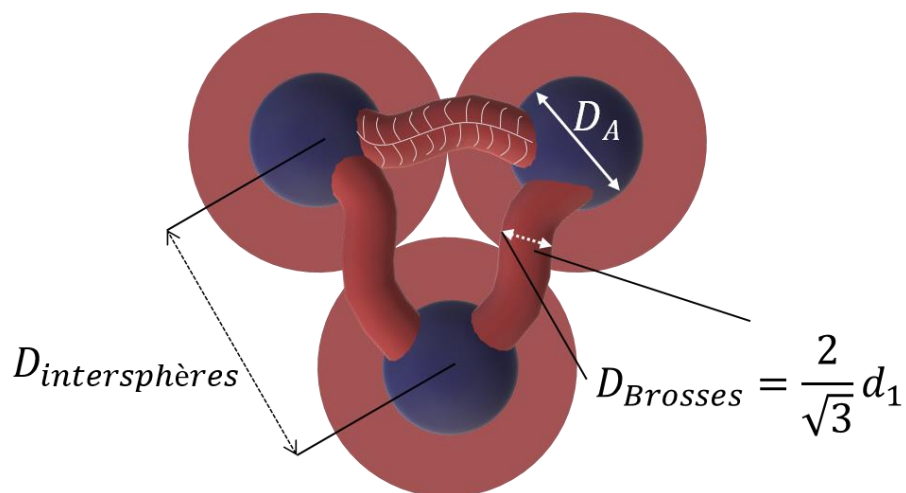


Figure 57 : Représentation schématique des sphères de PMMA (bleu) reliées par les brosses de PDMS (rouge)

Comme vu dans la partie descriptive des échantillons, la longueur de chaque bloc ainsi que leur proportion au sein du matériau influencent les propriétés mécaniques. La première

étape dans la compréhension du système est donc de définir les dimensions caractéristiques de chaque échantillon dont l'ensemble des paramètres moléculaires sont rappelés dans le Tableau 11.

Ces dimensions caractéristiques ont été identifiées par le facteur de forme et par les positions des pics d_1 et d_3 . Dans le cas de la distance entre les centres de deux sphères de PMMA voisines, il faut distinguer deux arrangements possibles permettant d'établir la relation entre $D_{intersphères}$ et d_3 :

- L'arrangement aléatoire des sphères de PMMA où la position du pic d_3 correspond directement à la distance moyenne entre deux sphères de PMMA dans la matrice de PDMS. Ainsi $D_{intersphères} = d_3$.
- L'arrangement hexagonal compact : cet arrangement correspond à un empilement de sphères par couches, **ABAB**, selon le schéma présenté sur la Figure 58. Dans ce cas, $D_{intersphères} = \frac{3}{\sqrt{6}}d_3$.

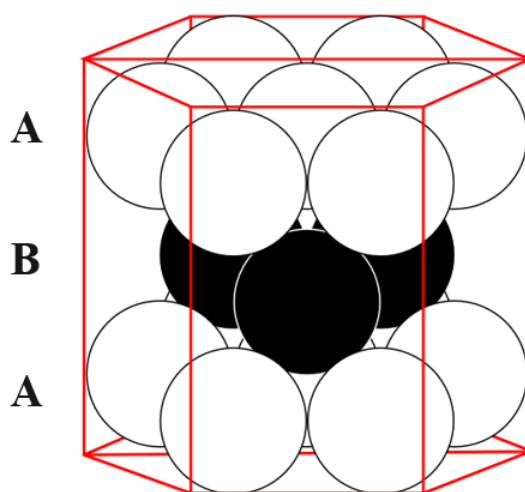
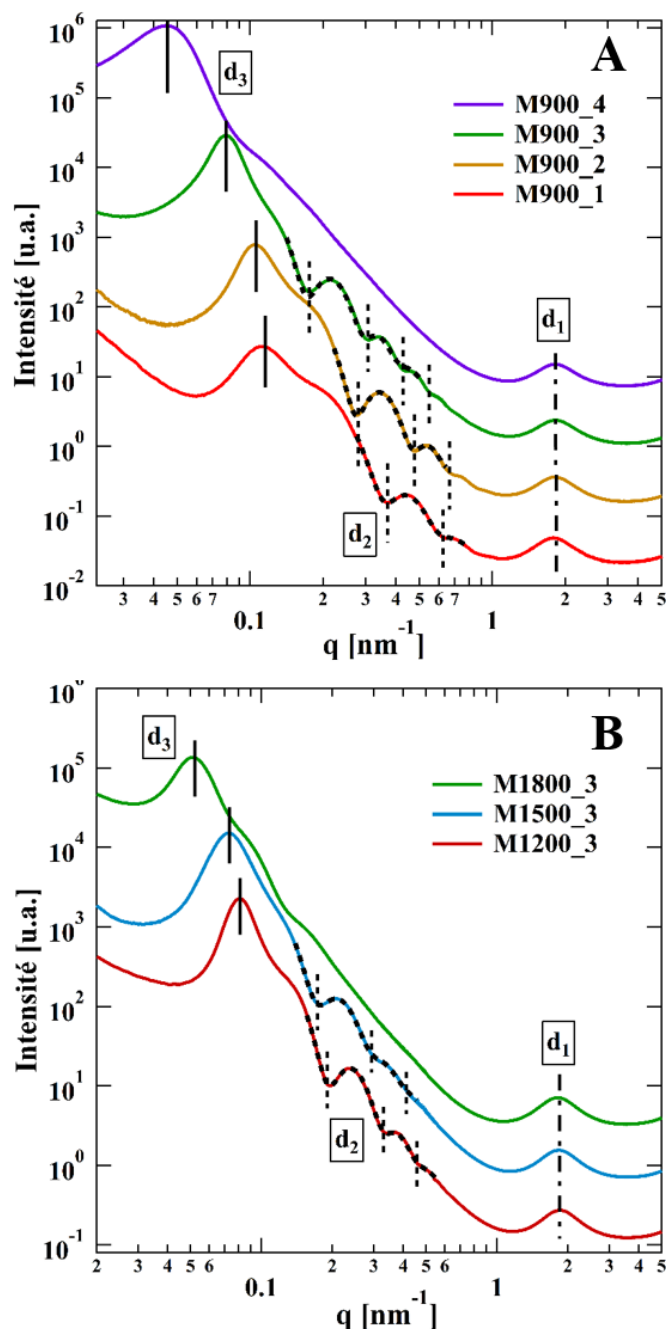


Figure 58 : Représentation schématique d'un empilement hexagonal compact de sphères

Expérimentalement, il n'a pas été possible de définir le type d'arrangement. Néanmoins, la connaissance de la fraction volumique du PMMA ainsi que la position du pic d_3 permet pour les deux types d'arrangements de calculer un diamètre des sphères de PMMA théoriques. La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales permet de déterminer l'arrangement le plus probable.

La Figure 59 est un exemple de courbes d'intensité USAXS-SAXS pour deux séries d'échantillons. Une série d'échantillons présente des longueurs de bloc B invariable ($n_{BB} =$

938) et des longueurs de bloc A variable (**A**) ; inversement pour l'autre série d'échantillons (**B**).



*Figure 59 : Courbes d'intensité USAXS-SAXS correspondant à deux séries de copolymères à brosse avec une taille de bloc B invariable (**A**) et une taille de bloc A presque invariable (**B**). Les facteurs de forme sont indiqués en pointillés, les échantillons M900_4 et M1800_3 ne présentent pas de structures sphériques définies en accord avec les analyses par AFM*

Une première observation des dimensions structurales, présentées dans le Tableau 11, montre d'importantes variations des valeurs de D_{PMMA} et de d_3 en fonction des paramètres

moléculaires n_A et n_{BB} (paramètres déterminés par RMN, p.61). La position du pic d_1 est nettement plus constante avec une différence de l'ordre de 4 % entre les positions maximum et minimum. Bien que très faible, cette écart reflète l'état de pré-tension de la chaîne principale au sein de la brosse de PDMS. Ce phénomène sera étudié par la suite (p.103).

Tableau 11 : Dimensions structurales des systèmes PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=14$)

Échantillon	n_{BB}	n_A	φ_{PMMA}^1	$D_{PMMA,SAXS}$ (nm)	Écart-type ² (%)	d_3	d_1
M300_1	302	100	0,051	20,8	12	42,9	3,44
M300_2	302	166	0,082	25,5	11	45,0	3,45
M300_3	302	276	0,130	30,2	10	45,7	3,45
M300_4	302	369	0,166	48,6	17	71,6	3,42
M900_1	938	190	0,032	24,3	12	55,5	3,48
M900_2	938	325	0,053	32,3	9	59,3	3,44
M900_3	938	656	0,102	50,9	11	78,8	3,42
M900_4	938	1235	0,177	/	/	141,0	3,43
M900_I	937	292	0,048	37,0	8	73,2	3,44
M900_II	937	480	0,077	45,0	8	77,1	3,38
M900_III	937	840	0,127	71,8	18	126,7	3,38
M900_IV	937	1011	0,150	69,2	17	108,5	3,39
M900_V	937	1594	0,217	112,6	22	170,3	3,36
M1200_1	1065	360	0,052	33,4	9	66,4	3,56
M1200_2	1065	480	0,068	42,8	9	79,1	3,56
M1200_3	1065	810	0,110	45,7	11	77,4	3,55
M600_3	602	677	0,155	45,6	10	74,4	3,44
M1500_3	1483	867	0,087	50,3	13	85,9	3,41
M1800_3	1765	780	0,067	/	/	122,3	3,45

¹Fraction volumique du bloc de PMMA déterminée à partir de la composition chimique (RMN).

$$\varphi_{PMMA} = \frac{2n_A v_A}{(2n_A v_A + n_{BB} v_{BB})}$$

²Écart-type sur le diamètre des domaines sphériques de PMMA obtenu à partir du facteur de forme de sphères polydispersées.

Comme cela a été exprimé précédemment, le diamètre des sphères de PMMA peut être calculé de façon théorique, et comparé aux valeurs expérimentales, afin de déterminer la relation entre $D_{intersphères}$ et d_3 . La représentation schématique de la structure sur la Figure 57 montre des sphères de PMMA incluent dans une matrice symbolisée par des sphères de PDMS. Il est alors possible de déterminer la relation entre la fraction volumique de PMMA et les dimensions $D_{intersphères}$ et D_{PMMA} avec un volume mort occupé par le PDMS, équation (18) où C correspond à la compacité.

$$\varphi_{PMMA,theo} = C \cdot \left(\frac{D_{PMMA}}{D_{intersphères}} \right)^3 \quad (18)$$

D'après cette équation, l'arrangement aléatoire et l'arrangement selon un empilement hexagonal compact engendrent deux valeurs théoriques qui sont calculées à partir des équations (19) et (20). Les valeurs 0,60 et 0,74 représentent les densités d'occupations pour ces arrangements [107] :

- Arrangement aléatoire :

$$D_{PMMA\ theo\ aléa} = d_3 \left(\frac{\varphi_{PMMA,theo}}{0,60} \right)^{1/3} \quad (19)$$

- Empilement hexagonal compact :

$$D_{PMMA\ theo\ hex} = d_3 \frac{3}{\sqrt{6}} \left(\frac{\varphi_{PMMA,theo}}{0,74} \right)^{1/3} \quad (20)$$

Le Tableau 12 regroupe les valeurs des diamètres des sphères de PMMA obtenues expérimentalement et théoriquement à partir des résultats des analyses SAXS.

Tableau 12 : Diamètres des sphères de PMMA obtenus théoriquement et expérimentalement

Échantillon	$D_{PMMA\ exp}$ (nm)	$D_{PMMA\ theo\ aléa}$ (nm)	$D_{PMMA\ theo\ hex}$ (nm)
M300_1	20,8	18,9	21,5
M300_2	25,5	23,2	26,5
M300_3	30,2	27,4	31,3
M300_4	48,6	46,6	53,3
M900_1	24,3	20,9	23,9
M900_2	32,3	26,4	30,2
M900_3	50,9	43,7	49,9
M1200_1	33,4	29,4	33,6
M1200_2	42,8	38,3	43,7
M1200_3	45,7	44,0	50,2
M1500_3	50,3	45,1	51,5

En considérant un arrangement aléatoire des sphères de PMMA, les valeurs théoriques et expérimentales présentent des différences de 11 % en moyenne. Dans le cas d'un empilement hexagonal compact, ces différences sont plus bien plus faibles, voir négligeables en raison des diverses incertitudes sur les données utilisées pour les calculs théoriques (4 % en moyenne). Bien que l'arrangement micro-structurel soit probablement dans un état intermédiaire aux deux types cités, les résultats théoriques obtenus démontrent que l'arrangement est plus proche d'un empilement hexagonal compact que d'un arrangement aléatoire.

En s'intéressant plus précisément aux valeurs de D_{PMMA} obtenues expérimentalement, dans le but d'obtenir un modèle reliant les dimensions structurelles aux valeurs de paramètres moléculaires, une loi d'échelle entre D_{PMMA} et $n_A n_{BB}$ a pu être développée (Equation (21)). Celle-ci repose sur une valeur expérimentale et une valeur issue de la modélisation. L'équipe du Professeur A. Dobrynin a réalisé la modélisation en se basant sur les équilibres énergétiques aux interfaces et a obtenu un rapport de $1/3$ [100]. Expérimentalement, une valeur de 0,336 a été obtenue en effectuant le fit des valeurs pondérées par l'écart-type avec une loi de puissance (Figure 60).

$$D_{PMMA} \cong (n_{BB}n_A v_A)^{1/3} \quad (21)$$

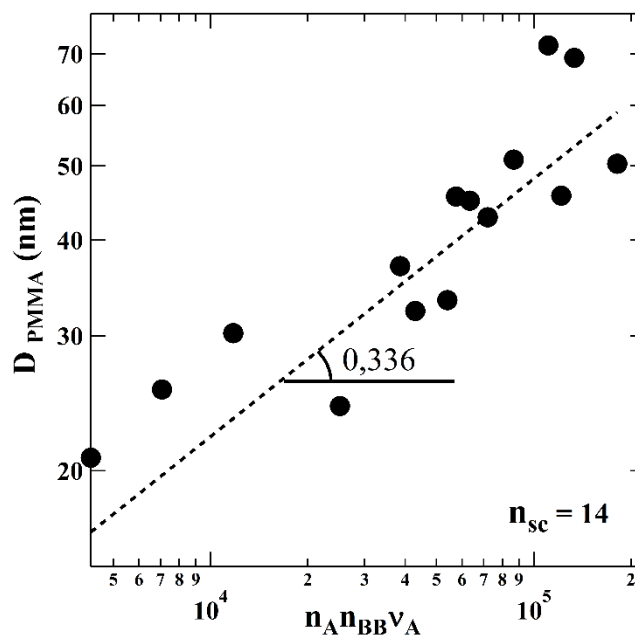


Figure 60 : Echelle de dépendance du diamètre des sphères de PMMA (D_{PMMA}) en fonction du produit $n_{AV}n_{BB}v_A$ pour $n_{sc}=14$

Une autre observation porte sur les différences entre les diamètres des sphères de PMMA après analyse des échantillons par AFM et par USAXS-SAXS. Pour l'échantillon 1200_3 une différence de l'ordre de 40 % est observée. Les deux techniques d'analyse étant basées sur deux principes distincts (densité électronique pour le SAXS et interaction de surface pour l'AFM), les différences de diamètre mesuré peuvent être liées à la déflexion de la pointe qui induit une surestimation des dimensions en AFM et/ou à des phénomènes à la surface des sphères de PMMA.

- Chaînes latérales longues : $n_{sc} = 70$

Dans le cas des échantillons pour lesquels le bloc central est une brosse de PDMS avec $n_{sc} = 70$, le traitement des analyses USAXS-SAXS a été plus complexe que pour les chaînes courtes ($n_{sc} = 14$). En effet, les courbes SAXS présentent des pics d_3 larges dont la position précise ne peut pas être identifiée directement. Elles présentent aussi des oscillations très faibles au niveau du facteur de forme. D'après la Figure 61A, seule la position du pic d_1 est identifiable. Après soustraction du fond puis fit par une fonction gaussienne, sa position exacte a pu être relevée, voir Figure 61B. Il faut noter que la soustraction du fond n'a pas été réalisée pour les échantillons à chaînes latérales courtes en raison d'un fond constant au niveau de ce pic d_1 . Tout comme pour les échantillons à chaînes courtes, la position du pic d_1 ne varie que

faiblement en fonction de la composition chimique. Ainsi, l'écart entre les positions maximum et minimum est encore de l'ordre de 4 %.

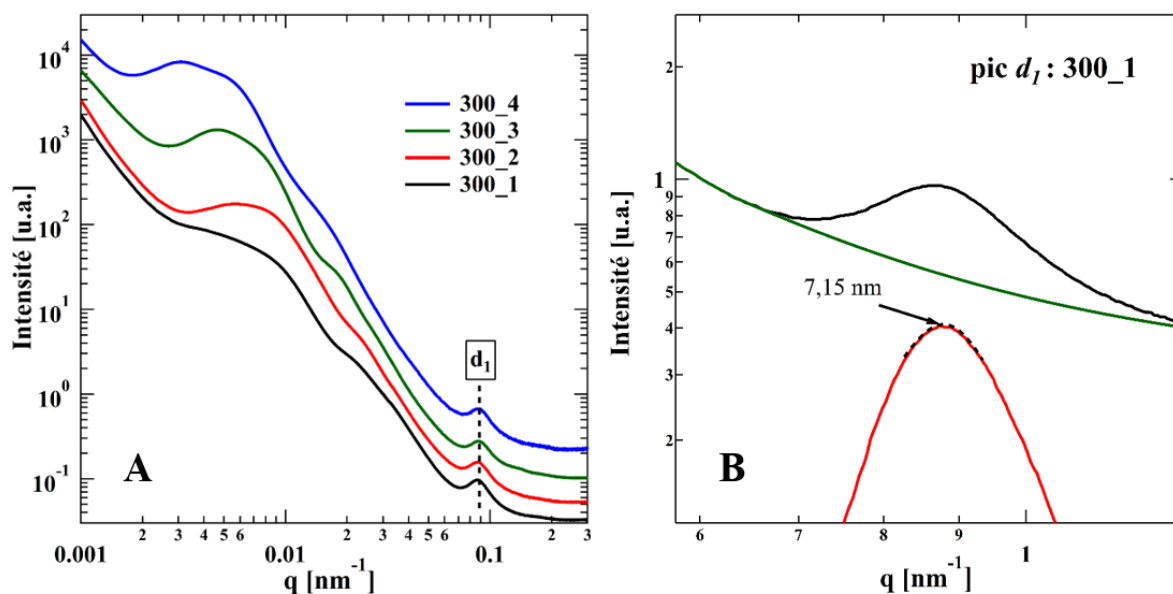


Figure 61 : Courbes SAXS d'échantillons à chaînes longues avec n_{BB} constant (A) avec méthode d'identification de la position du pic d_1 (B) : courbe initiale (noire), fond (verte) et pic d_1 après soustraction du fond (rouge)

L'identification des dimensions structurales, d_3 et D_{PMMA} , a pu être réalisée après avoir appliqué une correction de Lorentz aux courbes d'intensité obtenues. Celle-ci consiste à multiplier l'intensité mesurée par q^2 et permet l'étude des dimensions dans des systèmes présentant des hétérogénéités, ici une forte polydispersité au sein des domaines sphériques de PMMA [108]. Un exemple de correction appliquée à l'échantillon 300_2 est présenté en Figure 62.

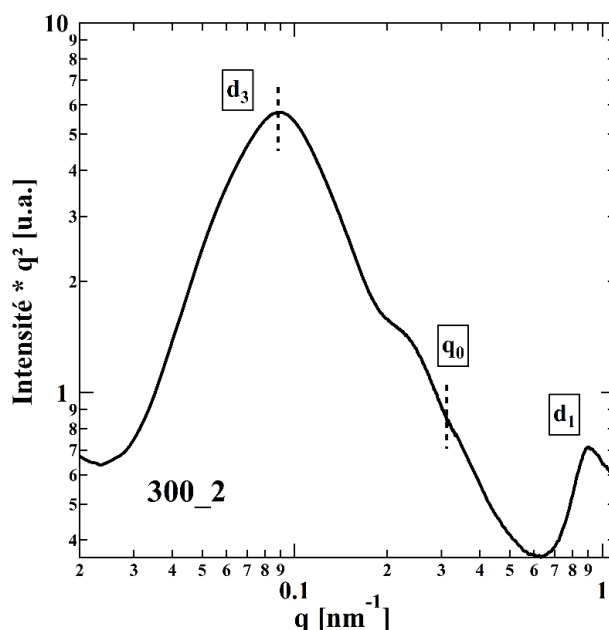


Figure 62 : Correction de Lorentz appliquée à la courbe SAXS de l'échantillon 300_2

Cette figure montre une courbe d'intensité sur laquelle la position du pic $d_3 = 70 \text{ nm}$ a été relevée. Le diamètre des sphères de PMMA, $D_{PMMA} = 30 \text{ nm}$, peut être déterminée à partir de la position $q_0 = 0,151 \text{ nm}^{-1}$ (p.49).

Même si certaines analyses SAXS présentent des pics bien définis, toutes les courbes d'intensité obtenues sur les échantillons à chaînes longues ont été corrigées par une correction de Lorentz. L'ensemble de ces dimensions obtenues expérimentalement est présenté dans le Tableau 13. La méthode consistant à relever la position q_0 à l'aide de curseurs fait qu'il n'a pas été possible d'obtenir d'information sur la polydispersité des systèmes au contraire de la méthode utilisée sur les échantillons PMMA-PDMS-PMMA à chaînes courtes.

Pour certains échantillons, la position q_0 n'a pas pu être clairement identifiée même après correction. Cependant, les valeurs des diamètres des sphères de PMMA théoriques ont pu être calculées en utilisant l'équation (20). Tout comme pour les échantillons à chaînes latérales courtes, en prenant en compte un empilement hexagonal compact des sphères, les valeurs expérimentales et théoriques sont particulièrement proches.

Les valeurs D_{PMMA} utilisées par la suite seront celles calculées de façon théorique, afin de pouvoir effectuer des comparaisons entre les diamètres des sphères de PMMA.

Tableau 13 : Dimensions structurales des systèmes PMMA-PDMS-PMMA ($n_{sc}=70$)

Échantillon	n_{BB}	n_A	φ_{PMMA}	$D_{PMMA\ exp}$ (nm)	$D_{PMMA\ théo}$ (nm)	d_3	d_1
100_1	112	105	0,030	/	12,0	28,5	7,10
100_2	112	131	0,037	/	15,3	33,8	7,06
100_3	112	185	0,052	/	18,7	37,1	7,05
300_1	296	156	0,017	27	24,8	71,1	7,15
300_2	296	285	0,031	30	29,7	70,0	7,10
300_3	296	507	0,051	45	45,9	90,0	7,03
300_4	296	754	0,078	/	65,3	113,0	7,06
450_1	450	288	0,021	22	24,6	66,3	6,95
450_2	450	604	0,042	40	39,9	84,5	6,94
450_3	450	772	0,054	/	42,0	82,2	6,93
450_4	450	894	0,062	/	54,6	102,2	6,90

De la même façon que pour les échantillons avec un $n_{sc} = 14$, il a été possible de vérifier expérimentalement l'équation (21) où le rapport d'échelle entre le diamètre des sphères de PMMA et le produit $n_A v_A n_{BB}$ est une puissance $1/3$. Le fit des données non pondérées obtenues avec une loi de puissance est présenté sur la Figure 63.

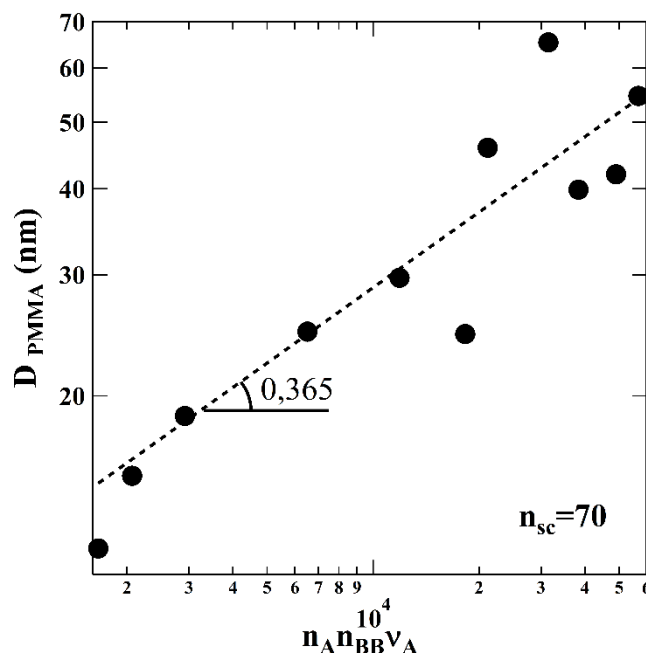


Figure 63 : Echelle de dépendance du diamètre des sphères de PMMA (D_{PMMA}) en fonction du produit $n_A n_{BB}^4 n_{VA}$ pour $n_{sc}=70$

La valeur expérimentale de 0,365 obtenue pour des chaînes longues est légèrement différente de la valeur de référence et de celle obtenue sur les échantillons à chaînes courtes. Cette différence peut être expliquée par la morphologie hétérogène des domaines de PMMA déjà constatée sur les courbes SAXS de ce type d'échantillon.

L'analyse des dimensions structurales des échantillons à l'état statique a permis d'établir un modèle général des structures obtenues par auto-assemblage de copolymères à brosse. Une loi d'échelle entre la dimension des domaines sphériques et la composition chimique a pu être déterminée. Les premières informations fournies par les dimensions structurales ont porté principalement sur les domaines de PMMA. Ces dimensions permettent d'obtenir de nombreuses autres informations sur le système, ainsi la suite de cette partie sur les analyses SAXS réalisées sur les échantillons statiques sera consacrée à l'étude de l'interface entre les sphères rigides de PMMA et la matrice souple de PDMS.

b) Interface PMMA-PDMS

Comme vu précédemment, la différence entre les paramètres de solubilité du PMMA et du PDMS provoque une forte ségrégation entre chacun des blocs. Le système de sphères de PMMA reliées par des brosses de PDMS entraîne une interface fortement contrainte, avec les brosses de PDMS ancrées perpendiculairement dans la sphère de PMMA.

L'étude de la conformation de la brosse à l'interface a été réalisée en utilisant le facteur de forme ($P(q)$), la position du pic de la brosse (d_1) et en considérant l'arrangement des brosses de PDMS comme étant hexagonal. Le pic d_1 reflète l'espace moyen entre deux chaînes principales de brosses éloignées de l'interface, au cœur de la matrice de PDMS. Cette valeur peut donc servir à déterminer la surface moyenne par brosse dans la matrice. En raison de valeurs de d_1 très proches quel que soit l'échantillon, une valeur moyenne de 3,4 nm sera utilisée. Ainsi la surface par brosse dans la matrice est déterminée par l'équation (22).

$$S_{Matr} \cong \frac{2}{\sqrt{3}} d_1^2 \cong 13 \text{ nm}^2 \quad (22)$$

L'organisation spatiale des brosses à l'interface peut être étudiée à partir du diamètre des sphères de PMMA, D_A . Ces valeurs permettent d'accéder directement au nombre de chaînes de PMMA au sein d'une sphère, et donc au nombre de brosses à la surface d'une sphère, appelé nombre d'agrégation Q . Ce nombre est calculé selon le rapport du volume d'une sphère et le volume d'une chaîne terminale de PMMA de degré de polymérisation n_A , équation (23).

$$Q = \frac{4/3 \pi (D_A/2)^3}{v_A n_A} = \frac{\pi D_A^3}{6 v_A n_A} \quad (23)$$

Connaissant la surface d'une sphère et le nombre de brosses à la surface, il est possible de définir la surface par brosse à l'interface, S_{interf} , par l'équation (24).

$$S_{Interf} = \frac{\pi D_A^2}{Q} = \frac{6 v_A n_A}{D_A} \quad (24)$$

Tableau 14 : Tableau récapitulatif de l'état des brosses à l'interface des sphères de PMMA

Échantillon	n_A	n_{BB}	D_{PMMA} (nm)	Q Nombre d'agrégation	S_{interf} (nm ²)
M300_1	100	302	20,8	333	4,1
M300_2	166	302	25,5	373	5,5
M300_3	276	302	30,2	372	7,7
M900_1	190	938	24,3	280	6,6
M900_2	325	938	32,3	386	8,5
M900_3	656	938	50,9	749	10,9
M1200_1	360	1065	33,4	384	9,1
M1200_2	480	1065	42,8	609	9,5
M1200_3	810	1065	45,7	438	15,0
M600_3	677	602	45,6	520	15,0
M1500_3	867	1483	50,3	546	14,6

L'analyse des valeurs obtenues, Tableau 14, permet d'observer un état de contrainte différent suivant les valeurs de n_A et de n_{BB} . Dans le cas de sphères de PMMA de faibles dimensions, la brosse à l'interface est dans un état particulièrement contraint avec une surface jusqu'à trois fois plus petite que la surface moyenne de ces brosses dans la matrice. En effet, l'échantillon M300_1 présente une surface par brosse à l'interface de 4,1 nm² alors que la surface moyenne dans la matrice est de 13 nm². Alors que dans le cas de blocs de longueurs plus importantes, l'état des brosses peut être qualifiée comme étant relâché avec des surfaces supérieures à celle dans la matrice (15,0 nm² pour les échantillons M1200_3 et M600_3).

En substituant l'équation (24) à l'équation (21), il est possible d'établir une relation entre la surface des brosses de PDMS à la surface des sphères de PMMA (S_{interf}) et les valeurs de n_A et de n_{BB} :

$$S_{interf} \sim \frac{n_A^{2/3}}{n_{BB}^{1/3}} \quad (25)$$

Cette équation (25) a pu être vérifiée à l'aide des données expérimentales obtenues sur l'ensemble des échantillons à chaînes courtes, Figure 64.

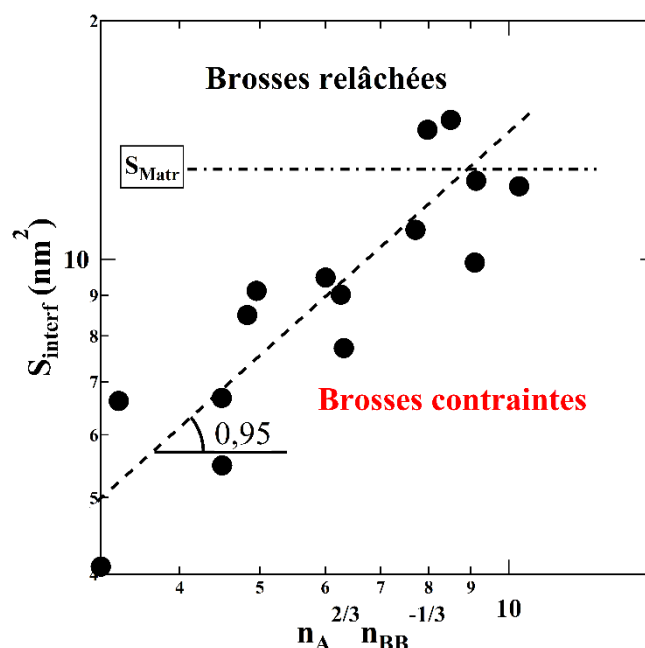


Figure 64 : État des brosses de PDMS à l'interface avec le PMMA

Les résultats obtenus indiquent des variations de contrainte au sein des domaines de PDMS avec la présence d'un état plus dense à proximité des sphères de PMMA. Une corrélation peut ainsi être établie avec les différences de diamètre mesurées par AFM et par analyse des courbes d'intensités SAXS. En effet, les dimensions des sphères obtenues par AFM prennent en compte les sphères de PMMA entourées d'une enveloppe dense de PDMS. L'analyse des facteurs de structure est une première méthode permettant la mise en évidence ainsi que la quantification de l'étendue de ce type perturbation.

- Dimension du domaine de contrainte à l'interface : Facteurs de structure

Les facteurs de structure $S(q)$ ont été extraits des courbes d'intensité SAXS, en les divisant par les facteurs de forme $P(q)$ comme le montre la Figure 65 (A-C). Le fit des facteurs de structure a été réalisé avec le modèle de Kinning-Thomas ; modèle décrivant les interactions de sphères rigides dans des copolymères à blocs [94].

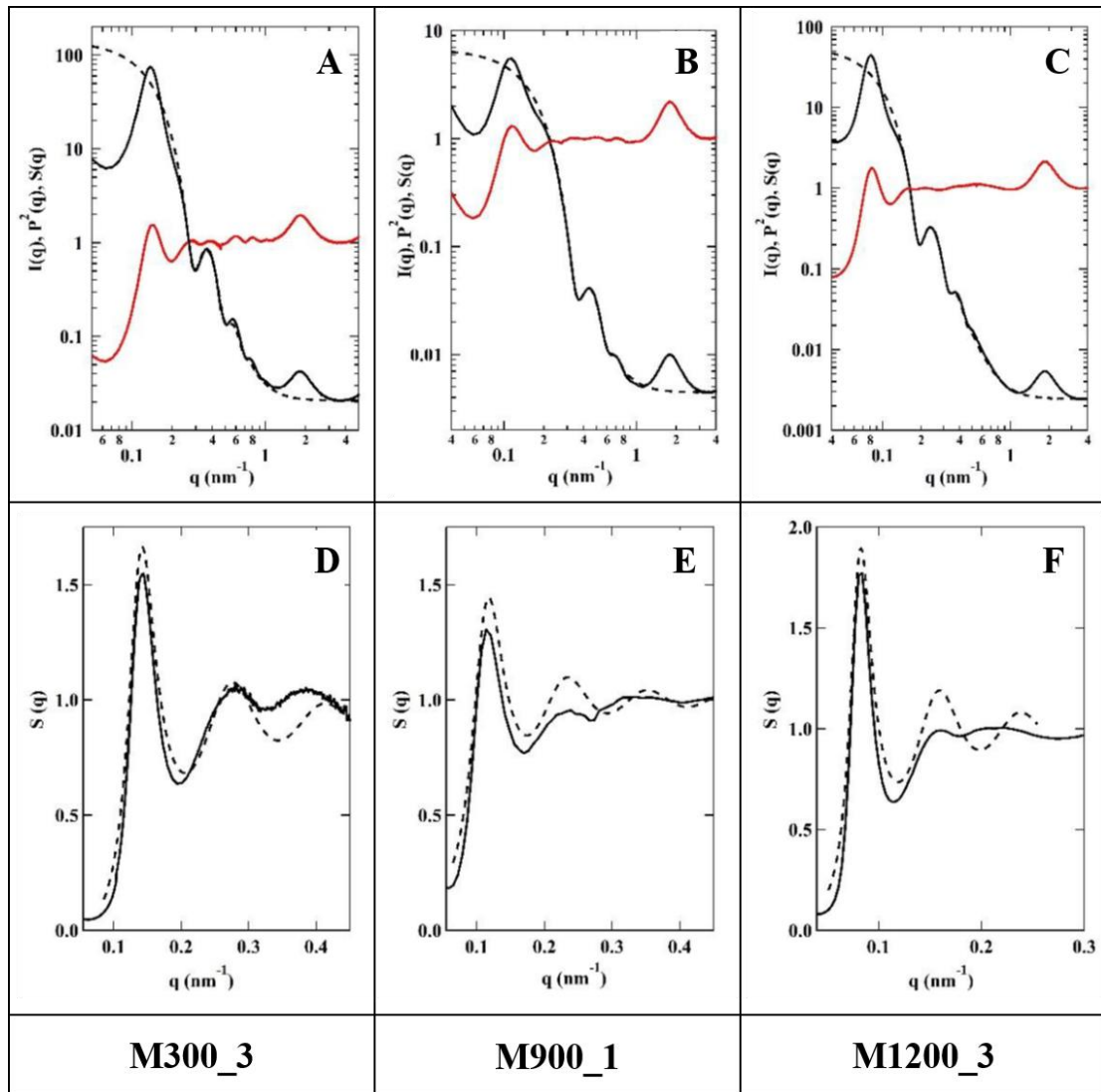


Figure 65 : Courbes SAXS (traits noirs), facteurs de forme (traits en pointillés noirs) et facteurs de structure $S(q)$ (traits rouges) des échantillons M300_3, M900_1 et M1200_3 (A-C) ; fonctions $S(q)$ expérimentales et obtenues à partir du modèle de Kinning-Thomas (pointillés) de ces mêmes échantillons (D-F)

Les fits effectués sur les échantillons M300_3, M900_1 et M1200_3 (Figure 65 (D-F)) montrent que ce modèle de Kinning-Thomas s'adapte bien aux facteurs de structure obtenus avec la reproduction des premiers pics d'interférence à petits angles et également des seconds pics d'amplitude plus ou moins importante. Les dimensions extraites de ces analyses sont indiquées dans le Tableau 15 et notées D_{eff} . Par définition, ces dimensions renseignent sur les diamètres de domaines sphériques rigides. Ainsi les sphères de PMMA de diamètres D_A sont entourées par une couche impénétrable de PDMS dont l'épaisseur est calculée d'après l'équation (26) :

$$\Delta R = \frac{D_{eff} - D_A}{2} \quad (26)$$

Tableau 15 : Résultats des fits de $S(q)$ avec le modèle de Kinning-Thomas

Échantillon	D_A (nm)	D_{eff} (nm)	ΔR (nm)
M300_3	30,2	45,6	7,7
M900_1	24,3	53,4	14,6
M1200_3	45,7	79,2	16,8

Les résultats reportés dans le Tableau 15 confirment la présence d'une perturbation locale de la conformation des brosses au contact des sphères de PMMA. Cependant, la qualité des courbes SAXS expérimentales étant variable, le fit des facteurs de structure a parfois été complexe. La mise en place d'équations permettant de caractériser l'architecture à l'interface a donc été effectuée.

- Dimension du domaine de contrainte à l'interface : Méthode analytique

Pour ce faire, un paramètre d'encombrement sans dimension, ϕ , a été introduit correspondant au volume occupé par les brosses de PDMS, $V_{BB}(\Delta)$, dans une coque sphérique d'épaisseur Δ entourant les sphères de PMMA de volume $V_{Coque}(\Delta)$, Figure 66.

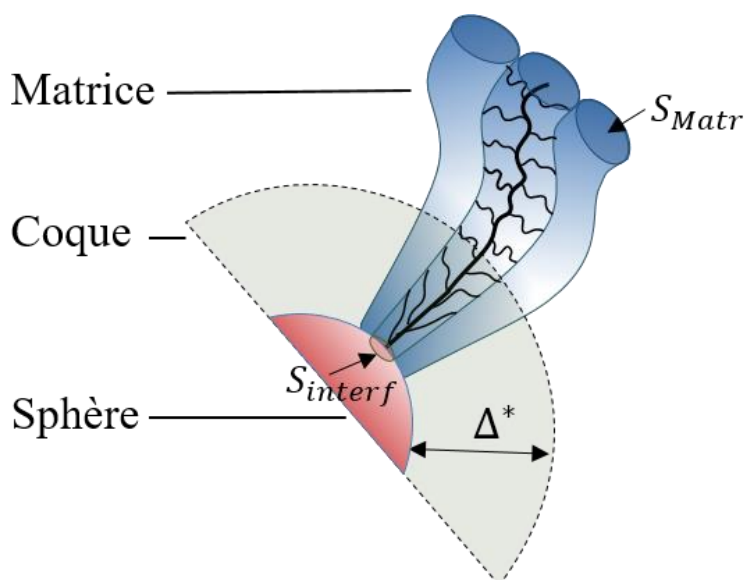


Figure 66 : Représentation schématique de l'interface PDMS-PMMA

Dans cette analyse, les chaînes principales des brosses de PDMS sont décrites comme étant alignées de façon perpendiculaire à la surface des sphères afin de réduire leur surface de contact, voir Figure 66. Le volume occupé par les brosses est ensuite calculé d'après l'équation

(27), où v_{BB} est le volume d'une chaîne latérale et $l_0 = 0,25 \text{ nm}$ est la longueur d'une unité monomère :

$$V_{BB}(\Delta) = \frac{Qv_{BB}\Delta}{l_0} \quad (27)$$

En prenant en compte l'expression du volume d'une coque et en substituant le nombre d'agrégation, $Q = \frac{4\pi R_A^3}{3v_A n_A}$, on obtient l'équation (28) :

$$\phi(\Delta) = \frac{R_A^3 V_{sc}}{v_A n_A l_0} (3R_A^2 + 3R_A \Delta + \Delta^2)^{-1} \quad (28)$$

Une valeur du paramètre d'encombrement, $\phi > 1$ indique que l'ensemble des monomères des chaînes latérales ne peut pas être contenu dans la coque sphérique. Cette valeur de paramètre d'encombrement à la surface de la sphère ($\phi(0)$) est supérieure à 1 uniquement pour les échantillons M300_1, M300_2 et M900_1 (Tableau 16). Pour ces systèmes, l'arrangement des brosses à proximité de l'interface nécessite l'étirement de la chaîne principale ainsi que l'étirement et l'alignement des chaînes latérales le long de la chaîne principale (Figure 66). Ces contraintes supplémentaires au sein de la brosse se prolongent jusqu'à ce que $\phi \approx 1$. L'épaisseur de la coque sphérique, Δ^* , à l'intersection avec le comportant des brosses dans la matrice peut être calculée en résolvant l'équation (28) avec $\phi = 1$.

Cette analyse peut être étendue au cas où la chaîne principale au contact de la sphère de PMMA soit dans une conformation proche de celle au cœur de la matrice. Dans ce cas, la valeur de l_0 est substituée par la valeur $l_{Matr} = 0,17 \text{ nm}$. L'ensemble des résultats de ces analyses est présenté dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Brosses de PDMS à l'interface avec le PMMA

Échantillon	ϕ_0^1	Δ^{*2} (nm)	$S(\Delta^*)^3$ (nm ²)	ϕ_0^1	Δ^{*2} (nm)	$S(\Delta^*)^3$ (nm ²)
	Conformation étendue $l = l_0$			Conformation de la matrice $l = l_{Matr}$		
M300_1	1,72	6,2	10,4	2,53	11,6	18,2
M300_2	1,27	3,2	8,6	1,87	8,9	15,9
M300_3	0,91	/	/	1,33	4,5	13,0
M900_1	1,06	0,7	7,4	1,56	5,8	14,5
M900_2	0,83	/	/	1,21	3,2	12,2
M900_3	0,64	/	/	0,94	/	/
M1200_1	0,77	/	/	1,13	2,0	11,4
M1200_2	0,74	/	/	1,08	1,7	11,0
M1200_3	0,47	/	/	0,69	/	/
M1500_3	0,48	/	/	0,71	/	/

¹ Paramètre d'encombrement ϕ (Δ) pour $\Delta = 0$

$$^2 \Delta^* = \frac{-3 + \sqrt{12\phi_0 - 3}}{4} D_A$$

³ Aire de la brosse à la distance Δ^* de la surface de la sphère de PMMA

Les résultats présentés dans le Tableau 16 montrent que l'étendue de la perturbation locale Δ^* est dépendante de la longueur des blocs A et B. Pour les trois séries d'échantillons étudiées ici, Δ^* décroît avec l'augmentation de n_A . Par exemple, entre les échantillons M300_1 et M300_2, l'épaisseur de la coque sphérique passe de 11,6 à 4,5 nm. De la même façon, Δ^* décroît avec l'augmentation de n_{BB} .

La réalisation d'expérience de diffusion des neutrons permettrait de sonder directement la conformation des brosses de PDMS à l'interface [109]. Ce type d'expérience n'a pas pu être effectué en raison d'un travail de synthèse laborieux avec la nécessité de synthétiser des brosses de PDMS présentant des extrémités deutérées.

- Conclusion sur l'état de contrainte à l'interface :

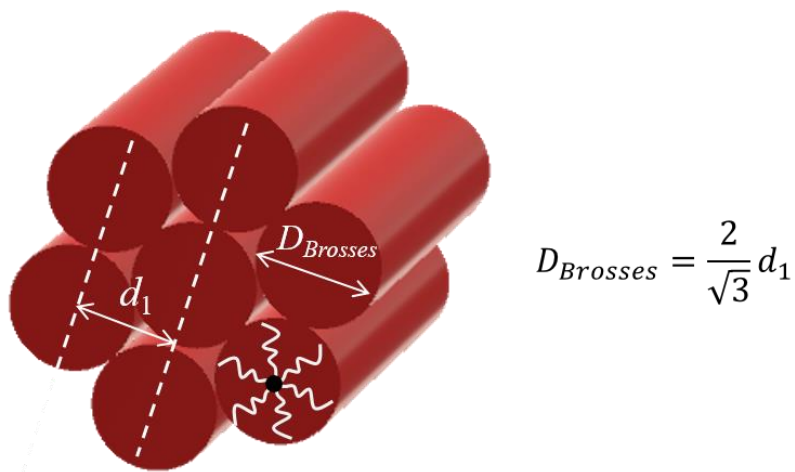
Les analyses SAXS et AFM de l'état statique ont montré leur pertinence en permettant l'identification d'une phase de transition au niveau de l'interface entre les domaines formés lors de l'auto-assemblage de copolymères à brosse. Ces techniques, en particulier l'analyse SAXS, combinées à une connaissance exacte des compositions chimique, ont permis d'établir des équations et de mesurer l'étendue de cette perturbation. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication en avril 2019 dans le journal *Macro Letters* : « Strained Bottlebrushes in Super-Soft Physical Networks » [110].

Cette perturbation engendre la présence d'une coque impénétrable, ce qui pourra entraîner des répercussions sur le comportement mécanique des échantillons. En effet, celle-ci entoure les domaines rigides de la structure, représentés par les sphères de PMMA, et augmente donc artificiellement la fraction de domaines indéformables.

Maintenant que les dimensions ainsi que l'architecture globale de la structure ont été identifiées, le dernier domaine à explorer est la phase de PDMS. Cette phase ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante aura un impact majeur sur le comportement mécanique des matériaux.

c) Organisation au sein de la matrice constituée de brosses de PDMS

Dans les structures obtenues par auto-assemblage et étudiées dans cette thèse, la matrice a été définie comme étant la phase majoritaire représentant jusqu'à 98% en volume de la matière. Celle-ci constituée par les brosses de PDMS présente un état bien particulier. Comme vu dans lors des analyses préliminaires, les brosses ont tendance à s'organiser sous forme hexagonale (p.74). Cette organisation régulière peut être définie comme une structure cristalline. Parallèlement, avec une $T_g \approx -120^\circ\text{C}$, son comportement peut être assimilé à celui d'un liquide. La combinaison de ces deux comportements indique que cette phase de PDMS est dans un état que l'on peut considérer comme cristal liquide. Cette phase, isotrope à l'état statique, peut localement être représentée comme sur le schéma de la Figure 67.



$$D_{Brosses} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_1$$

Figure 67 : Représentation schématique de l'organisation locale des brosses de PDMS

Dans le but d'étudier l'organisation de ces brosses au-delà d'un arrangement local, l'ensemble des dimensions structurales obtenues par analyses SAXS (d_1 , D_A et d_3) a été utilisé.

La première étape consiste à étudier la longueur des brosses de PDMS au sein de la structure. Pour ce faire, la brosse de PDMS peut être décomposée sous la forme de cylindre, de hauteur h , représentant l'espace occupé par une chaîne latérale v_{BB} , Figure 68.

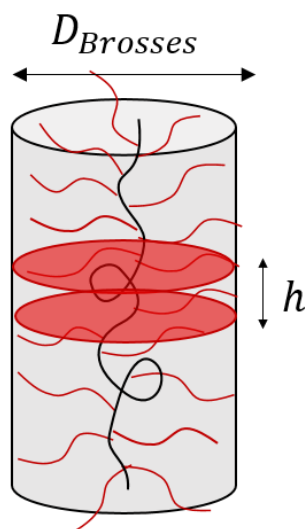


Figure 68 : Décomposition sous forme de cylindre de la brosse de PDMS

Cette valeur h reflète la longueur d'une unité monomère de la brosse, elle peut être calculée pour chaque échantillon d'après l'équation (29) utilisant la surface moyenne de la brosse déterminée à partir de la position du pic d_1 .

$$h = \frac{\sqrt{3} \cdot v_{BB}}{2d_1^2} \quad (29)$$

Dans le cas de $n_{sc} = 14$, le volume de la chaîne latérale courte est $v_{BB} = 1,728 \text{ nm}^3$ tandis que pour une chaîne latérale longue ($n_{sc} = 70$), $v_{BB} = 8,543 \text{ nm}^3$.

La pré-tension de la chaîne principale est appelée pré-tension microscopique (β_{micro}). Elle peut être calculée d'après l'équation (16), $\beta = \frac{\langle R_{in}^2 \rangle}{\langle R_{max}^2 \rangle}$, avec R_{in} étant la longueur d'une unité monomère dans la brosse de PDMS (h) et R_{max} la longueur d'une unité monomère dans une conformation étendue ($l_0 = 0,25 \text{ nm}$).

La valeur h peut également être utilisée dans le but de calculer la longueur totale de la brosse de PDMS. Il faut alors imaginer la brosse dépliée tout en considérant la présence d'une pré-tension au sein de la chaîne principale β_{micro} . Cette longueur totale de la brosse dépliée est notée L_{Brosse} et est calculée d'après l'équation (30).

$$L_{Brosse} = n_{BB} \cdot h \quad (30)$$

Cette longueur L_{Brosse} peut être comparée à la distance entre deux sphères de PMMA $L_{intersphères}$. De la même façon que pour la pré-tension microscopique, il est possible de parler de pré-tension macroscopique β_{macro} , liée aux repliements et à l'enchevêtrement des brosses. L'équation (16) est utilisée avec R_{in} étant la distance $L_{intersphères}$ définie par l'équation (31) et R_{max} la longueur de la brosse dépliée L_{Brosse} .

$$L_{intersphères} = \frac{3}{\sqrt{6}} \cdot d_3 - D_{PMMA} \quad (31)$$

Le calcul de β_{macro} peut être effectué uniquement si l'on considère que les brosses de PDMS relient systématiquement deux sphères de PMMA voisines. En effet, la distance entre deux sphères non voisines est généralement supérieure à la longueur de la brosse même dans sa conformation étendue ($n_{BB}l_0$). Il faut également noter que chaque sphère de PMMA est entourée de 12 sphères voisines en considérant l'empilement hexagonal compact. Ainsi l'incertitude sur la distance $L_{intersphères}$ peut être considérée comme négligeable.

Finalement, les calculs effectués précédemment permettent de définir l'allongement maximum de la structure, λ_{max} . Et ce, considérant que λ_{max} est uniquement lié au dépliement total des brosses de PDMS et non pas à une déformation des domaines de PMMA. Ces valeurs sont calculées en utilisant l'équation (32).

$$\lambda_{max} = \frac{D_{PMMA} + L_{Brosse}}{L_{intersphères}} \quad (32)$$

L'ensemble des résultats énoncés dans cette partie est présenté dans le Tableau 17 et le Tableau 18 respectivement associés aux échantillons à chaînes latérales courtes et longues.

Tableau 17 : Résultats de l'analyse SAXS des brosses de PDMS à chaînes courtes

Échantillon	h (nm)	L_{Brosse} (nm)	$L_{intersphères}$ (nm)	β_{micro}^1 (nm)	β_{macro}^2 (nm)	λ_{max}
M300_1	0,127	38,2	31,7	0,26	0,69	1,86
M300_2	0,126	38,0	29,6	0,25	0,60	2,14
M300_3	0,126	38,0	25,8	0,25	0,46	2,65
M900_1	0,124	116,0	43,7	0,24	0,14	3,21
M900_2	0,127	118,8	40,3	0,26	0,12	3,75
M900_3	0,128	120,2	45,7	0,26	0,14	3,75
M900_I	0,127	118,6	52,7	0,26	0,20	2,96
M900_II	0,131	122,9	49,4	0,28	0,16	3,40
M900_III	0,131	122,9	83,4	0,28	0,46	2,33
M900_IV	0,130	122,2	63,7	0,27	0,27	3,00
M900_V	0,133	124,3	96,0	0,28	0,60	2,47
M1200_1	0,118	125,9	47,9	0,22	0,14	3,32
M1200_2	0,118	125,9	54,1	0,22	0,18	3,12
M1200_3	0,119	126,6	49,1	0,23	0,15	3,51
M600_3	0,127	76,2	45,5	0,26	0,36	2,68
M1500_3	0,129	191,1	54,9	0,27	0,08	4,40

$$^1 \beta_{micro} = \left(\frac{h}{l_0}\right)^2$$

$$^2 \beta_{macro} = \left(\frac{L_{intersphères}}{L_{Brosse}}\right)^2$$

La comparaison des valeurs de β_{micro} montre que la longueur des blocs A et B a peu d'importance sur la contrainte au sein de la chaîne principale. Ces longueurs ont une influence

plus importante sur les valeurs de β_{macro} . En effet, les échantillons avec un $n_{BB} = 302$ présentent des valeurs comprises entre 0,46 et 0,69. Pour des n_{BB} supérieurs, les valeurs de β_{macro} diminuent jusqu'à atteindre une valeur de 0,08 pour l'échantillon M1500_3. La longueur des chaînes de PMMA a moins d'influence sur ce β_{macro} . Si on observe les échantillons par série, uniquement la série M300_x montre une variation avec une diminution de la contrainte macroscopique lorsque n_A augmente.

Tableau 18 : Résultats de l'analyse SAXS des brosses de PDMS à chaînes longues

Échantillon	h (nm)	L_{Brosse} (nm)	$L_{intersphères}$ (nm)	β_{micro} (nm)	β_{macro} (nm)	λ_{max}
100_1	0,147	16,4	22,9	0,34	1,94	1,24
100_2	0,148	16,6	26,1	0,35	2,46	1,22
100_3	0,149	16,7	26,7	0,35	2,57	1,32
300_1	0,145	42,8	62,3	0,34	2,11	1,09
300_2	0,147	43,4	56,0	0,34	1,66	1,31
300_3	0,150	44,3	64,3	0,36	2,11	1,40
300_4	0,148	43,9	73,1	0,35	2,77	1,49
450_1	0,153	68,9	56,6	0,38	0,67	1,65
450_2	0,154	69,1	63,6	0,38	0,85	1,71
450_3	0,154	69,3	58,7	0,38	0,72	1,90
450_4	0,155	69,9	70,6	0,39	1,02	1,76

La première observation entre les échantillons à chaînes latérales courtes et longues porte sur les différences entre les valeurs de β_{micro} . Encore une fois relativement constante pour n_{sc} fixe, ces valeurs sont supérieures pour les chaînes latérales longues. Cette augmentation de la contrainte peut s'expliquer par un encombrement stérique supérieur avec un $n_{sc} = 70$.

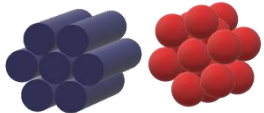
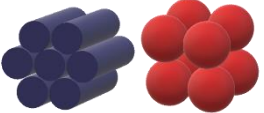
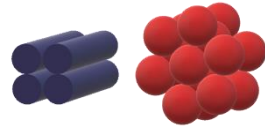
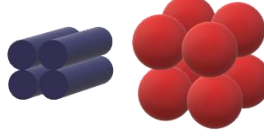
Les valeurs β_{macro} obtenues sont plus complexes à expliquer. Avec des valeurs supérieures à 1, dans le cas des séries 100_x et 300_x (en rouge dans le Tableau 18), ces résultats ne peuvent pas être justifiés si l'on considère des structures auto-assemblées parfaitement définies. C'est-à-dire avec un arrangement hexagonal des brosses de PDMS et un

arrangement hexagonal des sphères de PMMA. Si l'on considère ces arrangements comme des paramètres, il est possible d'établir quatre structures hypothétiques :

- Structure 1 : Arrangement hexagonal des sphères et des brosses
- Structure 2 : Arrangement aléatoire des sphères, hexagonal des brosses
- Structure 3 : Arrangement hexagonal des sphères, aléatoire des brosses
- Structure 4 : Arrangement aléatoire des brosses et des sphères

Ces quatre structures hypothétiques permettent d'effectuer le calcul de nouvelles valeurs de β_{macro} , Tableau 19. Afin, de clarifier les données obtenues, ce tableau comprend un rappel des structures ainsi que des équations permettant d'accéder aux valeurs de β_{macro} .

Tableau 19 : Valeurs de β_{macro} en fonction de l'arrangement des sphères et des brosses

Échantillon	β_{macro}			
	Structure 1 $\beta_{macro} = \left(\frac{\frac{3}{\sqrt{6}} d_3 - D_{PMMA}}{\frac{\sqrt{3}}{2} n_{BB} \frac{v_{BB}}{d_1^2}} \right)^2$ 	Structure 2 $\beta_{macro} = \left(\frac{d_3 - D_{PMMA}}{\frac{\sqrt{3}}{2} n_{BB} \frac{v_{BB}}{d_1^2}} \right)^2$ 	Structure 3 $\beta_{macro} = \left(\frac{\frac{3}{\sqrt{6}} d_3 - D_{PMMA}}{n_{BB} \frac{v_{BB}}{d_1^2}} \right)^2$ 	Structure 4 $\beta_{macro} = \left(\frac{d_3 - D_{PMMA}}{n_{BB} \frac{v_{BB}}{d_1^2}} \right)^2$ 
100_1	1,94	1,01	1,46	0,76
100_2	2,46	1,24	1,85	0,93
100_3	2,57	1,22	1,93	0,91
300_1	2,11	1,17	1,59	0,88
300_2	1,66	0,86	1,25	0,65
300_3	2,11	0,99	1,58	0,74
300_4	2,77	1,18	2,08	0,88
450_1	0,67	0,37	0,51	0,27
450_2	0,85	0,42	0,63	0,31
450_3	0,72	0,34	0,54	0,25
450_4	1,02	0,46	0,76	0,35

Le Tableau 19 présente les valeurs de β_{macro} en fonction de l'arrangement des sphères de PMMA et des brosses de PDMS. Lorsque les valeurs apparaissent en noir, la structure mentionnée peut être envisagée. Par exemple, l'unique possibilité d'arrangement de la série 100_x consiste en un arrangement aléatoire des sphères et des brosses (Structure 4).

Dans le cas de brosses à chaînes latérales longues, la structure exacte n'a pas pu être clairement établie à l'aide des expériences réalisées. Néanmoins ces calculs de β_{macro} permettent d'obtenir des informations concernant les structures envisageables.

Bien que supérieures aux valeurs attendues, les contraintes macroscopiques des systèmes, définies par des arrangements hexagonaux, peuvent être étudiées en suivant leur évolution en fonction de la longueur des blocs de PMMA et de PDMS.

Comme pour les échantillons à chaînes latérales courtes, la pré-tension macroscopique β_{macro} diminue avec une augmentation de n_{BB} passant de valeurs supérieures à 2 pour la série 100_x à des valeurs inférieures à 1 pour la série 450_X. La différence principale avec les échantillons à chaînes courtes se situe sur la variation de β_{macro} en fonction de n_A . En effet, l'augmentation de la longueur des chaînes terminales de PMMA entraîne une augmentation de la contrainte macroscopique.

Finalement, l'étude des valeurs de λ_{max} peut être effectuée et conduit à la même conclusion quel que soit le degré de polymérisation des chaînes latérales des brosses de PDMS. L'augmentation des contraintes macroscopiques entraîne une diminution de λ_{max} . Dans ce travail, la pré-tension globale de la brosse de PDMS β_{exp} , est par définition le produit du β_{macro} par le β_{micro} (équation (33)). Les β_{exp} calculés et présentés dans le Tableau 20, permettent de vérifier expérimentalement l'équation (4), $\beta = \frac{1}{\lambda_{max}^2}$, Figure 69.

$$\beta_{exp} = \left(\frac{L_{intersphères}}{n_{BB} l_0} \right)^2 = \beta_{macro} \cdot \beta_{micro} \quad (33)$$

Tableau 20 : Valeurs de contrainte globale expérimentale, β_{exp}

Échantillon $n_{sc} = 14$	β_{exp}	Échantillon $n_{sc} = 70$	β_{exp}
M300_1	0,177	100_1	0,669
M300_2	0,154	100_2	0,869
M300_3	0,117	100_3	0,912
M900_1	0,035	300_1	0,708
M900_2	0,030	300_2	0,573
M900_3	0,038	300_3	0,756
M1200_1	0,032	300_4	0,976
M1200_2	0,041	450_1	0,253
M1200_3	0,034	450_2	0,320
M600_3	0,091	450_3	0,272
M1500_3	0,022	450_4	0,393

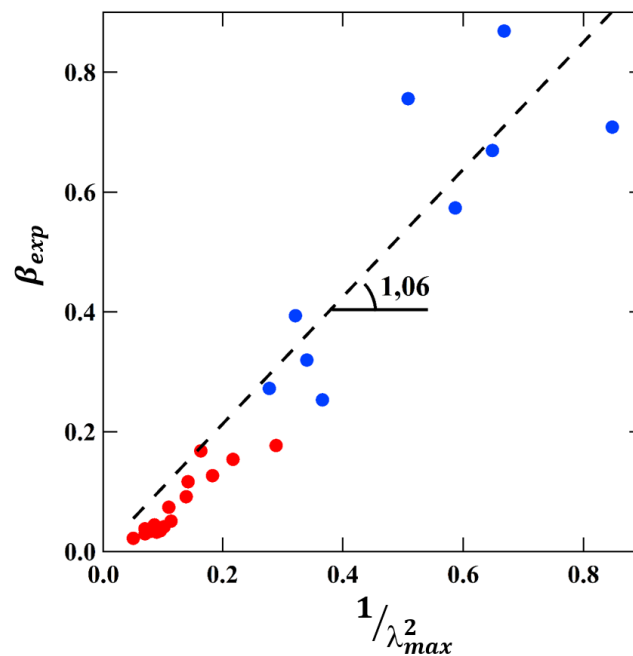


Figure 69 : Vérification expérimentale de la relation entre β et λ_{max} pour les échantillons à chaînes latérales courtes (points rouges) et longues (points bleus)

- Synthèse des résultats sur l'état statique :

Les premiers résultats issus des analyses AFM et SAXS ont permis d'établir l'architecture type obtenue lors de l'auto-assemble de copolymères à brosse. Cette structure est définie par la présence de domaines sphériques de PMMA reliés par les brosses de PDMS. Ce modèle est parfaitement applicable pour la plupart des échantillons à chaînes latérales courtes. Dans le cas de chaînes longues, la structure semble plus hétérogène en raison de fortes contraintes liées à la présence de chaînes latérales de longueur comparables aux chaînes terminales de PMMA. D'une façon générale les expériences menées ont permis de confirmer les relations établies de façon théorique entre les dimensions des domaines et les paramètres de longueur de blocs.

L'organisation des sphères a également pu être déterminée à l'aide de la comparaison de valeurs expérimentales et théoriques. Ainsi, les sphères incluses dans la matrice de PDMS s'organisent préférentiellement selon un empilement hexagonal compact.

Une étude approfondie de l'interface entre le PDMS et le PMMA a montré que la longueur de chacun des blocs a une forte influence sur l'état de contrainte. Et ce, avec des surfaces occupées par les brosses sur les sphères de PMMA pouvant aller du simple au triple. La structure type peut être schématisée comme sur la Figure 70.

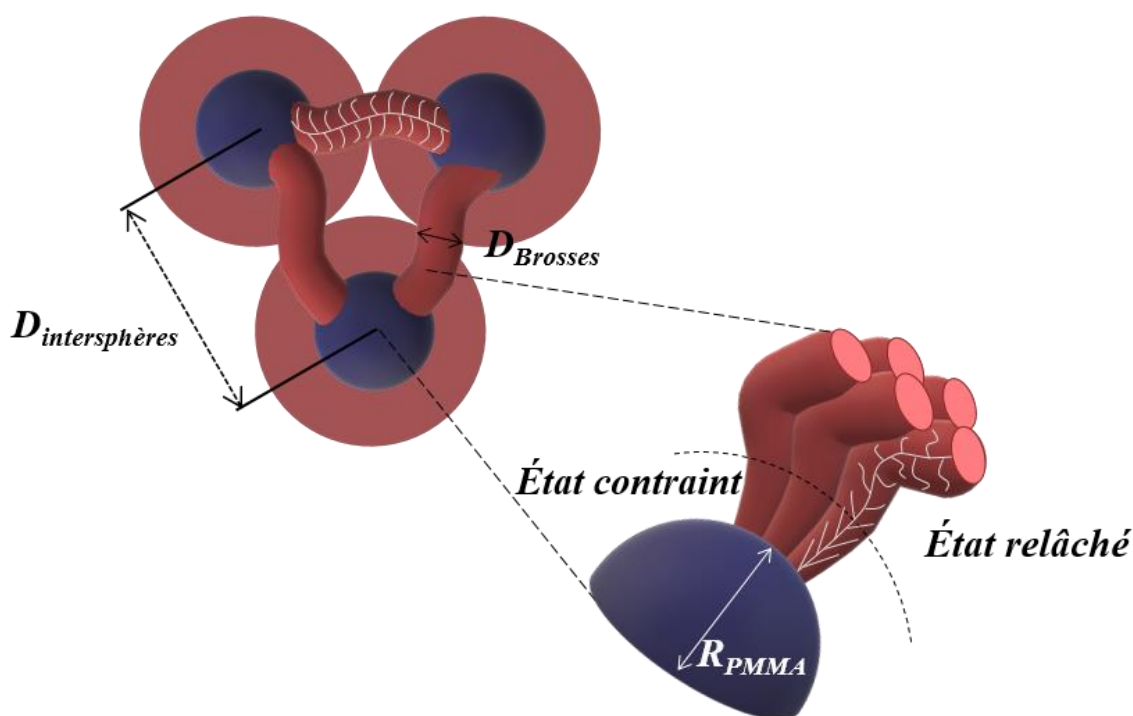


Figure 70 : Représentation schématique de la structure globale et de l'interface

Enfin, l'état des brosses de PDMS a pu être exploré à travers l'étude du facteur de pré-tension β . L'utilisation de la technique d'analyse SAXS se révèle pertinente pour cette étude puisqu'elle a permis de déterminer la contribution de la chaîne principale (β_{micro}) ainsi que celle dû au repliement de la brosse (β_{macro}). Ces résultats ont finalement permis de vérifier expérimentalement l'équation $\beta = \frac{1}{\lambda_{max}^2}$.

III.2 Analyses dynamiques *in-situ* des systèmes de PMMA-PDMS-PMMA

Le comportement mécanique d'un matériau est défini par son état statique, vu précédemment, et par les mécanismes entrant en jeu lors de déformations. Afin d'obtenir des informations sur ses mécanismes, le suivi des dimensions structurales a été réalisé en fonction de la déformation, par analyse SAXS. Ces dimensions ont été relevées dans la direction d'étirage ainsi que dans la direction équatoriale comme le montre la Figure 71. Ces analyses ont nécessité un temps de mesure important sur les lignes de lumière, ainsi l'ensemble des échantillons n'a pas pu être analysé de façon dynamique *in-situ*. De la même façon, l'analyse SAXS a pu être effectuée que pour des valeurs de déformation λ restreintes.

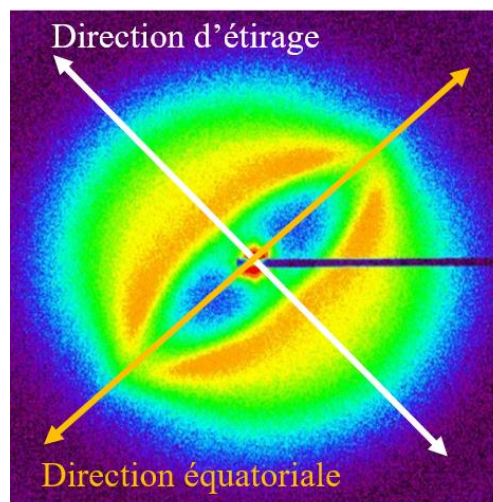


Figure 71 : Exemple de cliché 2D SAXS obtenu sur un échantillon ayant subi une déformation uniaxiale

III.2.1 Introduction à l'analyse dynamique *in-situ*

En vue d'effectuer des analyses SAXS au cours de déformations uniaxiales, une exploration a été effectuée de façon préalable. Celle-ci a porté sur l'étude de la réversibilité du système ainsi que sur l'évaluation des domaines entrant en jeu lors de déformations.

a) Réversibilité du système après un cycle déformation-relaxation

Lorsque l'on étudie un matériau dans le but d'expliquer ces propriétés mécaniques, il est primordial de contrôler sa réversibilité, c'est à dire s'il revient à son état initial après une déformation non destructive. Dans le cas des élastomères qui sont étudiés, la vérification de la réversibilité du système a été réalisée par analyse SAXS. Pour ce faire, l'échantillon M300_1 a été analysé à son état initial puis a subi une déformation uniaxiale de 150 %. De retour à son état initial, il a nouveau été analysé. Les courbes SAXS de cette expérience sont présentées sur la Figure 72.

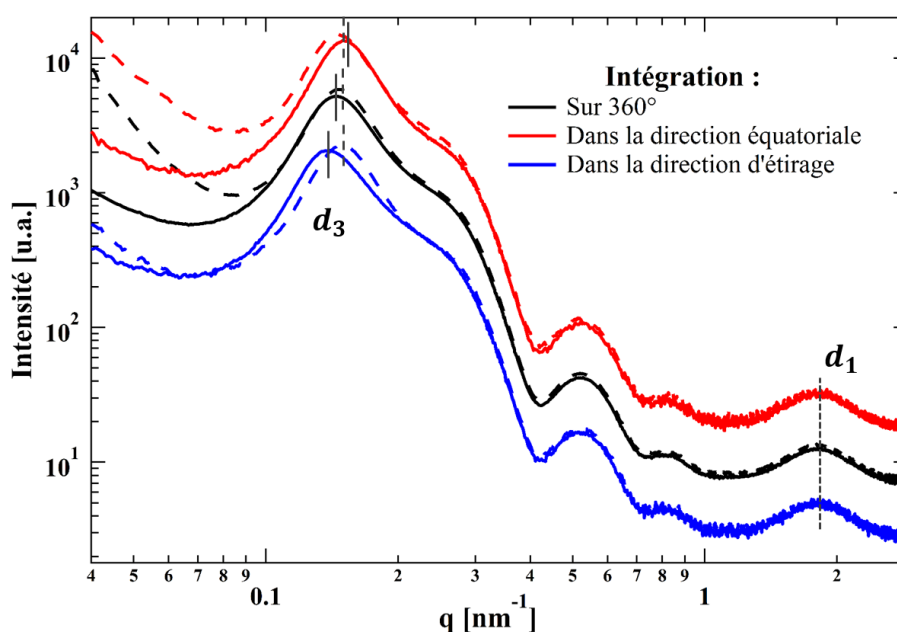


Figure 72 : Superposition des courbes SAXS de l'échantillon M300_1 avant (traits pleins) et après étirement (pointillés)

Les analyses SAXS avant et après déformation montrent une conservation des positions du pic d_1 et du facteur de forme. La position du pic d_3 se trouve légèrement modifiée avec une différence de 2 % entre les positions moyennes avant et après déformation. Cette différence étant négligeable, ces matériaux ultra-souples peuvent être considérés comme réversibles après déformation.

Une observation a été faite sur l'écart entre les positions du pic d_3 suivant la direction d'étirage ou la direction équatoriale. Celle-ci est de 8 % à l'état initial et 2 % après étirage. Cet écart avant étirage peut être expliqué par les raisons évoqués dans la partie sur l'orientation à l'état statique ; une orientation dû à la mise en place sur le porte échantillon. Cet écart avant étirage peut s'expliquer par l'orientation prise dû à la mise en place sur le porte échantillon. Ce

qui est également évoqué dans la partie sur l'orientation à l'état statique (p.71). Après étirage, le plastomère revient à son état initial isotrope.

b) Étude des domaines affectés par une déformation longitudinale

De façon intuitive, les domaines affectés par une quelconque déformation dans les systèmes étudiés devraient être les domaines correspondant au PDMS puisque sa température de transition vitreuse est nettement inférieure à la température ambiante. Cependant, il est nécessaire de vérifier que les domaines de PMMA ne soient pas impactés même pour des taux de déformation proches de λ_{max} .

Pour se faire, les courbes SAXS de l'échantillon M300_2 ont été observées dans les directions d'étirage et équatoriale. Les courbes dans la direction d'étirage sont présentées sur la Figure 73. Cette figure montre un déplacement important de la position du pic principal d_3 et un léger déplacement du pic d_1 vers les petits q . Dans la direction équatoriale, ces mêmes déplacements sont observés mais vers de plus grands angles. Au contraire, l'observation des courbes SAXS obtenues sur l'échantillon M300_2 ayant subi une déformation allant jusqu'à 256 % montre une position inchangée des oscillations du facteur de forme.

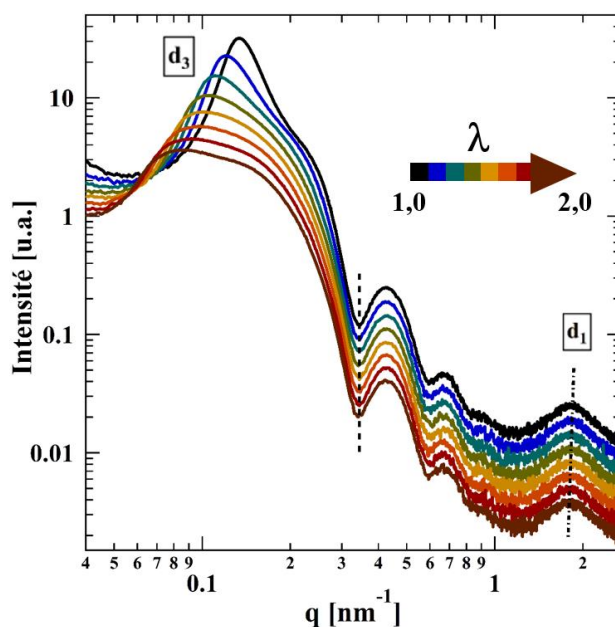


Figure 73 : Courbes SAXS dans la direction d'étirage de l'échantillon M300_2 durant une déformation longitudinale de $\lambda = 1,0$ à $\lambda = 2,0$

La conservation de la dimension des sphères de PMMA combinée aux déplacements des pics d_1 et d_3 confirme l'hypothèse suivante : les mécanismes entrant en jeu lors de déformation

se situent au sein des brosses de PDMS et non pas au niveau des nœuds de réticulation physique de PMMA.

Afin d'observer les conditions nécessaires à la déformation des domaines de PMMA, des analyses dynamiques *in-situ* de l'échantillon M300_3 ont été réalisées sur la ligne de lumière BM26. Plus précisément, ces analyses permettent d'observer la position du facteur de forme sur les courbes d'intensité obtenues lors de déformation allant jusqu'à la rupture, à trois températures différentes : la température ambiante (T_{amb}) et deux températures supérieures à la T_g (140 et 182°C).

Les déformations effectuées à T_{amb} et 140°C n'ont pas montrées de modification de la géométrie des domaines sphériques de PMMA. Cette déformation est apparue uniquement lors de l'expérience menée à 182°C, température supérieure de 70°C à la T_g , à un taux de déformation de 290 % ce qui correspond au dernier taux de déformation analysé avant rupture de l'échantillon, voir Figure 74. Sur cette Figure, l'absence de point pour certaines valeurs de q , sur les courbes SAXS dans les directions d'étirage et équatoriale, sont dues à la présence de gap entre les modules sur le détecteur Pilatus 1 M utilisé sur la BM26. Le diamètre des sphères de PMMA est de 30,2 nm à l'état statique. Après étirage à 182°C, les diamètres relevés sont de 30,8 nm dans la direction d'étirage et 30,0 nm dans la direction équatoriale. Les domaines de PMMA ne sont alors plus de forme sphérique mais de forme ellipsoïdale avec un rapport grand axe/petit axe de 1,03.

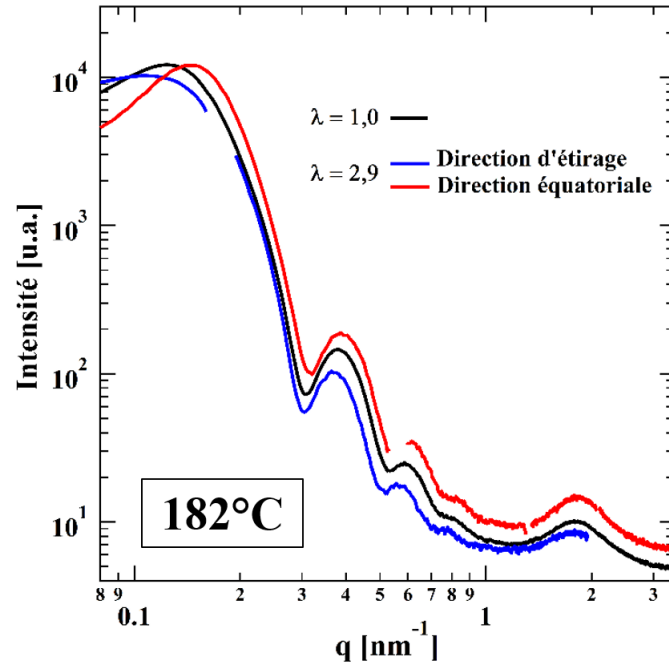


Figure 74 : Courbes SAXS de l'échantillon M300_3 à $\lambda=1,0$ (noir), à l'état étiré ($\lambda=2,9$) dans les directions d'étirage (bleu) et équatoriale (rouge)

Pour conclure, les déformations des domaines de PMMA sont possibles seulement en appliquant des conditions drastiques (182°C). Ils sont donc indéformables à température ambiante. Dans la suite de ce travail, seule l'évolution de l'orientation et de la position des pics d_1 et d_3 sera considérée.

III.2.2 Évolution de l'orientation de la structure

Dans un matériau polymérique, une déformation entraîne nécessairement une orientation des chaînes dans la direction d'étirage. Pour les systèmes étudiés dans ce chapitre, l'orientation au sein de la structure peut être observée suivant l'orientation des brosses de PDMS et l'évolution de l'organisation des sphères de PMMA.

a) Orientation des brosses de PDMS

Cette orientation des brosses est quantifiée à l'aide du facteur d'orientation d'Herman. Celui-ci est calculé en utilisant l'intensité diffusée en fonction de l'angle θ , formé à partir de l'axe de déformation équation (34).

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (34)$$

Les brosses de PDMS étant arrangées de façon hexagonale, le paramètre $\langle \cos^2 \theta \rangle$ doit être décrit selon l'axe moléculaire, équation (35), [111].

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{mol\ axis} = 1 - 2\langle \cos^2 \theta \rangle \quad (35)$$

Finalement, l'orientation est calculée avec le paramètre d'orientation segmentaire $\langle P_2 \rangle$ qui correspond à la moyenne d'ensemble du polynôme de Legendre de second ordre, équation (36) [112].

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle_{mol\ axis} - 1}{2} \quad (36)$$

La combinaison des équations (34), (35) et (36) a permis d'obtenir l'équation (37). De façon expérimentale, le détecteur utilisé sur la ligne de lumière ID02 a permis l'obtention de clichés 2D SAXS sur 2π . Ainsi les valeurs de paramètre d'orientation segmentaire présentées par la suite seront des valeurs moyenne $\langle P_2 \rangle_{moy}$ issues de la moyenne des $\langle P_2 \rangle$ obtenues sur les quatre secteurs angulaires $(0, \frac{\pi}{2})$, $(\frac{\pi}{2}, \pi)$, $(\pi, \frac{3\pi}{2})$ et $(\frac{3\pi}{2}, 2\pi)$.

$$\langle P_2 \rangle = 1 - 3 \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (37)$$

Pour appliquer ces équations, il a fallu obtenir le profil azimutal du pic d_1 pour des échantillons à chaînes latérales courtes et longues.

- Échantillons à chaînes latérales courtes : $n_{sc} = 14$

L'intensité diffusée radialement et uniquement par les brosses de PDMS, est obtenue après soustraction de la ligne de fond aux données azimutales brutes, déterminées par SAXS. Cette intensité au niveau du pic d_1 est présentée sur la Figure 75 pour l'échantillon M300_2 à l'état statique et ayant subi une déformation $\lambda = 2$.

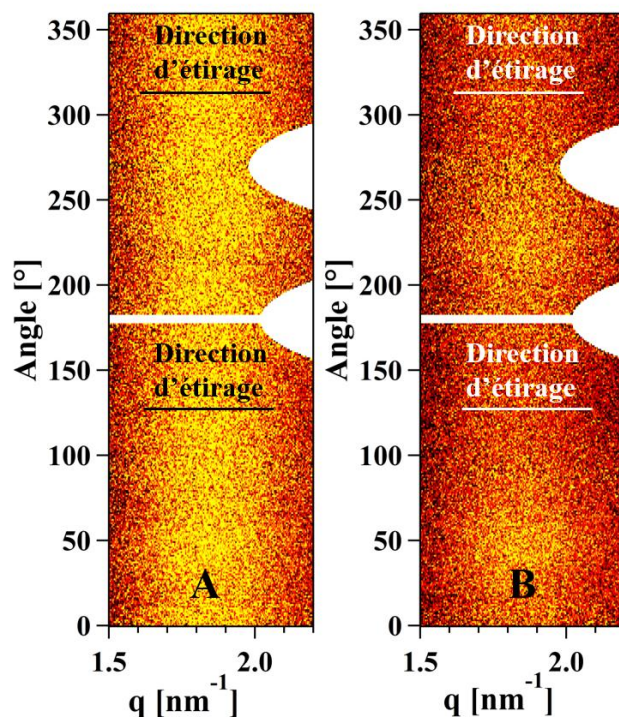


Figure 75 : Clichés azimutaux de l'échantillon M300_2 à $\lambda=1$ (A) et $\lambda=2$ (B)

La Figure 75A montre une intensité constante quelle que soit la direction, ce qui indique un état isotrope. Sur la Figure 75B, l'échantillon M300_2 est visiblement anisotrope puisque l'intensité du pic d_1 est plus importante dans la direction perpendiculaire à la déformation.

Ces données azimutales ont été moyennées sur toute la largeur du pic pour obtenir le profil azimutal illustré sur la Figure 76. Il faut noter une différence d'échelle angulaire entre la Figure 75 et la Figure 76 qui s'explique par la méthode expérimentale décrite précédemment (p.56). Celle-ci consiste à placer le module de déformation uniaxiale à un angle de 45°. Ainsi les données brutes obtenues par SAXS présentent l'étirage à un angle de 135°. L'échelle angulaire a ensuite été modifiée dans le but de faciliter l'interprétation des données et les calculs de facteur d'orientation.

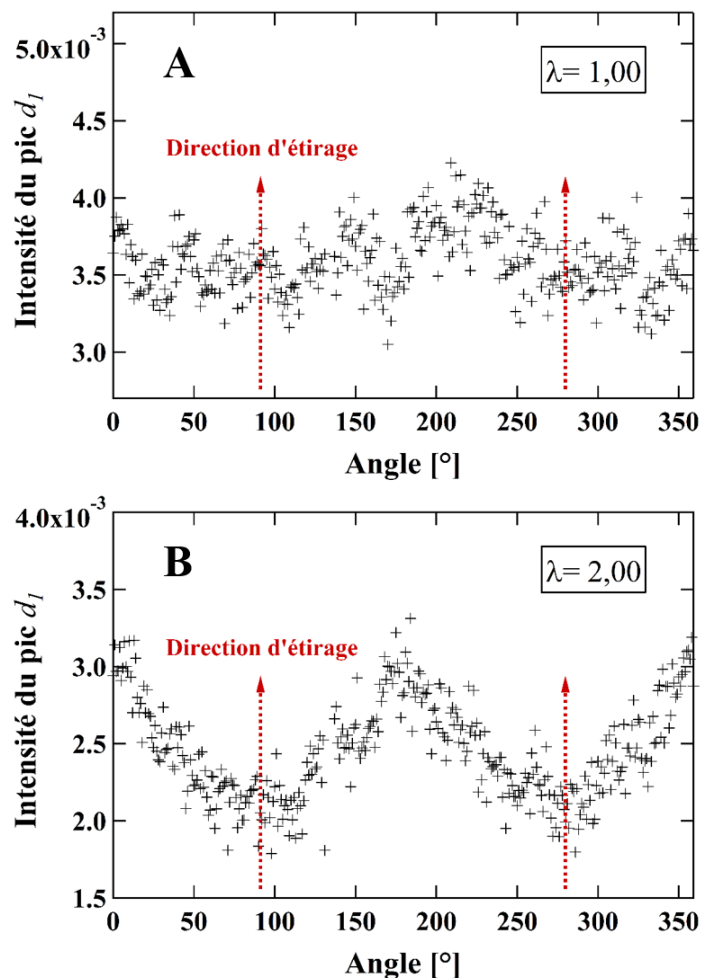


Figure 76 : Profils azimutaux de l'échantillon M300_2 à $\lambda=1$ (A) et $\lambda=2$ (B)

La Figure 76A représentant le profil azimutal de l'échantillon M300_2 à l'état statique montre une intensité stable comme sur le cliché azimutal. Après déformation (Figure 76B), l'intensité est plus faible dans la direction d'étirage. Néanmoins, celle-ci est tout de même égale au deux tiers de l'intensité dans la direction équatoriale ce qui indique une orientation uniquement partielle des brosses de PDMS.

Cette analyse pour un $n_{sc} = 14$ a également été réalisée sur l'échantillon M300_4.

- Échantillons à chaînes latérales longues : $n_{sc} = 70$

Dans le cas d'échantillon à chaînes longues, le pic d_1 se trouve dans le domaine de Porod où la décroissance de l'intensité suit la loi d'échelle $I(q) \sim q^{-4}$. Il a alors été nécessaire de soustraire pour chaque valeur angulaire une fonction de type puissance. Les oscillations dues au facteur de forme n'ont pas pu être soustraites du fait de leur faible amplitude, elles ont donc

été considérées comme négligeables en comparaison de l'amplitude de l'intensité dû aux brosses de PDMS.

Comme pour les échantillons à chaînes latérales courtes, les profils azimutaux sont obtenus en effectuant la moyenne de l'intensité sur toute la largeur du pic d_1 . Les profils azimutaux de l'échantillon 100_3 à l'état statique et pour $\lambda = 1,25$ sont présentés sur la Figure 77.

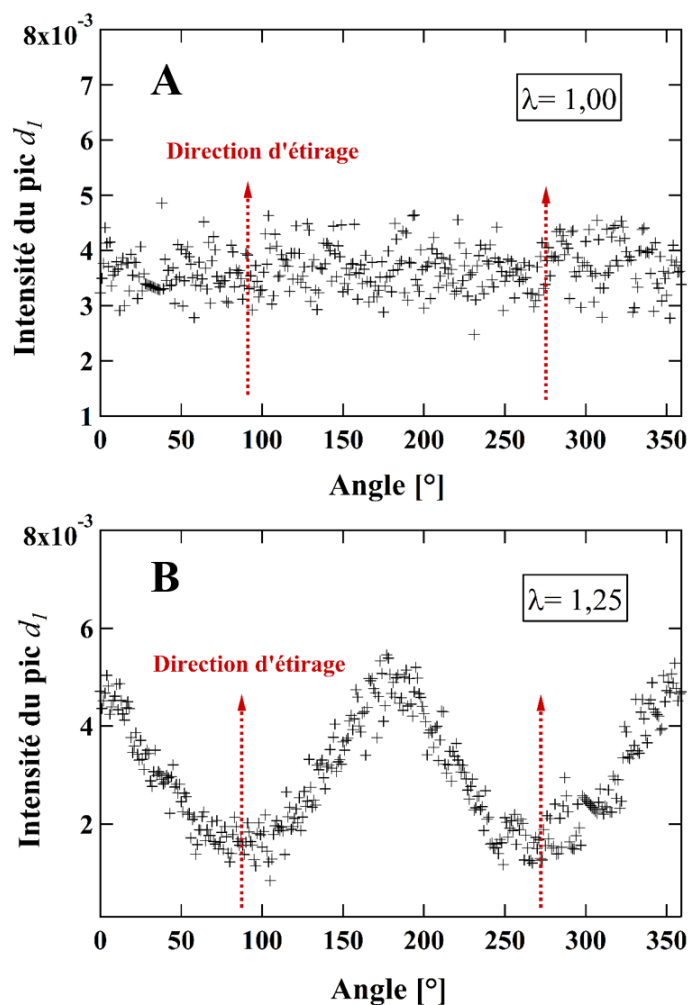


Figure 77 : Profils azimutaux de l'échantillon 100_3 à $\lambda=1$ (A) et $\lambda=1,25$ (B)

Figure 77A, le profil azimutal de l'échantillon 100_3 à l'état statique présente une intensité constante et donc un état isotrope. Après déformation, à $\lambda = 1,25$, le profil azimutale montre une intensité plus de deux fois plus faible dans la direction d'étirage que dans la direction perpendiculaire, Figure 77B. Cette première observation indique une orientation des brosses plus importante pour l'échantillon 100_3 à $\lambda = 1,25$ que pour l'échantillon M300_2 à $\lambda = 2,00$.

L'analyse des profils azimutaux de l'échantillon à chaînes latérales longues 300_1 a également été effectuée.

Les profils azimutaux ont ensuite été utilisés dans le calcul des $\langle P_2 \rangle_{moy}$. D'après la loi de contrainte optique, ce paramètre peut être comparé aux valeurs d'élongation. Cette loi de contrainte optique est appliquée à une déformation uniaxiale, équation (38), où σ est la contrainte, ν la densité de réticulation et b^3 le volume des segments statistiques. Celle-ci indique que dans le cas d'élastomères étudiés à des températures nettement supérieures à la température de transition vitreuse, la réponse mécanique d'un matériau est uniquement liée à l'orientation des segments [113] [114].

$$\sigma = \frac{k_B T}{b^3} \langle P_2 \rangle = k_B T \nu \psi (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (38)$$

L'orientation des brosses en fonction de la composition chimique a ainsi pu être observée en traçant les valeurs de $\langle P_2 \rangle_{moy}$ calculées en fonction de $\lambda^2 - \lambda^{-1}$, Figure 78.

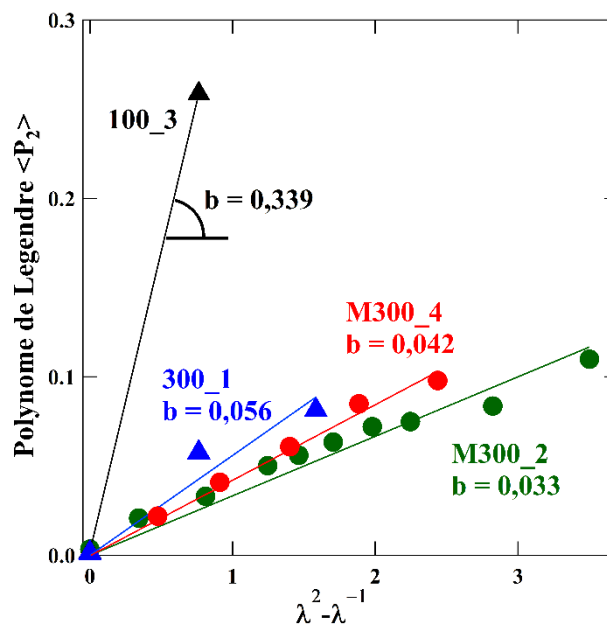


Figure 78 : Orientation des brosses des échantillons 100_3 (noir), 300_1 (bleu), M300_4 (rouge) et M300_2 (vert) en fonction de la déformation

La Figure 78 montre que la longueur de la brosse n_{BB} est le paramètre principal influençant la pente de la loi de contrainte optique. Pour l'échantillon 100_3, le paramètre $\langle P_2 \rangle$ augmente brusquement avec une valeur de 0,26 pour une faible déformation, $\lambda = 1,25$. Cette valeur de $\langle P_2 \rangle$ n'est pas atteinte par d'autres échantillons, même pour des déformations allant

jusqu'à $\lambda = 2$. Cependant, les pentes obtenues par fit sont relativement comparables pour des longueurs n_{BB} proches de 300.

L'orientation des brosses de PDMS a ainsi pu être déterminée comme un des facteurs prépondérants lors du suivi de l'évolution de la structure au cours d'une déformation uniaxiale. Celle-ci est nécessairement accompagnée d'une évolution de l'organisation des sphères de PMMA dans l'espace.

b) Évolution de l'arrangement des sphères de PMMA

D'après les calculs théoriques, les sphères de PMMA incluses dans la matrice sont organisées selon un arrangement proche d'un empilement hexagonal compact à l'état statique. La déformation a entraîné une modification de l'arrangement comme le montre les clichés 2D SAXS obtenus avec l'échantillon M300_2, Figure 79.

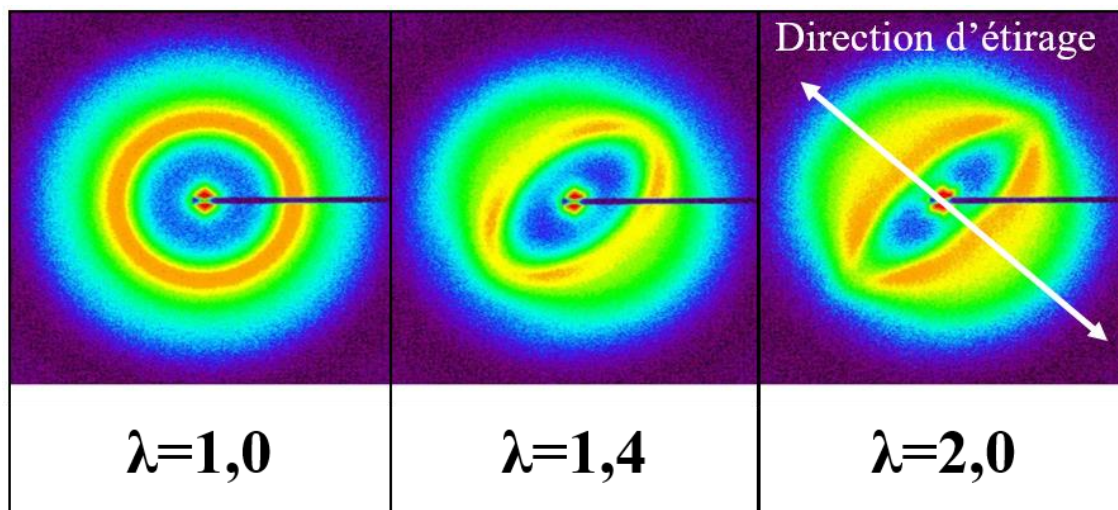


Figure 79 : Clichés 2D SAXS de l'échantillon M300_2 à l'état statique et après déformation

Sur ces clichés 2D SAXS, la position du pic d_3 est identifiable par la couleur orange. Quel que soit le secteur angulaire, l'intensité de ce pic semble constante à l'état statique, tandis que pour $\lambda = 1,4$, il est possible de distinguer la présence de quatre points. Pour des déformations plus importantes, ici $\lambda = 2,0$, on observe la disparition de ces quatre points. Ces trois étapes sont observées sur de nombreux échantillons, bien que sur certains l'état intermédiaire présentant quatre points n'a pas pu être identifié.

Une interprétation de cette évolution est présentée sur la Figure 80. Celle-ci a été réalisée en s'appuyant sur un système idéal. En réalité, la localisation des points de forte intensité est beaucoup plus dispersée en raison de l'hétérogénéité des structures étudiées. Par exemple, à l'état statique, un système hexagonal devrait présenter six points clairement distincts.

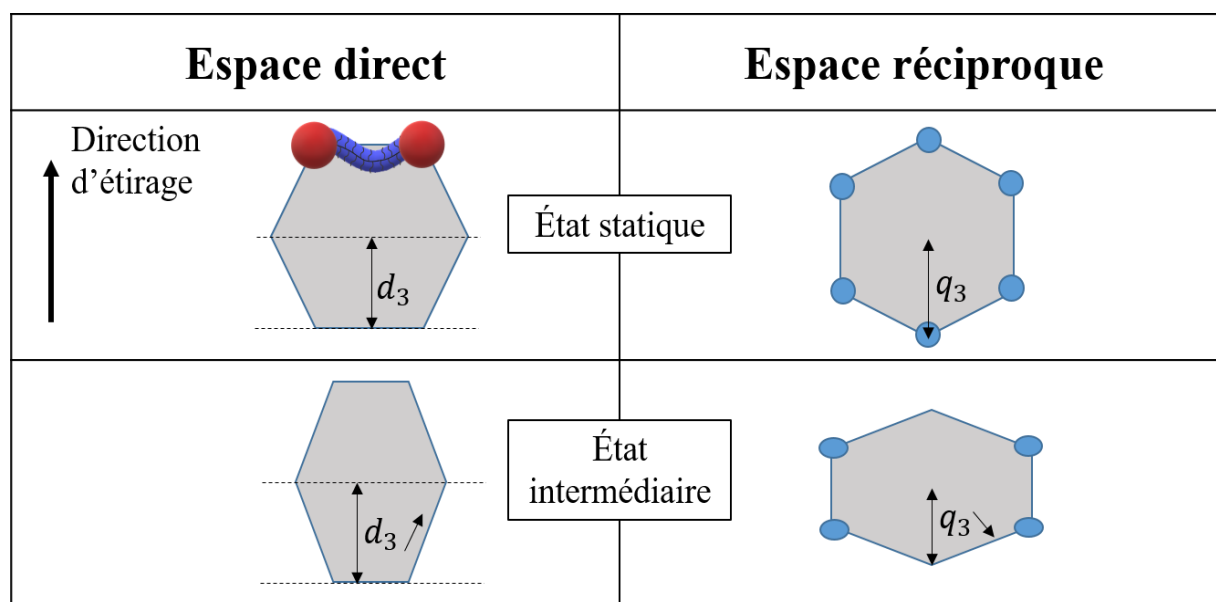


Figure 80 : Interprétation des clichés 2D SAXS durant la déformation

En effet, la Figure 80 montre qu'à l'état statique, l'empilement compact hexagonal dans l'espace direct entraîne la présence d'un motif caractéristique à 6 points dans l'espace réciproque. Après déformation, les deux points présents sur le plan parallèle à la direction d'étirage disparaissent partiellement. Par conséquent, le réseau qui comporte initialement trois plans réticulaires n'en comprend plus que deux. L'augmentation de la déformation entraîne une déformation des angles entre les deux plans réticulaires restants et l'axe d'étirage.

Pour des taux de déformation plus importants, les quatre points ne sont plus observables et l'intensité dans l'axe d'étirage augmente. Ainsi, les informations obtenues avec des taux de déformation élevés n'ont pas permis de conclure quant à l'arrangement final des sphères de PMMA.

Le suivi de l'évolution de l'angle entre les plans réticulaires et la direction d'étirage a été complexe en raison de la dispersion angulaire des quatre points. De plus, il est nécessaire d'effectuer l'analyse SAXS pour de nombreux taux de déformation, ce qui a pu être réalisé uniquement pour l'échantillon M300_2. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, l'évolution de la position du pic d_3 sera effectuée dans la direction d'étirage et la direction équatoriale sans prise en compte de l'orientation des plans réticulaires.

Comme discuté dans la partie introductive, outre l'orientation des brosses, les positions des pics d_1 et d_3 évoluent en fonction de la déformation appliquée. La suite de l'étude des analyses dynamiques *in-situ* sera ainsi consacrée à l'évolution des dimensions structurales.

III.2.3 Évolution des dimensions structurales

a) Évolution de la conformation des brosses de PDMS

Comme vu précédemment, la position du pic d_1 reflète l'état de contrainte au sein de la brosse de PDMS (p.102). L'observation d'un déplacement de ce pic, au cours de déformations longitudinales, indique donc une modification de la conformation de la chaîne principale.

- Échantillons à chaînes latérales courtes ($n_{sc} = 14$) :

Les analyses dynamiques *in-situ* effectuées sur les échantillons à chaînes courtes ont montré un faible déplacement du pic d_1 , Figure 73. Ainsi, le relevé des positions a dû être réalisé précisément après soustraction du fond pour chaque taux de déformation. L'évolution de cette position a été suivie à la fois dans la direction d'étirage et dans la direction équatoriale. Les positions du pic d_1 en fonction de la déformation de l'échantillon M300_4 sont présentées sur la Figure 81.

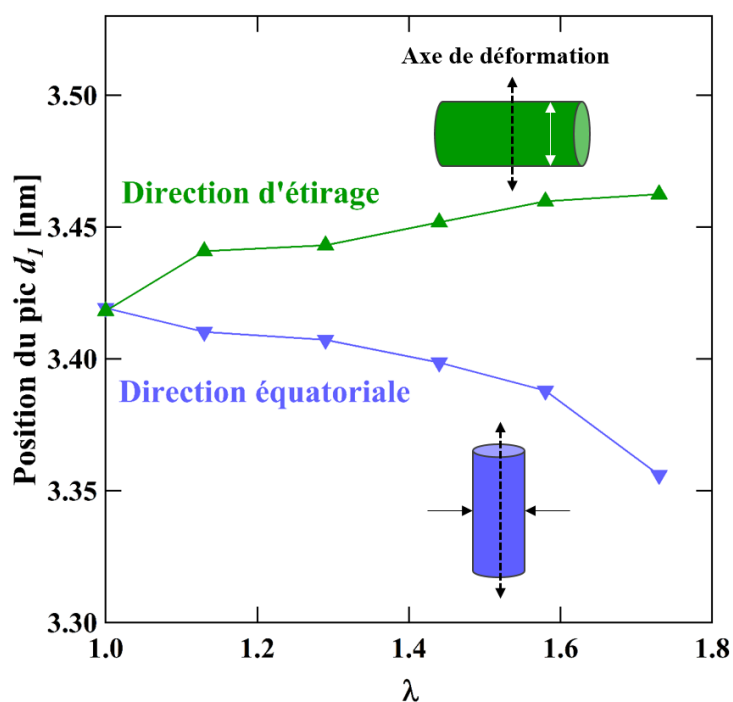


Figure 81 : Évolution du pic d_1 lors d'une déformation uniaxiale de l'échantillon M300_4

Dans la direction d'étirage, l'observation porte sur les brosses placées dans le plan équatorial. Le diamètre de ces brosses augmente légèrement au cours de la déformation, avec la position du pic d_1 passant de 3,42 nm à l'état statique à 3,46 nm à $\lambda = 1,73$. Au contraire, la direction équatoriale présente les brosses orientées dans le plan de l'axe de déformation. On

observe alors un rétrécissement du diamètre des brosses de PDMS avec la position du pic d_1 passant de 4,42 nm à 4,36 nm après déformation.

Les propriétés mécaniques étant principalement liées au comportement des brosses dans la direction de la déformation, les résultats présentés par la suite porteront uniquement sur l'évolution des positions du pic d_1 dans la direction équatoriale.

L'analyse a également été réalisée sur l'échantillon à chaînes latérales courtes M300_2. Les différentes positions obtenues du pic d_1 sont utilisées afin d'observer l'évolution de la conformation des brosses à travers le paramètre h définissant la dimension d'une unité monomère au sein de la chaîne principale. Pour rappel, ces deux dimensions sont liées par la relation $h = \frac{\sqrt{3}v_{BB}}{2d_1^2}$ (équation (29)). Ces résultats seront comparés à ceux obtenus avec les échantillons à chaînes longues en conclusion de cette partie qui traite de l'évolution de la conformation des brosses de PDMS.

- Échantillons à chaînes latérales longues ($n_{sc} = 70$) :

Pour les échantillons à chaînes longues, les positions du pic d_1 ont été relevées en effectuant un fit des pics par une fonction gaussienne, après soustraction du fond, Figure 82.

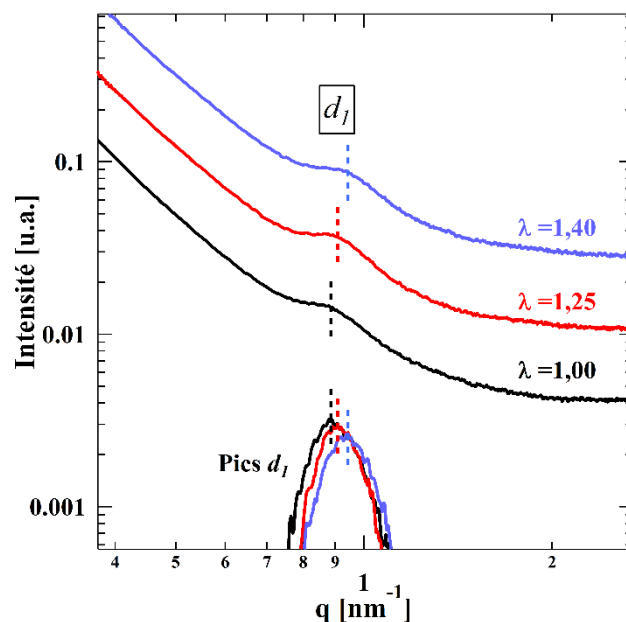


Figure 82 : Évolution du pic d_1 dans la direction équatoriale lors d'une déformation uniaxiale de l'échantillon 100_3

De la même façon que pour les échantillons à chaînes courtes, le déplacement du pic d_1 s'effectue dans le sens des plus grands angles, dans la direction équatoriale. Ceci indique un

rétrécissement du diamètre des brosses dont l'axe est parallèle à la direction de déformation. La même observation est faite sur l'échantillon 300_1.

Les valeurs de h des échantillons cités ci-dessus sont calculées suivant l'équation (29). L'évolution de ces valeurs en fonction de la déformation appliquée est représentée par la Figure 83.

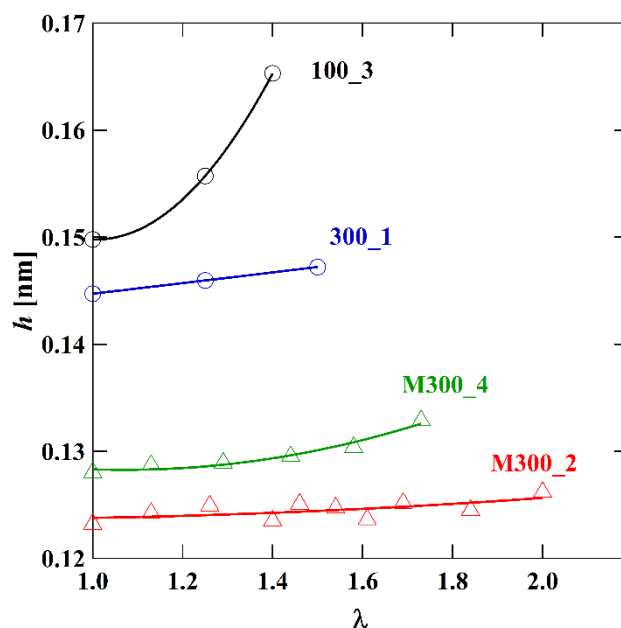


Figure 83 : Évolution de la conformation de la chaîne principale de la brosse au cours d'une déformation

Les résultats présentés sur la Figure 83 montrent une importante différence d'évolution de la conformation de la chaîne principale en fonction de la longueur des chaînes latérales. Pour l'échantillon 100_3, la dimension d'une unité monomère augmente de 15 % en comparant l'état statique à l'état à un taux de déformation $\lambda = 1,40$. Cependant, pour l'échantillon M300_2, la dimension ne varie que de 2 % avec un taux de déformation allant jusqu'à $\lambda = 2,00$. Il faut noter que ces taux de déformation ne correspondent pas à l'allongement à la rupture mais aux derniers taux de déformation pour lesquels les échantillons ont été analysés par SAXS.

Cette différence d'évolution peut être expliquée par les valeurs de β_{macro} qui sont calculées par rapport à l'état statique de ces échantillons. Pour les échantillons à chaînes longues, ces valeurs sont déjà très élevées avant toute déformation. La seule valeur qui est modifiée est donc celle de β_{micro} représentant la conformation de la chaîne principale. Par opposition, les échantillons à chaînes courtes présentent des contraintes macroscopiques plus faibles. Ainsi, la modification de la conformation de la brosse n'intervient que tardivement dans

l'évolution de la structure globale. En effet, si l'on observe l'évolution de h sur l'échantillon M300_4, sa dimension évolue qu'à partir d'une déformation de l'ordre $\lambda = 1,40$.

b) Évolution des dimensions intersphériques

Lors d'une déformation longitudinale, la structure s'oriente progressivement dans la direction d'étirage. Comme vu précédemment, ce phénomène s'accompagne d'un réarrangement des sphères de PMMA dans l'espace. Ainsi, l'étude de l'évolution des dimensions intersphériques en fonction de la déformation appliquée a été réalisée.

La Figure 84 présente la superposition des courbes SAXS obtenues à partir de l'échantillon M300_2. Ces courbes permettent de suivre l'évolution de la position du pic d_3 durant une déformation longitudinale dans la direction d'étirage (A) mais également dans la direction équatoriale (B).

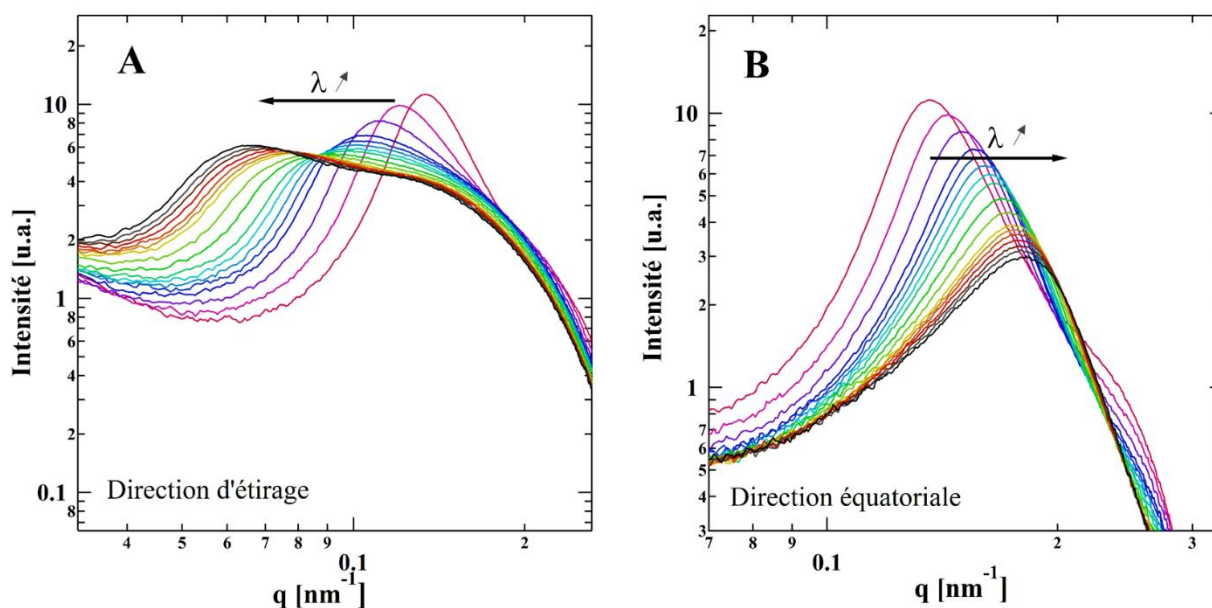


Figure 84 : Courbes SAXS de l'échantillon M300_2 durant une déformation dans la direction d'étirage (A) et dans la direction équatoriale (B)

Dans la direction d'étirage, une augmentation des distances intersphériques se traduit par le déplacement du pic d_3 dans le sens des petits angles. Au contraire, dans la direction équatoriale, le déplacement du pic d_3 se fait dans le sens des grands angles et indique donc un rapprochement des sphères de PMMA.

Il faut noter que dans la direction d'étirage, une extinction de l'intensité du pic est observée en cours de déformation. Cette intensité relative augmente pour des taux de

déformation plus élevés. Cette observation renvoie à la conclusion précédente concernant l'organisation des sphères au cours d'une déformation (p.121).

Les positions du pic d_3 normalisées ont été identifiées dans les directions d'étirage et équatoriale pour les échantillons M300_1, M300_2 et M300_4, Figure 85. Ces positions normalisées correspondent aux positions des pics d_3 en fonction de λ divisées par la position de ce pic à l'état statique.

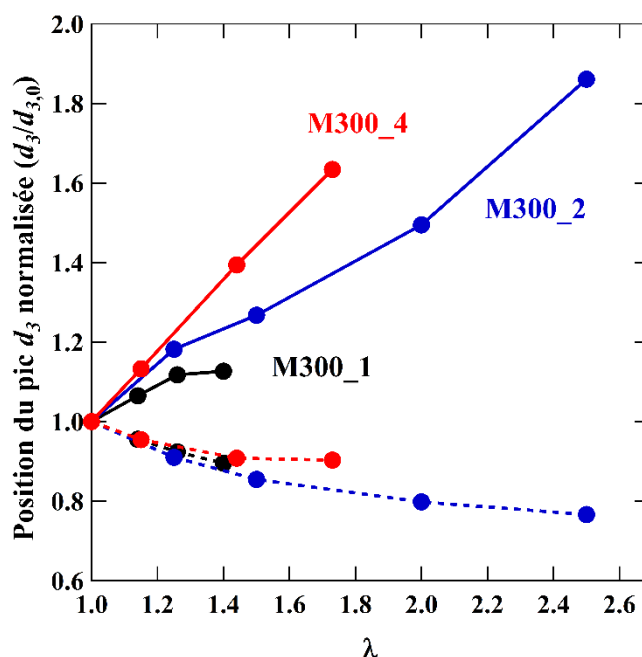


Figure 85 : Position du pic d_3 dans la direction d'étirage (traits pleins) et la direction perpendiculaire (pointillés) en fonction de la déformation des échantillons M300_1 (noir), M300_2 (bleu) et M300_4 (rouge)

La Figure 85 indique que le rapport entre les distances intersphériques et la déformation appliquée n'est pas égal à 1. En effet, la déformation est systématiquement supérieure à l'évolution de la position du pic d_3 . La comparaison des résultats entre les échantillons de la série M300_x montre que le rapport est dépendant de la longueur des chaînes terminales de PMMA.

Une autre méthode permet d'accéder à l'évolution des distances intersphériques. Celle-ci consiste à étudier les facteurs de structure obtenus à partir des expériences d'analyses dynamiques *in-situ*. Les facteurs de structure, observés pour l'échantillon M300_2 dans la direction d'étirage, sont présentés sur la Figure 86A. Ensuite, ces facteurs de structure ont permis d'étudier l'évolution de la position du pic d'interférence, voir Figure 86B. Le pic n'étant

visible qu'à de faibles déformations, les positions normalisées ont été établies pour des valeurs q à $y = 0,31$.

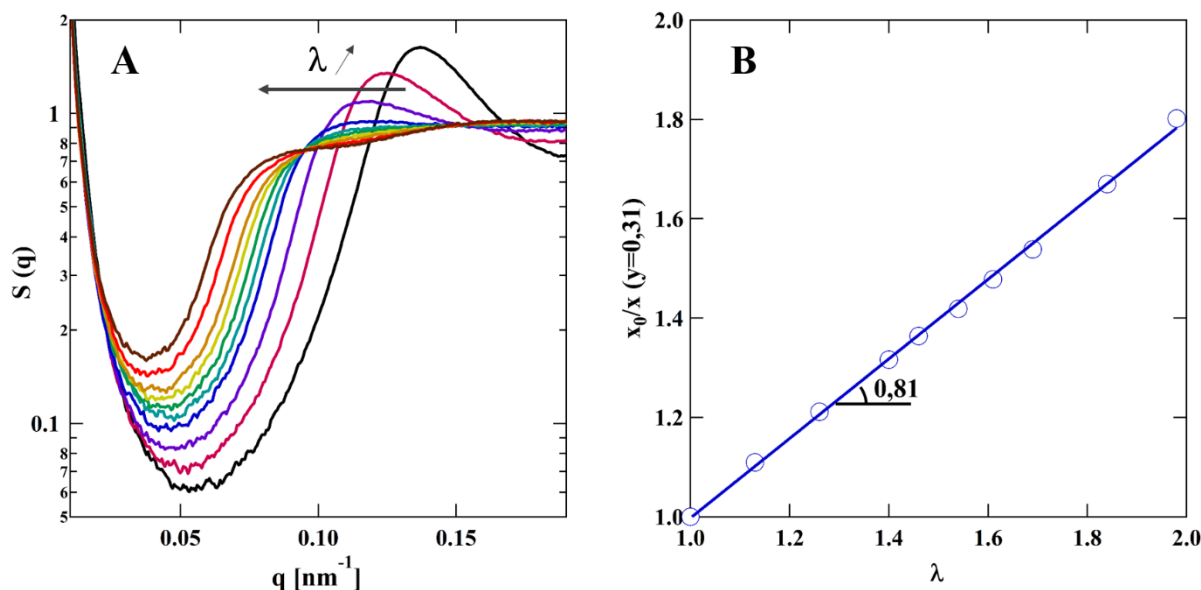


Figure 86 : Évolution du facteur de structure de l'échantillon M300_2 durant une déformation uniaxiale (A) et de la position du pic d'interférence (B)

Cette méthode présente la même tendance que celle obtenue lors du relevé des positions du pic d_3 . Les distances intersphériques présentent une évolution inférieure à celle de la déformation, avec un rapport de 0,81.

Les résultats peuvent s'expliquer par le fait que la position du pic d_3 reflète la distance intersphérique mais le rapport entre ces deux valeurs dépend de l'arrangement des sphères dans l'espace direct. L'organisation à l'état statique a pu être définie comme étant proche d'un arrangement hexagonal compact. Cependant l'organisation lors de déformation proche de λ_{max} est inconnue.

- Synthèse des analyses dynamiques *in-situ* :

Les premières observations, issues des analyses dynamiques *in-situ*, portent sur l'évolution globale des domaines. Alors que les positions des pics d_1 et d_3 varient en fonction de la déformation appliquée et de la direction d'étirage ou équatoriale, la position du facteur de forme reste inchangée. Ainsi, le comportement mécanique des matériaux étudiés est fonction de la déformation unique des domaines de PDMS.

Ces analyses ont ensuite permis l'observation de l'orientation des brosses de PDMS dans la matrice. Cette orientation en fonction de la composition chimique des copolymères est

calculée à l'aide du facteur d'orientation d'Hermann. Les résultats montrent que ces matériaux se comportent comme des élastomères à une température bien supérieure à la T_g .

De plus, l'étude du pic d_1 prouve que la conformation de la chaîne principale des brosses de PDMS évolue en fonction de la déformation et de son état initial. Une diminution du diamètre des brosses est observée lorsque celles-ci sont orientées dans la même direction que l'axe d'étirage. Tandis que les brosses placées dans le plan perpendiculaire montrent un relâchement de la conformation de la chaîne principale et donc une augmentation de leur diamètre. Ces changements de conformation sont visibles lors de faibles déformations pour les échantillons à chaînes longues ayant des β_{macro} élevés. Alors que pour les échantillons à chaînes courtes, ces changements interviennent lorsque le taux de déformation est élevé.

Finalement, l'évolution de l'organisation des sphères de PMMA a pu être observée à partir des clichés 2D SAXS et des positions du pic d_3 . Bien qu'une interprétation de ces résultats ait pu être réalisée, l'organisation des sphères dans l'espace à des taux de déformation proches de λ_{max} n'a pas pu être établi.

III.3 Corrélation des résultats SAXS et des analyses mécaniques

Dans cette partie, les résultats obtenus par analyse SAXS sont corrélés à ceux obtenus après analyse mécanique des échantillons afin d'expliquer le comportement mécanique de ces matériaux. Tout d'abord, les valeurs de pré-tension au sein des domaines de PDMS et l'allongement à la rupture définies à partir des analyses SAXS ont été comparées à ces valeurs obtenues à partir du fit des courbes mécaniques. Ces valeurs de pré-tension ont ensuite été utilisées afin d'expliquer l'allure des courbes mécaniques. Enfin, l'ensemble des observations réalisées au cours de l'analyse des systèmes PMMA-PDMS-PMMA sera utilisées lors de la mise en place d'un modèle type décrivant le comportement des matériaux à brosse étudiés dans cette thèse.

III.3.1 Facteurs de pré-tension et d'allongement à la rupture

Au cours de ce travail, le facteur de pré-tension au sein de la structure, ainsi que l'allongement à la rupture ont été établis suivant deux méthodes. La première méthode consiste à effectuer le fit des courbes mécaniques afin d'extraire les valeurs β_{fit} et $\lambda_{max\ fit}$ à l'aide des équations (15) et (16). La seconde a permis d'extraire les valeurs β_{exp} et $\lambda_{max\ exp}$ à partir des analyses SAXS. Cependant, les méthodes présentent des différences notables. Dans le premier

cas, les valeurs sont obtenues à partir de mesures dynamiques, par essais de traction. Tandis que les valeurs extraites des analyses SAXS ont été calculées à partir d'un état statique.

Il faut également noter la pertinence de l'utilisation des analyses SAXS. En effet, celles-ci ont permis l'obtention de facteurs de pré-tension liés à l'enchevêtrement de la brosse de PDMS, β_{macro} , mais également liés au contrainte au sein de la chaîne principale de cette brosse, β_{micro} .

Les β_{exp} ont été tracés en fonction de β_{fit} afin de comparer les méthodes utilisées pour l'obtention des facteurs de pré-tension des échantillons à chaînes courtes et longues (Figure 87).

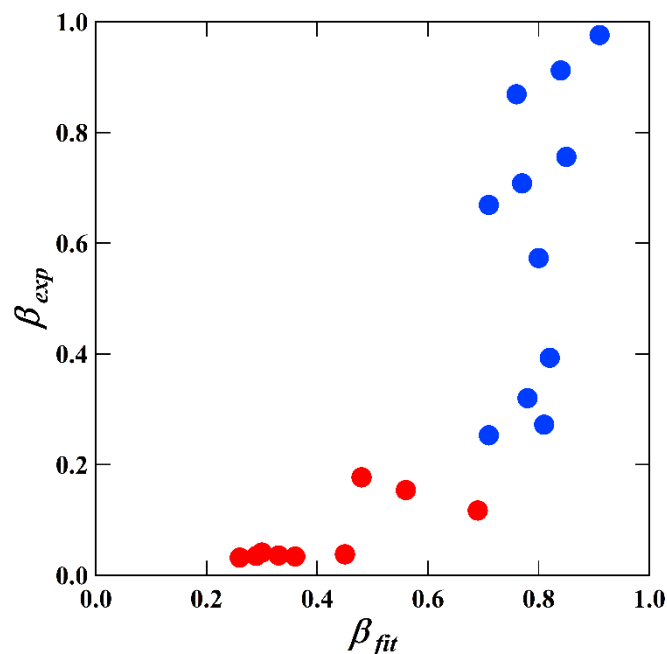


Figure 87 : Comparaison des β_{exp} et β_{fit} obtenues à partir des échantillons à chaînes courtes (points rouges) et longues (points bleus)

D'après cette Figure, les valeurs obtenues ne sont pas identiques selon la méthode utilisée. Lors de l'étude d'échantillons à chaînes latérales courtes, les valeurs de β_{exp} sont relativement constantes. Alors que les valeurs de β_{fit} sont stables dans le cas de l'étude d'échantillons à chaînes latérales longues. Ces deux méthodes présentent donc des résultats différents mais pouvant être complémentaires.

La comparaison des valeurs de λ_{max} a été effectuée de la même manière, Figure 88.

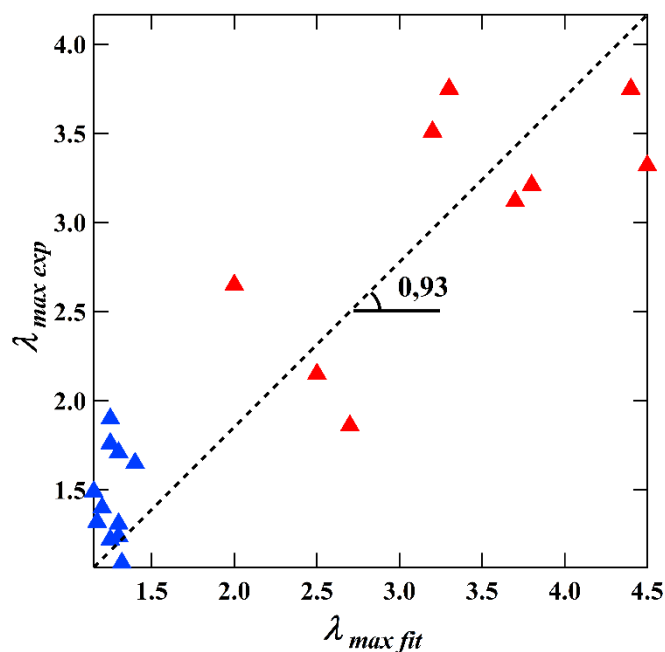


Figure 88 : Comparaison des $\lambda_{max\ exp}$ et $\lambda_{max\ fit}$ obtenues à partir des échantillons à chaînes courtes (triangles rouges) et longues (triangles bleus)

La Figure ci-dessus montre que les tendances sont semblables quel que soit la méthode d'obtention des valeurs d'allongement à la rupture avec un rapport de 0,93 entre les valeurs de $\lambda_{max\ exp}$ et de $\lambda_{max\ fit}$. Graphiquement, ceci est particulièrement vrai pour les échantillons à chaînes latérales courtes. Ainsi, les deux méthodes peuvent être utilisées et permettent d'obtenir des résultats tout à fait comparables.

Cette partie a montré que les résultats concernant les facteurs de pré-tension au sein de la brosse sont différents selon la méthode d'obtention. Il faut noter que le fit des données obtenues par mesure de traction n'est pas effectué sur l'ensemble de la courbe mécanique mais seulement jusqu'à la rupture de pente. Ainsi, il est possible que tous les mécanismes de déformation ne soient pas pris en compte dans les valeurs de β_{fit} . Dans la suite de ce travail, seulement les données obtenues à partir de l'analyse SAXS serviront à expliquer le comportement mécanique des matériaux.

III.3.2 Courbes mécaniques

Dans le but d'obtenir des matériaux mimant le comportement mécanique de tissus biologiques, il est important d'établir le lien entre la composition chimique et les propriétés mécaniques des échantillons. L'ensemble des paramètres définissant l'état initial des échantillons est désormais connu, il est donc possible de les corrélérer avec les courbes de contrainte-déformation et de modules différentiels, Figure 89 et Figure 90.

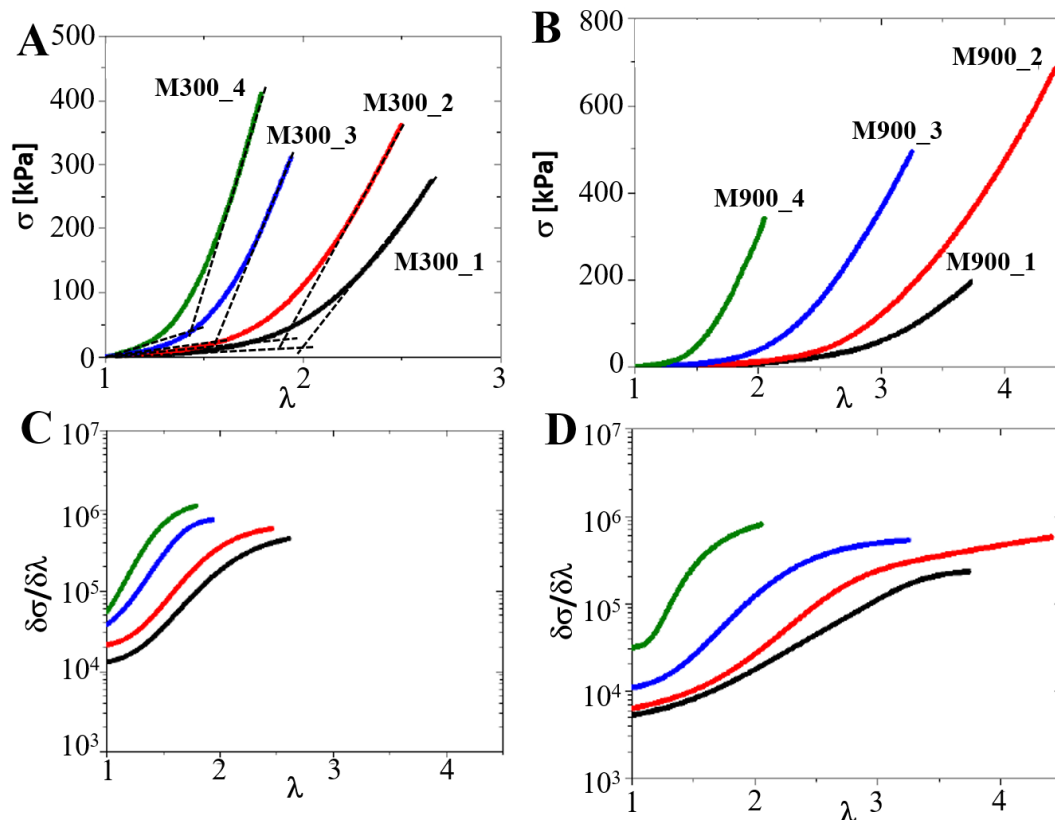


Figure 89 : Courbes contrainte-déformation et de modules différentiels des séries d'échantillons M300_x (A, C) et M900_x (B, D) à chaînes latérales courtes

Dans le cas des échantillons à chaînes latérales courtes, chaque série présente un β_{exp} relativement constant. Le β_{exp} de la série M300_x est de 0,15 tandis que celui de la série M900_x est de 0,04 (p.108). L'intersection des tangentes permet d'identifier le seuil de déformation pour lequel les échantillons présentent une augmentation du module apparent, voir Figure 89A. Si l'on compare les courbes de la Figure 89, on peut conclure que ce seuil se produit à une déformation nettement plus importante pour la série présentant de faibles valeurs de pré-tension, série M900_x. La comparaison des courbes contrainte-déformation des séries M300_x et M900_x montre également une différence au niveau de la pente du second domaine linéaire. Sur les échantillons présentant un bloc B de longueur plus importante, série M900_x, la pente de ce domaine est plus faible que sur la série M300_x.

Dans une même série, les valeurs de β_{exp} étant proches, la dimension en terme de déformation du domaine élastique n'est plus dépendant que de la fraction volumique de PMMA. Par exemple, l'échantillon M300_1 avec une fraction volumique de 0,05 présente une fin de zone élastique à environ $\lambda = 1,6$, alors que pour l'échantillon M300_4 avec $\varphi_{PMMA} = 0,17$ cette fin de domaine se trouve à environ $\lambda = 1,2$.

La comparaison des résultats analytiques et des courbes mécaniques des échantillons à chaînes latérales courtes a montré que la longueur de la brosse est le paramètre principal qui influence l'augmentation du module apparent. En effet, cette augmentation s'effectue de manière brutale pour les brosses de faibles longueurs, sur un faible intervalle de déformation. Les autres paramètres à prendre en considération lors de ce phénomène sont la fraction volumique et de la longueur de la brosse. Ils influencent le taux de déformation auquel il se produit.

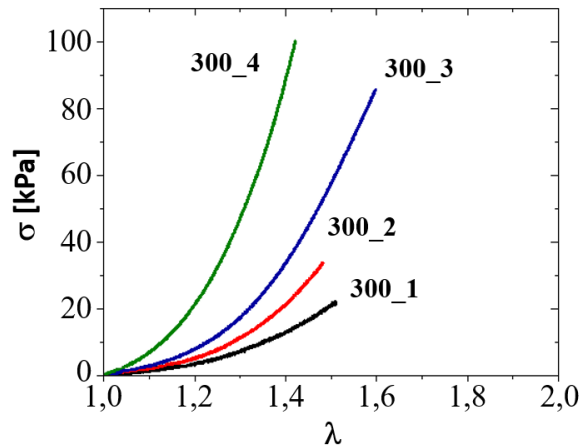


Figure 90 : Courbes contrainte-déformation de la série d'échantillons 300_x à chaînes latérales longues

Outre une modification de la valeur de module initial, les courbes de contrainte-déformation des échantillons à chaînes latérales longues montrent une rupture fragile à des valeurs de contrainte plus faibles que les échantillons à chaînes courtes. En effet, la valeur de contrainte maximale est de 100 kPa pour l'échantillon 300_4 alors que l'échantillon M300_4 présente une contrainte maximale de 400 kPa à la rupture.

De la même façon que pour les échantillons à chaînes latérales courtes, le seuil de déformation à partir duquel se produit l'augmentation du module apparent est dépendant de la fraction volumique de PMMA. La différence majeure réside dans la dimension de la pente du second domaine linéaire pour ces échantillons à chaînes latérales longues. En effet, la rupture fragile est quasi immédiate dans l'intervalle de déformation de ce domaine. Ce qui s'explique par les valeurs élevées de β_{macro} . La brosse étant tendue à l'état initial, seules l'orientation et la déformation de la chaîne principale participent aux propriétés mécaniques.

III.3.3 Modèle descriptif du comportement mécanique

L'ensemble des résultats obtenus a permis de définir l'influence des longueurs de blocs ainsi que de la longueur des chaînes latérales sur les propriétés mécaniques. En particulier, sur la dimension du domaine d'élasticité. Ces résultats sont corrélés aux observations effectuées lors des analyses dynamiques *in-situ* et permettent la mise en place d'un modèle descriptif du comportement mécanique des matériaux étudiés, Figure 91.

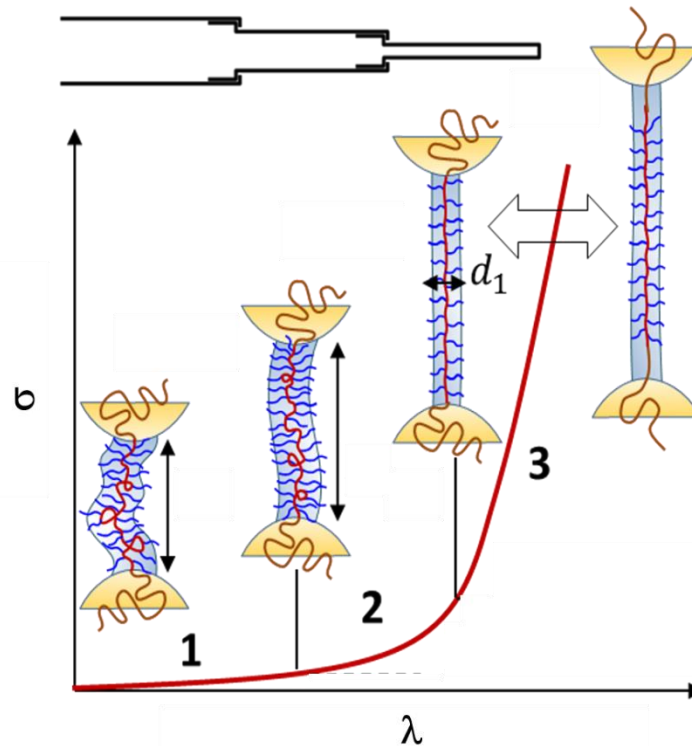


Figure 91 : Modèle décrivant l'évolution de la structure au cours d'une déformation longitudinale

Ce modèle télescopique est représenté par la Figure ci-dessus. D'après ce modèle, trois étapes successives permettent d'expliquer le comportement hyper-élastique des matériaux. La première étape consiste à déplier macroscopiquement et à orienter les brosses de PDMS dans la direction de déformation. Cette étape dépend de la possibilité de dépliement de la brosse. Si la brosse est déjà dans un état proche du dépliement maximum à l'état statique, alors celle-ci peut être représentée par l'étape 2 du modèle. Cette seconde étape consiste à étendre la chaîne principale de la brosse, ce qui se traduit par un rétrécissement du diamètre de la brosse dans la direction de déformation. L'orientation des brosses se poursuit durant cette étape. Finalement, l'étape 3, où la pente de la courbe contrainte-déformation devient très importante, consiste à l'arrachement des brins de PMMA au sein des sphères jusqu'à rupture fragile de la matière. Expérimentalement, cette étape n'a pas pu être observée en raison de la faible étendue en terme d'intervalle de déformation. Pour y parvenir, il sera nécessaire d'effectuer une analyse

dynamique *in-situ* en se focalisant sur le pic d_3 et le facteur de forme avec des pas de déformation très faibles.

III.4 Conclusion

Ce Chapitre a été consacré à l'étude de systèmes obtenus par auto-assemblage de copolymère à bloc de type PMMA-PDMS-PMMA. Il a permis, à partir de premières observations réalisées par microscopie à force atomique et d'expériences par diffusion des rayons X, d'établir un modèle structural expliquant le comportement hyper-élastique et ultra-souple des matériaux.

Les premiers résultats des expériences réalisées sur les échantillons à l'état statique ont permis d'établir l'architecture qui est adoptée lors de l'auto-assemblage des copolymères. Dans le cas de copolymères présentant des brosses à chaînes latérales courtes et pour des fractions volumiques de PMMA inférieures à 20 %, l'assemblage s'est réalisé selon le modèle de sphères de PMMA reliées par les brosses de PDMS. Dans ce modèle, les sphères de PMMA indéformables peuvent être considérées comme des nœuds de réticulation physique. Pour les échantillons à chaînes latérales longues, le modèle bien que considéré comme sphérique a présenté des hétérogénéités bien plus importantes.

Ces expériences SAXS qui sont réalisées à l'état statique ont ensuite permis d'étudier les différentes contraintes au sein de la structure. Au niveau de l'interface entre le PMMA et le PDMS, des contraintes ont été identifiées avec une compression des brosses à la surface des sphères. L'état des brosses au sein de la matrice de PDMS a ensuite été exploré à l'aide de divers paramètres représentant leur état d'enchevêtrement ou encore la conformation de la chaîne principale.

Des analyses dynamiques *in-situ* ont ensuite été effectuées sur une partie des échantillons. Ces expériences ont servi à définir l'ensemble des mécanismes intervenant au sein de la structure lors de déformation uniaxiale. Trois mécanismes se sont révélés essentiels pour expliquer le comportement mécanique de ces matériaux. Les deux premiers mécanismes intervenant sont l'orientation des brosses dans la direction d'étirage, ainsi que l'évolution des distances et de l'organisation des sphères de PMMA dans l'espace. Ces deux mécanismes ont pu être identifiés tout au long de la déformation. Le dernier mécanisme intervient en cours de déformation et correspond au changement de conformation de la chaîne principale de la brosse avec une augmentation de la longueur de l'unité monomère dans la direction d'étirage.

L'ensemble des résultats obtenus sur ce type d'échantillon a finalement été utilisé afin d'expliquer le comportement mécanique des matériaux en fonction de leur composition chimique. En effet, les valeurs de module d'élasticité dépendent principalement de la longueur des chaînes latérales de la brosse tandis que la dimension des domaines d'élasticité dépend des fractions volumiques et des longueurs de brosses.

Ce Chapitre a permis d'établir un modèle à partir d'un système type de PMMA-PDMS-PMMA. La suite de cette thèse sera alors consacrée à étendre les résultats à d'autres systèmes dits « systèmes mixtes ».

Chapitre IV : Systèmes mixtes

Le Chapitre III a permis de définir l'architecture ainsi que d'expliquer le comportement mécanique de matériau obtenu par auto-assemblage de copolymères à blocs de type ABA. Plus précisément, les systèmes étudiés sont composés d'un bloc central de PDMS, avec deux longueurs différentes de chaînes latérales ($n_{sc} = 14$ ou 70), et de chaînes terminales de PMMA de longueurs variables.

Ce nouveau chapitre va introduire de nouveaux échantillons dont la réalisation est permise par la flexibilité de la méthode de synthèse par ATRP. L'étude s'est portée dans un premier temps, sur des échantillons contenant des chaînes latérales de dimensions variables. Les résultats obtenus ont permis d'établir une relation entre l'état de contrainte de la chaîne principale de la brosse de PDMS et le degré de polymérisation des chaînes latérales. Ensuite, une série d'échantillons comportant du PBzMA à la place du PMMA a été étudiée dans le but d'étendre les conclusions du chapitre précédent à un autre système. Enfin, l'analyse SAXS d'échantillons présentant des blocs A divers a été effectuée afin d'observer si la présence de ces nouveaux blocs entraîne des modifications dans la structure obtenue par auto-assemblage.

IV.1 Longueurs de chaînes latérales variables

Comme cela a été discuté dans le Chapitre III, les propriétés mécaniques sont influencées par la longueur des chaînes latérales des brosses de PDMS. Ces longueurs modifient considérablement les valeurs de contraintes microscopiques et macroscopiques. Dans le but d'obtenir des valeurs de contrainte intermédiaire, l'équipe du Professeur Sheiko a synthétisé des échantillons comportant des mélanges de chaînes latérales courtes et longues (p.63). Ces échantillons ont été analysés par SAXS puis les résultats ont été comparés aux résultats obtenus avec les échantillons comportant des chaînes dites courtes et longues, Figure 92.

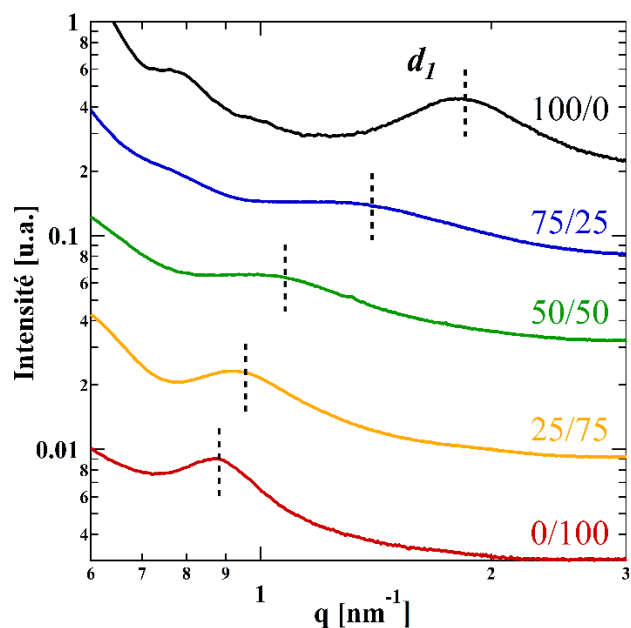


Figure 92 : Positions du pic d_1 sur les courbes SAXS d'échantillons comportant un mélange de longueur de chaînes latérales définies selon le rapport n_{sc} 14/70

D'après la Figure 92, les courbes SAXS présentent des pics d_1 de largeurs variables mais avec une unique position où l'intensité est maximale. Ce qui signifie que l'on peut attribuer un degré moyen de polymérisation, n_{sc} , aux chaînes latérales des brosses de PDMS. Il est alors calculé d'après le rapport entre le nombre de chaînes courtes et de chaînes longues.

Les résultats obtenus sur ces échantillons ont alors permis d'établir la relation entre le degré de polymérisation des chaînes latérales et la position du pic d_1 proportionnelle au diamètre de la brosse, Figure 93.

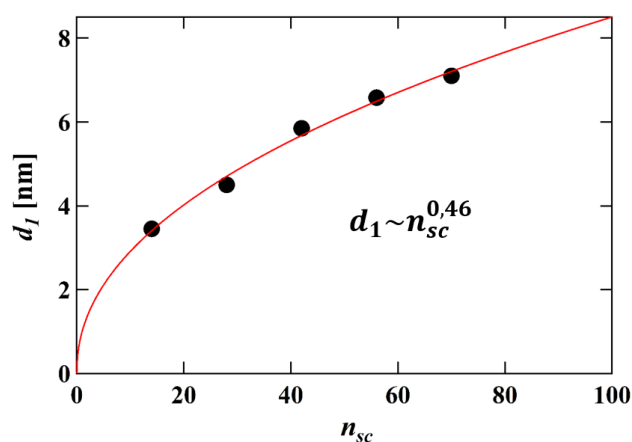


Figure 93 : Relation entre le degré de polymérisation des chaînes latérales et la position du pic d_1

Cette relation entre le degré de polymérisation de chaînes latérales et la distance entre chaînes principales a déjà été étudiée expérimentalement pour des ramifications de types alkyles [115]. Dans ce cas, la relation entre d_1 et n_{sc} est de type linéaire. Néanmoins, ces systèmes présentent des chaînes latérales de courtes longueurs et ne peuvent être comparés à des brosses telles que nous les étudions. Un autre travail a été réalisé à l'aide la modélisation pour des systèmes proches [116]. Dans ce cas, la loi d'échelle établit présente une puissance de 0,39, proche de la valeur expérimentale de 0,46.

Ce résultat expérimental a permis de tracer les valeurs de pré-tension microscopique en fonction du degré de polymérisation des chaînes latérales, Figure 94.

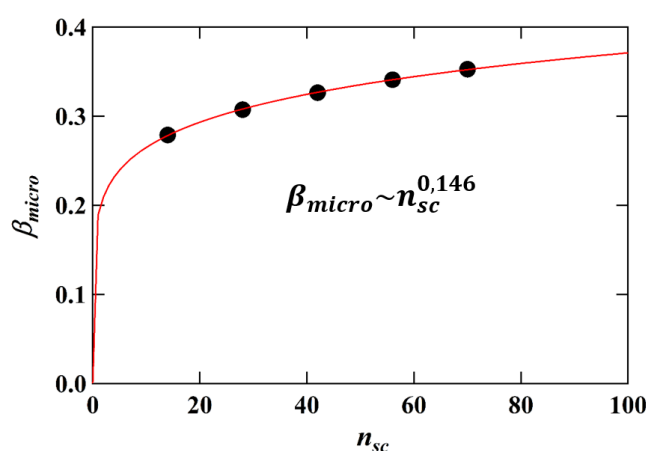


Figure 94 : Relation entre le degré de polymérisation des chaînes latérales et la pré-tension microscopique

Cette figure montre que l'état de pré-tension microscopique est dépendant du degré de polymérisation des chaînes latérales selon la loi d'échelle : $\beta_{micro} \sim n_{sc}^{0,146}$. Ainsi, à partir d'une certaine longueur de chaînes latérales, la valeur de β_{micro} est faiblement impactée.

Les analyses de cette série d'échantillons ont ainsi montré qu'il est possible de combiner des chaînes latérales courtes et longues afin d'obtenir des longueurs de chaînes latérales moyennes. Ces nouveaux systèmes, constitués de chaînes latérales de longueur intermédiaire, présentent des contraintes au sein de la chaîne principale. De plus, ces contraintes engendrent de nouvelles propriétés mécaniques intéressantes.

IV.2 Introduction de blocs de PBzMA

L'introduction de chaînes terminales de PBzMA, à la place du PMMA, a été réalisée dans le but de confronter les modèles établis dans le Chapitre III à de nouveaux systèmes. Ainsi,

l'ensemble des calculs effectués sur les échantillons contenant du PMMA a été appliqué à ces systèmes analysés par SAXS. La structure chimique de ces échantillons de type PBzMA-PDMS-PBzMA est présenté sur la Figure 95.

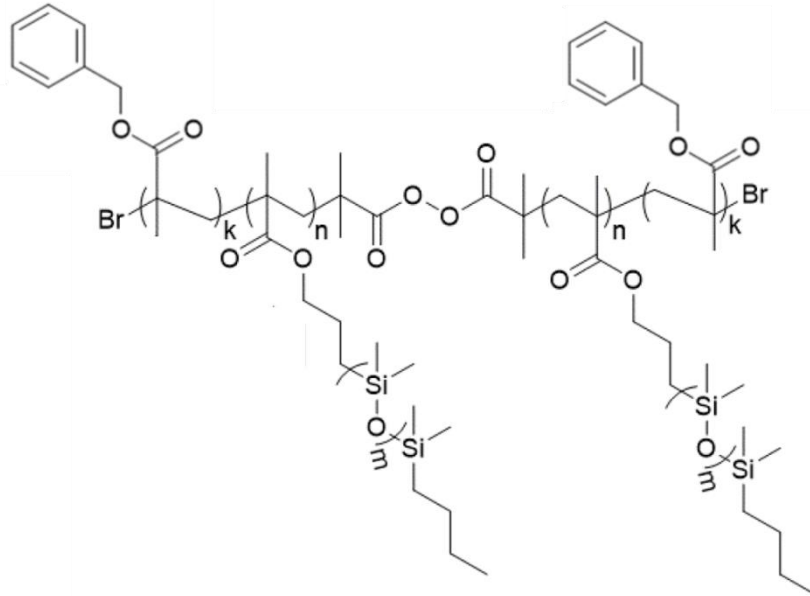


Figure 95 : Structure chimique des échantillons de type PBzMA-PDMS-PBzMA

Il faut noter que le PMMA et le PBzMA sont de même nature chimique. Ils font tous les deux partis de la classe des polyméthacrylates. Cependant, ces deux polymères diffèrent par le volume de l'unité monomère, avec $v_{PMMA} = 0,141 \text{ nm}^3$ pour le PMMA et $v_{PBzMA} = 0,250 \text{ nm}^3$ pour le PBzMA. Leur température de transition vitreuse est également différente, $T_{g \text{ PMMA}} = 114^\circ\text{C}$ et $T_{g \text{ PBzMA}} = 133^\circ\text{C}$.

IV.2.1 Architecture et dimensions structurelles

Les courbes SAXS obtenues à partir des échantillons de PBzMA-PDMS-PBzMA à chaînes latérales courtes sont présentées sur la Figure 96.

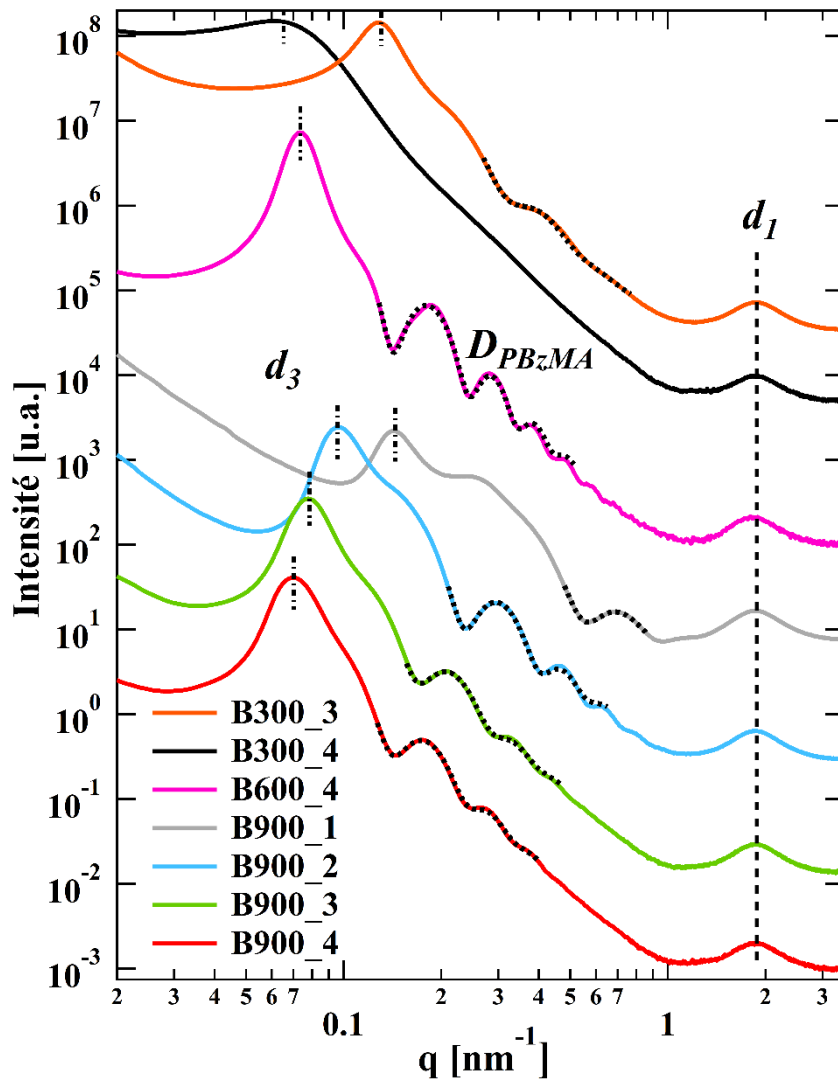


Figure 96 : Courbes SAXS des échantillons PBzMA-PDMS-PBzMA

L'ensemble des analyses SAXS présenté ci-dessus a été réalisé des échantillons purifiés. Comme pour les échantillons de PMMA-PDMS-PMMA, il est possible d'identifier sur les courbes d'intensité SAXS, le pic d_1 dont la position ne varie pas, les oscillations de l'amplitude de l'intensité correspondant à la diffusion de sphères et enfin le pic principal, d_3 . Ces courbes ont ainsi permis de déterminer les dimensions structurales, d_1 , d_3 et D_{PBzMA} , qui sont regroupées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Dimensions structurales des systèmes PBzMA-PDMS-PBzMA ($n_{sc}=14$)

Échantillon	n_{BB}	n_A	φ_{PBzMA}	D_{PBzMA} (nm)	Écart-type (%)	d_3	d_1
B300_3	283	104	0,096	26,1	17,6	49,0	3,35
B300_4 ¹	320	330	0,230	/	/	104,4	3,40
B600_4	530	410	0,183	62,6	7,0	85,2	3,41
B900_1	850	60	0,020	15,8	10,9	43,8	3,35
B900_2	850	270	0,084	37,5	9,2	64,7	3,35
B900_3	850	370	0,112	51,8	12,0	80,5	3,35
B900_4	850	500	0,145	62,1	11,2	89,2	3,37

¹ En raison de $\varphi_{PBzMA} = 0,230$ et de l'absence de facteur de forme, cet échantillon n'a pas été pris en compte dans la suite des résultats.

Les valeurs du Tableau 21 ont été utilisées pour vérifier la loi d'échelle entre le diamètre des sphères et la composition chimique, voir équation (21). Pour ce faire, le fit des valeurs pondérées par l'écart-type sur les diamètres des sphères a été effectué, Figure 97.

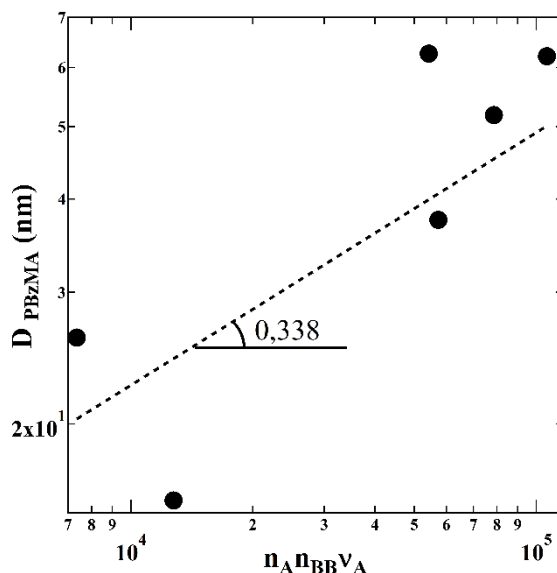


Figure 97 : Loi d'échelle entre D_{PBzMA} et le produit $n_A n_{BB}^{\nu_A}$

La Figure ci-dessus montre que la loi d'échelle est vérifiée avec une valeur de puissance de 0,338. Au cours de ce travail, cette loi de puissance obtenue à partir de la modélisation a pu être exactement vérifiée pour deux systèmes à chaînes courtes. Ainsi, pour des blocs A de même

nature, la formation et la dimension des domaines sphériques dépendent uniquement de la fraction volumique.

IV.2.2 État de contrainte à l'interface

Par la suite, les dimensions structurales sont utilisées pour déterminer l'état de contrainte à l'interface entre les sphères de PBzMA et les brosses de PDMS. Pour ce faire, les calculs du nombre d'agrégation Q et de la surface par brosse à l'interface S_{interf} ont été effectués. Les valeurs sont données dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Tableau récapitulatif de l'état des brosses à l'interface des sphères de PBzMA

Échantillon	D_{PMMA} (nm)	Q	S_{interf} (nm ²)
B300_3	26,1	358	6,0
B600_4	62,6	1253	9,8
B900_1	15,8	138	5,7
B900_2	37,5	409	10,8
B900_3	51,8	787	10,7
B900_4	62,1	1003	12,1

Pour les échantillons contenant le PBzMA analysés, la surface des brosses à l'interface peut atteindre des valeurs plus de deux fois inférieure à leurs surfaces dans la matrice définit comme étant d'environ 13 nm^2 . Ainsi, suivant la composition, il est possible de retrouver un état contraint ou relâché à l'interface comme cela a été observé sur les systèmes de PMMA-PDMS-PMMA. Finalement, de la même façon que pour les systèmes étudiés précédemment, l'état de surface tend à se relâcher avec l'augmentation de la longueur des chaînes terminales. En effet, la série B900_x montre une surface à l'interface passant de $5,7 \text{ nm}^2$ pour $n_A = 60$ à $12,1 \text{ nm}^2$ pour $n_A = 500$.

L'état de contrainte à l'interface est semblable pour des systèmes contenant du PMMA ou bien du PBzMA. Ceci s'explique par le fait que ces polymères appartiennent à la famille des polyméthacrylates et présentent donc une séparation de phase semblable avec le PDMS.

IV.2.3 Propriétés mécaniques

Finalement, les propriétés mécaniques de ces systèmes ont été étudiées. Tout d'abord à l'état statique, avec les calculs des paramètres h et β reflétant les états de pré-tension des brosses. Enfin, les propriétés mécaniques ont été étudiées lors de déformation uniaxiale en suivant l'évolution de h .

Ces valeurs figurent dans le Tableau 23 et ont pu être calculées selon les équations définies dans le Chapitre précédent (p.103).

Tableau 23 : État de pré-tension des échantillons de PBzMA-PDMS-PBzMA

Échantillon	h (nm)	L_{Brosse} (nm)	$L_{intersphères}$ (nm)	β_{micro} (nm)	β_{macro} (nm)	λ_{max}
B300_3	0,133	37,8	33,9	0,28	0,81	1,88
B600_4	0,129	68,2	41,7	0,27	0,37	3,13
B900_1	0,133	113,3	37,8	0,28	0,11	3,41
B900_2	0,133	113,3	41,7	0,28	0,14	3,61
B900_3	0,133	113,3	46,8	0,28	0,17	3,53
B900_4	0,132	112,0	47,1	0,28	0,18	3,69

D'après les résultats du Tableau ci-dessus, on constate que les valeurs de h et de β_{micro} sont identiques quel que soit le degré de polymérisation des chaînes terminales et du bloc central. De plus, ces valeurs de h et de β_{micro} sont proches des valeurs obtenues avec les échantillons à chaînes latérales courtes contenant du PMMA. En effet, pour les échantillons constitués de PMMA, les valeurs de h sont comprises entre 0,118 et 0,133 nm et celles de β_{micro} entre 0,22 et 0,28. Ces résultats montrent que ces valeurs reflétant l'état de pré-tension au sein de la chaîne principale des brosses de PDMS ne dépendent pas de la structure du bloc A mais uniquement de la longueur des chaînes latérales de la brosse.

L'analyse des valeurs de β_{macro} montre que l'augmentation de la longueur des brosses entraînent une diminution de la contrainte macroscopique. En effet, l'échantillon B300_3 avec un $n_{BB} = 283$ présente une valeur de 0,81 alors que l'échantillon B900_1 avec un $n_{BB} = 850$ montre une valeur de 0,11. Lorsque la longueur de brosse est constante, les valeurs de β_{macro}

augmentent légèrement avec l'augmentation du degré de polymérisation des chaînes terminales n_A . Ainsi les valeurs de β_{macro} de la série B900_x passent de 0,11 à 0,18.

Ces résultats appuient les observations faites sur les systèmes contenant du PMMA. Les valeurs de β_{macro} sont principalement influencées par la longueur de la brosse et dans une moindre mesure par la longueur des chaînes terminales.

Ensuite, l'analyse dynamique *in-situ* de l'échantillon B900_4 a été réalisée et a permis le suivi de la valeur h des brosses de PDMS qui sont orientées dans l'axe d'étirage en fonction de la déformation, voir Figure 98.

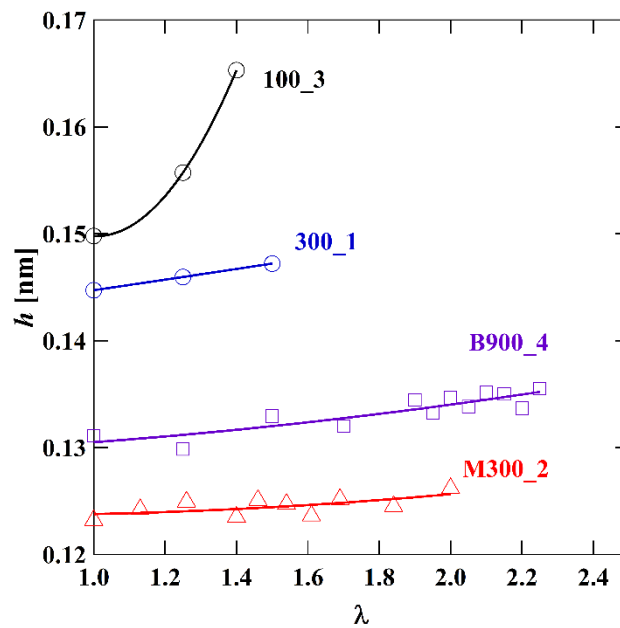


Figure 98 : Évolution de la conformation de la chaîne principale de l'échantillon B900_4 au cours d'une déformation

Sur cette Figure, l'échantillon B900_4 présente une augmentation de la valeur h au cours de la déformation et donc un rétrécissement du diamètre des brosses situées dans le plan de l'axe d'étirage. La comparaison des courbes des échantillons B900_4 et M300_2 montre que ces deux systèmes présentent un comportement identique.

Finalement, les courbes mécaniques des échantillons de la série B900_x ont été obtenues par l'équipe du Professeur Sheiko et sont présentées sur la Figure 99.

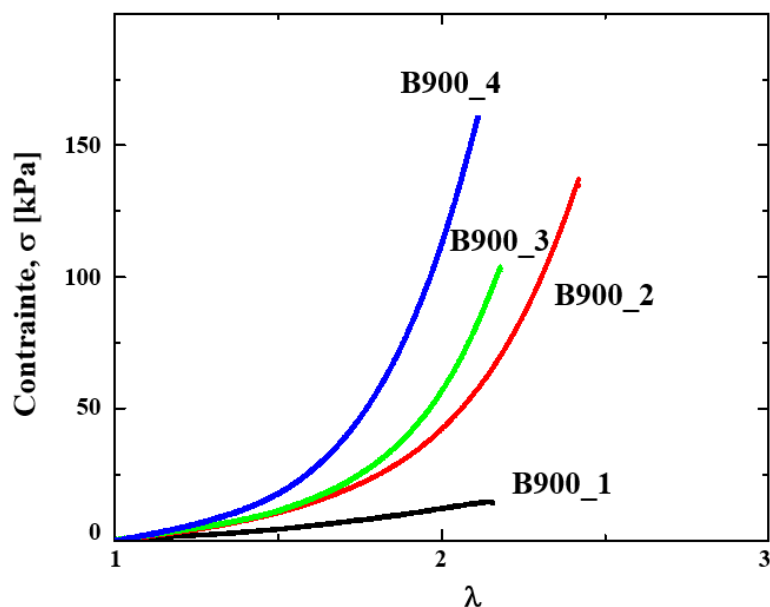


Figure 99 : Courbes contrainte-déformation des échantillons de la série B900 x

Les courbes montrent un comportement similaire à celui observé pour les systèmes de PMMA-PDMS-PMMA. En effet, les valeurs de β_{exp} étant relativement proches, seul la fraction volumique de PBzMA entraîne une modification de la dimension du domaine élastique.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse SAXS des échantillons constitués de blocs de PBzMA sont comparés à ceux obtenus à partir des échantillons comportant du PMMA. Les conclusions ont été identiques pour l'ensemble des paramètres étudiés, aussi bien en terme d'architecture, qu'en terme de propriétés mécaniques.

Afin de clôturer cette partie sur les échantillons mixtes, deux échantillons ont été synthétisés puis analysés par SAXS. Il s'agit du poly(tert-butyle méthacrylate) (PtBMA) et du poly(iso-propyle méthacrylate) (PiPMA) qui diffèrent par leur volume. Plus précisément, ces échantillons présentent une fraction volumique identique de blocs A, soit $\varphi_A = 0,135$, mais des structures différentes de blocs A. L'analyse SAXS de ces deux échantillons est présentée sur la Figure 100.

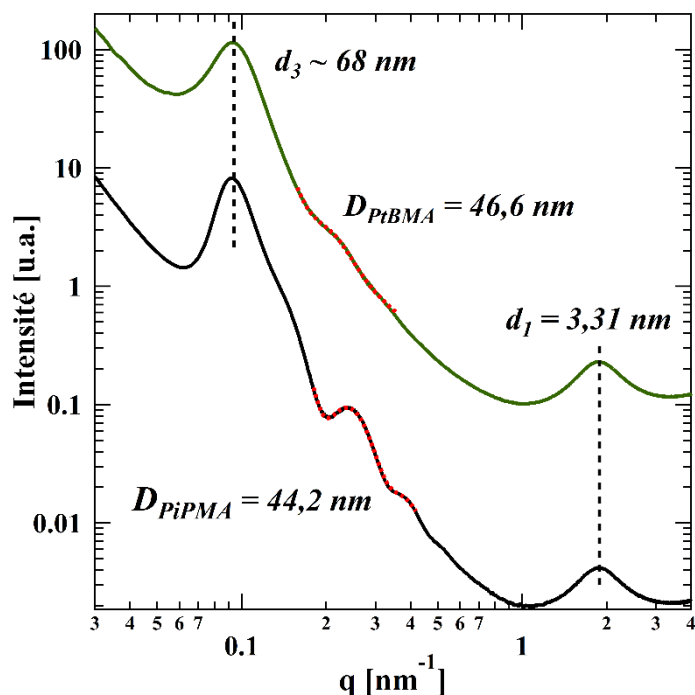


Figure 100 : Courbes SAXS des échantillons I300_3 (noir) et T300_3 (vert)

D'après cette Figure, les deux échantillons ont des dimensions structurales semblables. La seule différence notable réside dans la polydispersité des sphères qui est plus importante avec l'utilisation du PtBMA. Cette différence peut être liée à l'évaporation du solvant lors de l'auto-assemblage. Ces deux systèmes peuvent donc être considérés comme identiques. Cette dernière expérience ouvre la voie à l'utilisation d'autres polymères dans la réalisation de matériaux obtenus par auto-assemblage de copolymères à brosse. Pour une brosse de PDMS donnée, il est possible de modifier la structure de la chaîne terminale tant que celle-ci présente une forte séparation de phase avec le PDMS.

IV.3 Conclusion

Dans le Chapitre précédent l'étude est consacrée aux copolymères PMMA-PDMS-PMMA à chaînes latérales courtes ou longues, tandis que de nouveaux échantillons avec des chaînes latérales de longueurs intermédiaires ont été étudiés dans ce Chapitre. Ces nouveaux échantillons ont montré un fort potentiel, quant à l'obtention de propriétés mécaniques intermédiaires, en particulier en terme de module d'élasticité. Ainsi, il est possible de définir préalablement le degré de polymérisation des chaînes latérales qui sont nécessaires à l'obtention des propriétés mécaniques désirées.

L'introduction de nouvelles chaînes latérales a montré que l'ensemble des principes et des mécanismes qui ont été définis dans le Chapitre III peuvent s'étendre à d'autres systèmes. Pour conclure, il est possible d'obtenir des matériaux hyper-élastiques ultra-souples avec les propriétés mécaniques désirées en contrôlant les fractions volumiques des composants ainsi que leur séparation de phase.

Conclusion générale

L'utilisation de copolymère à brosse a montré un fort potentiel dans le but de réaliser des matériaux présentant un comportement mécanique semblable à celui des tissus biologiques. En effet, ce type de structure a permis l'obtention de matériau ayant de faibles valeurs de module d'élasticité. De plus, ces valeurs sont bien inférieures à celles obtenues à partir de structure linéaire.

Une revue bibliographie effectuée sur les tissus biologiques et sur les biomatériaux a mis en évidence l'importance de l'étude des microstructures dans la compréhension des mécanismes influençant les propriétés mécaniques.

Le travail de cette thèse a ainsi consisté à étudier la microstructure de matériaux, obtenus par auto-assemblage de copolymères à brosse, de type PMMA-PDMS-PMMA. Pour ce faire, deux techniques de caractérisation se révèlent très pertinentes ; la microscopie à force atomique et l'analyse par diffusion des rayons X. Cette dernière a été utilisée à l'ESRF et nous a permis de réaliser l'étude de la microstructure des matériaux à l'état statique mais également soumis à une déformation, à l'aide d'un module de traction uniaxiale utilisé *in-situ*.

Ces expériences ont permis d'établir l'architecture qui est adoptée lors de l'auto-assemblage des copolymères. Cette organisation repose sur une séparation de phase engendrant des domaines sphériques de PMMA au sein d'une matrice composée de brosses de PDMS. Ces résultats ont tout d'abord permis l'accès aux conformations des brosses de PDMS au cœur de la matrice mais aussi, aux conformations à l'interface avec les sphères de PMMA. Comme attendu, de fortes contraintes au sein des brosses de PDMS ont été identifiées, en particulier lorsque les blocs sont de longueurs relativement faibles. Cette partie de ce travail de thèse a été valorisée par une publication dans le journal *Macro Letters* : « Strained Bottlebrushes in Super-Soft Physical Networks ».

En parallèle de ces analyses faites à l'état statique des matériaux, les analyses dynamiques réalisées *in-situ* ont également apporté de nombreuses informations. En effet, celles-ci ont permis l'observation des mécanismes prépondérants mis en jeu lors d'une déformation uniaxiale. Les mécanismes qui entrent en jeu, correspondent à une orientation des brosses dans la direction d'étirage, suivi d'une réorganisation des domaines sphériques dans l'espace. Le

dernier mécanisme observé est un changement de conformation de la chaîne principale de la brosse avec une augmentation de la longueur de chaque unité monomère.

L'ensemble de ces résultats ont été utilisés afin d'établir les états de précontrainte au sein des brosses de PDMS selon la composition chimique des copolymères. Les valeurs obtenues reflètent les contraintes au sein des systèmes à brosse qui sont dues aux répulsions stériques entre chaînes latérales voisines. Comme cela a précédemment été étudié dans d'autres travaux sur les polymères à brosse l'augmentation de la longueur des chaînes latérales et de la chaîne principale des brosses entraînent une augmentation des contraintes et donc, une augmentation de la longueur de l'unité monomère.

Finalement, la disposition des domaines ainsi que les valeurs de dimensions micro-structurales ont été utilisées et combinées aux propriétés mécaniques des matériaux issus d'essais de traction. Cela a permis d'établir un modèle décrivant le comportement mécanique en fonction de la composition chimique des systèmes obtenus par auto-assemblage de copolymères à brosse. Ce modèle indique que les valeurs de modules d'élasticité des matériaux dépendent principalement de la longueur des chaînes latérales de la brosse tandis que la dimension des domaines d'élasticité dépend des fractions volumiques et des longueurs de brosses.

La valorisation de ces travaux a été réalisée à travers la publication d'un article dans le journal *Science*, « Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration », et une autre publication actuellement en cours de soumission, « Bottlebrush bridge between soft gels and firm tissues ».

Ce travail a été effectué principalement sur des copolymères à brosse de type PMMA-PDMS-PMMA. Cependant, d'autres systèmes présentés en fin de thèse, ont montré des comportements mécaniques et structurels similaires. Ces résultats ouvrent la voie à de nouveaux matériaux à base de copolymères à brosse permettant de reproduire les propriétés des tissus biologiques pour de nombreuses applications dans le domaine des biomatériaux. Actuellement, l'utilisation de chaînes latérales cristallisables au sein des brosses est à l'étude.

Bibliographie

- [1] L. G. Donaruma, « Definitions in biomaterials, D. F. Williams, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1987, 72 pp. », *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 26, n° 9, 1988.
- [2] A. Zadpoor, « Mechanics of Biological Tissues and Biomaterials: Current Trends », *Materials*, vol. 8, n° 7, p. 4505-4511, 2015.
- [3] T. P. Prevost, A. Balakrishnan, S. Suresh, et S. Socrate, « Biomechanics of brain tissue », *Acta Biomater.*, vol. 7, n° 1, p. 83-95, 2011.
- [4] B. Yarpuzlu, M. Ayyildiz, O. E. Tok, R. G. Aktas, et C. Basdogan, « Correlation between the mechanical and histological properties of liver tissue », *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 29, p. 403-416, 2014.
- [5] M. Takaza, K. M. Moerman, J. Gindre, G. Lyons, et C. K. Simms, « The anisotropic mechanical behaviour of passive skeletal muscle tissue subjected to large tensile strain », *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 17, p. 209-220, 2013.
- [6] G. Sommer *et al.*, « Multiaxial mechanical properties and constitutive modeling of human adipose tissue: A basis for preoperative simulations in plastic and reconstructive surgery », *Acta Biomater.*, vol. 9, n° 11, p. 9036-9048, 2013.
- [7] H. Taghizadeh, M. Tafazzoli-Shadpour, M. Shadmehr, et N. Fatouraee, « Evaluation of Biaxial Mechanical Properties of Aortic Media Based on the Lamellar Microstructure », *Materials*, vol. 8, n° 1, p. 302-316, 2015.
- [8] M. Oconnell *et al.*, « The three-dimensional micro- and nanostructure of the aortic medial lamellar unit measured using 3D confocal and electron microscopy imaging », *Matrix Biol.*, vol. 27, n° 3, p. 171-181, 2008.
- [9] H. Taghizadeh, « Contribution of Collagen Fibers to the Transmural Stress Distribution in Arterial Wall », *Zahedan J. Res. Med. Sci.*, vol. 20, n° 2, 2018.
- [10] M. Cianchetti, C. Laschi, A. Menciassi, et P. Dario, « Biomedical applications of soft robotics », *Nat. Rev. Mater.*, vol. 3, n° 6, p. 143-153, 2018.
- [11] R. Ayala *et al.*, « Engineering the cell-material interface for controlling stem cell adhesion, migration, and differentiation », *Biomaterials*, vol. 32, n° 15, p. 3700-3711, 2011.
- [12] J. Elisseeff, A. Ferran, S. Hwang, S. Varghese, et Z. Zhang, « The Role of Biomaterials in Stem Cell Differentiation: Applications in the Musculoskeletal System », *Stem Cells Dev.*, vol. 15, n° 3, p. 295-303, 2006.
- [13] L. Vincent et A. J. Engler, « 5.5 Effect of Substrate Modulus on Cell Function and Differentiation », in *Comprehensive Biomaterials II*, Elsevier, 2017, p. 88-101.
- [14] A. J. Engler, S. Sen, H. L. Sweeney, et D. E. Discher, « Matrix Elasticity Directs Stem Cell Lineage Specification », *Cell*, vol. 126, n° 4, p. 677-689, 2006.
- [15] V. Vitiello, Su-Lin Lee, T. P. Cundy, et Guang-Zhong Yang, « Emerging Robotic Platforms for Minimally Invasive Surgery », *IEEE Rev. Biomed. Eng.*, vol. 6, p. 111-126, 2013.
- [16] J. Burgner-Kahrs, D. C. Rucker, et H. Choset, « Continuum Robots for Medical Applications: A Survey », *IEEE Trans. Robot.*, vol. 31, n° 6, p. 1261-1280, 2015.
- [17] A. Arezzo *et al.*, « Total mesorectal excision using a soft and flexible robotic arm: a feasibility study in cadaver models », *Surg. Endosc.*, vol. 31, n° 1, p. 264-273, 2017.
- [18] A. Menciassi, A. Moglia, S. Gorini, G. Pernorio, C. Stefanini, et P. Dario, « Shape memory alloy clamping devices of a capsule for monitoring tasks in the gastrointestinal tract », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 15, n° 11, p. 2045-2055, 2005.
- [19] E. T. Roche *et al.*, « Soft robotic sleeve supports heart function », *Sci. Transl. Med.*, vol. 9, n° 373, 2017.
- [20] C. J. Payne *et al.*, « An Implantable Extracardiac Soft Robotic Device for the Failing Heart: Mechanical Coupling and Synchronization », *Soft Robot.*, vol. 4, n° 3, p. 241-250, 2017.

- [21] G. Buckberg, J. I. E. Hoffman, A. Mahajan, S. Saleh, et C. Coghlan, « Cardiac Mechanics Revisited : The Relationship of Cardiac Architecture to Ventricular Function », *Circulation*, vol. 118, n° 24, p. 2571-2587, 2008.
- [22] P. P. Sengupta *et al.*, « Left Ventricular Structure and Function », *J. Am. Coll. Cardiol.*, vol. 48, n° 10, p. 1988-2001, 2006.
- [23] P. Kovacic, « How dangerous are phthalate plasticizers? Integrated approach to toxicity based on metabolism, electron transfer, reactive oxygen species and cell signaling », *Med. Hypotheses*, vol. 74, n° 4, p. 626-628, 2010.
- [24] H. Xu *et al.*, « Systemic toxicity of di (2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in rats following 28-day intravenous exposure », *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 104, p. 50-55, 2019.
- [25] W. F. M. Daniel *et al.*, « Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush melts and networks », *Nat. Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 183-189, 2016.
- [26] T. Pakula *et al.*, « Molecular brushes as super-soft elastomers », *Polymer*, vol. 47, n° 20, p. 7198-7206, 2006.
- [27] P. G. de Gennes, « Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles », *J. Chem. Phys.*, vol. 55, n° 2, p. 572-579, 1971.
- [28] R. Everaers, « Entanglement effects in defect-free model polymer networks », *New J. Phys.*, vol. 1, p. 12-12, 1999.
- [29] S. K. Patel, S. Malone, C. Cohen, J. R. Gillmor, et R. H. Colby, « Elastic modulus and equilibrium swelling of poly(dimethylsiloxane) networks », *Macromolecules*, vol. 25, n° 20, p. 5241-5251, 1992.
- [30] J. Kopecek, « Swell gels », *Nature*, vol. 417, p. 388-391, 2002.
- [31] I. Moreno-Garrido, « Microalgae immobilization: Current techniques and uses », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 10, p. 3949-3964, 2008.
- [32] N. A. Choudhury, S. Sampath, et A. K. Shukla, « Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview », *Energy Env. Sci*, vol. 2, n° 1, p. 55-67, 2009.
- [33] N. Yesilirmak et D. D. Altınors, « A silicone hydrogel contact lens after 7 years of continuous wear », *Contact Lens Anterior Eye*, vol. 36, n° 4, p. 204-206, 2013.
- [34] G. W. Ashley, J. Henise, R. Reid, et D. V. Santi, « Hydrogel drug delivery system with predictable and tunable drug release and degradation rates », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 110, n° 6, p. 2318-2323, 2013.
- [35] Y.-H. Lee, J.-J. Chang, M.-C. Yang, C.-T. Chien, et W.-F. Lai, « Acceleration of wound healing in diabetic rats by layered hydrogel dressing », *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, n° 3, p. 809-819, 2012.
- [36] C. A. Reinhart-King, M. Dembo, et D. A. Hammer, « Endothelial Cell Traction Forces on RGD-Derivatized Polyacrylamide Substrata [†] », *Langmuir*, vol. 19, n° 5, p. 1573-1579, 2003.
- [37] Y.-L. Wang et R. J. Pelham, « [39] Preparation of a flexible, porous polyacrylamide substrate for mechanical studies of cultured cells », in *Methods in Enzymology*, vol. 298, Elsevier, 1998, p. 489-496.
- [38] W.-C. Lin, W. Fan, A. Marcellan, D. Hourdet, et C. Creton, « Large Strain and Fracture Properties of Poly(dimethylacrylamide)/Silica Hybrid Hydrogels », *Macromolecules*, vol. 43, n° 5, p. 2554-2563, 2010.
- [39] F. Pizzocolo, J. M. Huyghe, et K. Ito, « Mode I crack propagation in hydrogels is step wise », *Eng. Fract. Mech.*, vol. 97, p. 72-79, 2013.
- [40] S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, et K. Matyjaszewski, « Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization, and properties », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, n° 7, p. 759-785, 2008.
- [41] L. D. Landau et E. M. Lifchits, *Theory of Elasticity*, vol. 7. Pergamon Press, 1986.

- [42] R. Verduzco, X. Li, S. L. Pesek, et G. E. Stein, « Structure, function, self-assembly, and applications of bottlebrush copolymers », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 8, p. 2405-2420, 2015.
- [43] H. Liang, Z. Cao, Z. Wang, S. S. Sheiko, et A. V. Dobrynin, « Combs and Bottlebrushes in a Melt », *Macromolecules*, vol. 50, n° 8, p. 3430-3437, 2017.
- [44] H. Muir, « Proteoglycans as organizers of the intercellular matrix », *Biochem. Soc. Trans.*, vol. 11, n° 6, p. 613-622, 1983.
- [45] R. V. Iozzo, « Matrix proteoglycans : From Molecular Design to Cellular Function », *Annu. Rev. Biochem.*, vol. 67, n° 1, p. 609-652, 1998.
- [46] P. S. Khalsa et S. R. Eisenberg, « Compressive behavior of articular cartilage is not completely explained by proteoglycan osmotic pressure », *J. Biomech.*, vol. 30, n° 6, p. 589-594, 1997.
- [47] J. Seog, D. Dean, A. H. K. Plaas, S. Wong-Palms, A. J. Grodzinsky, et C. Ortiz, « Direct Measurement of Glycosaminoglycan Intermolecular Interactions via High-Resolution Force Spectroscopy », *Macromolecules*, vol. 35, n° 14, p. 5601-5615, 2002.
- [48] S. Peng et B. Bhushan, « Smart polymer brushes and their emerging applications », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 23, p. 8557, 2012.
- [49] G. Xie, M. R. Martinez, M. Olszewski, S. S. Sheiko, et K. Matyjaszewski, « Molecular Bottlebrushes as Novel Materials », *Biomacromolecules*, vol. 20, n° 1, p. 27-54, 2019.
- [50] K. Mukumoto, Y. Li, A. Nese, S. S. Sheiko, et K. Matyjaszewski, « Synthesis and Characterization of Molecular Bottlebrushes Prepared by Iron-Based ATRP », *Macromolecules*, vol. 45, n° 23, p. 9243-9249, 2012.
- [51] C. M. University, « Densely grafted linear copolymers - Matyjaszewski Polymer Group - Carnegie Mellon University ».
http://www.cmu.edu/maty/materials/Polymers_with_Specific_Architecture/densely-grafted-linear-copolymers.html.
- [52] G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, et A. H. E. Müller, « Amphiphilic Cylindrical Core-Shell Brushes via a "Grafting From" Process Using ATRP », *Macromolecules*, vol. 34, n° 20, p. 6883-6888, 2001.
- [53] M. Wintermantel *et al.*, « Molecular Bottlebrushes [†] », *Macromolecules*, vol. 29, n° 3, p. 978-983, 1996.
- [54] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, et S. Shimada, « Radical polymerization behavior of macromonomers. 2. Comparison of styrene macromonomers having a methacryloyl end group and a vinylbenzyl end group », *Macromolecules*, vol. 23, n° 25, p. 5201-5208, 1990.
- [55] Y. Tsukahara, S. Kohjiya, K. Tsutsumi, et Y. Okamoto, « On the Intrinsic Viscosity of Poly(macromonomer)s », *Macromolecules*, vol. 27, n° 6, p. 1662-1664, 1994.
- [56] J.-S. Wang et K. Matyjaszewski, « Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 20, p. 5614-5615, 1995.
- [57] T. E. Patten et K. Matyjaszewski, « Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 12, p. 901-915, 1995.
- [58] D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, S. S. Sheiko, et K. Matyjaszewski, « Densely-Grafted and Double-Grafted PEO Brushes via ATRP. A Route to Soft Elastomers », *Macromolecules*, vol. 36, n° 18, p. 6746-6755, 2003.
- [59] E. B. Zhulina, S. S. Sheiko, et O. V. Borisov, « Solution and Melts of Barbwire Bottlebrushes: Hierarchical Structure and Scale-Dependent Elasticity », *Macromolecules*, 2019.
- [60] S. S. Sheiko *et al.*, « Adsorption-induced scission of carbon-carbon bonds », *Nature*, vol. 440, n° 7081, p. 191-194, 2006.

- [61] J. Paturej, S. S. Sheiko, S. Panyukov, et M. Rubinstein, « Molecular structure of bottlebrush polymers in melts », *Sci. Adv.*, vol. 2, n° 11, 2016.
- [62] H. Xu *et al.*, « Molecular Pressure Sensors », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 19, p. 2930-2934, 2007.
- [63] A. Nese *et al.*, « pH-Responsive Fluorescent Molecular Bottlebrushes Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization », *Macromolecules*, vol. 44, n° 15, p. 5905-5910, 2011.
- [64] A. Sato *et al.*, « Polymer brush-stabilized polyplex for a siRNA carrier with long circulatory half-life », *J. Controlled Release*, vol. 122, n° 3, p. 209-216, 2007.
- [65] Y. Q. Yang, X. D. Guo, W. J. Lin, L. J. Zhang, C. Y. Zhang, et Y. Qian, « Amphiphilic copolymer brush with random pH-sensitive/hydrophobic structure: synthesis and self-assembled micelles for sustained drug delivery », *Soft Matter*, vol. 8, n° 2, p. 454-464, 2012.
- [66] H. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, et K. Matyjaszewski, « Stimuli-responsive molecular brushes », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, n° 1-2, p. 24-44, 2010.
- [67] G. Kreutzer *et al.*, « Water-Soluble, Unimolecular Containers Based on Amphiphilic Multiarm Star Block Copolymers », *Macromolecules*, vol. 39, n° 13, p. 4507-4516, 2006.
- [68] H. Lee, J. R. Boyce, A. Nese, S. S. Sheiko, et K. Matyjaszewski, « pH-induced conformational changes of loosely grafted molecular brushes containing poly(acrylic acid) side chains », *Polymer*, vol. 49, n° 25, p. 5490-5496, 2008.
- [69] M. Wang *et al.*, « A Water-Soluble pH-Responsive Molecular Brush of Poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) Grafted Polythiophene », *Macromolecules*, vol. 41, n° 19, p. 6993-7002, 2008.
- [70] S. Y. Yu-Su *et al.*, « Crystallization of Molecular Brushes with Block Copolymer Side Chains », *Macromolecules*, vol. 42, n° 22, p. 9008-9017, 2009.
- [71] E. Malikmammadov, T. E. Tanir, A. Kiziltay, V. Hasirci, et N. Hasirci, « PCL and PCL-based materials in biomedical applications », *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 29, n° 7-9, p. 863-893, 2018.
- [72] V. Speranza, A. Sorrentino, F. De Santis, et R. Pantani, « Characterization of the Polycaprolactone Melt Crystallization: Complementary Optical Microscopy, DSC, and AFM Studies », *Sci. World J.*, vol. 2014, p. 1-9, 2014.
- [73] R. N. Perham, « Self-Assembly of Biological Macromolecules », *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 272, n° 915, p. 123-136, 1975.
- [74] Y. Mai et A. Eisenberg, « Self-assembly of block copolymers », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 18, p. 5969, 2012.
- [75] D. Bitounis, R. Fanciullino, A. Iliadis, et J. Ciccolini, « Optimizing Druggability through Liposomal Formulations: New Approaches to an Old Concept », *ISRN Pharm.*, vol. 2012, p. 1-11, 2012.
- [76] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, et B. W. Ninham, « Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 72, p. 1525, 1976.
- [77] C. Fong, T. Le, et C. J. Drummond, « Lyotropic liquid crystal engineering—ordered nanostructured small molecule amphiphile self-assembly materials by design », *Chem Soc Rev*, vol. 41, n° 3, p. 1297-1322, 2012.
- [78] B. Lindman et P. Alexandridis, « Amphiphilic molecules: small and large », in *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, p. 1-12.
- [79] G. Riess, « Micellization of block copolymers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, n° 7, p. 1107-1170, 2003.
- [80] M. Malmsten et B. Lindman, « Self-assembly in aqueous block copolymer solutions », *Macromolecules*, vol. 25, n° 20, p. 5440-5445, 1992.

- [81] A. El Asmar, « Synthèse et caractérisation de systèmes micellaires stimuli-sensibles à partir d'huile de lin », 2017. Thèse de doctorat.
- [82] F. S. Bates et G. H. Fredrickson, « Block Copolymers—Designer Soft Materials », *Phys. Today*, vol. 52, n° 2, p. 32-38, 1999.
- [83] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, et U. Steiner, « Block copolymer self-assembly for nanophotonics », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 15, p. 5076-5091, 2015.
- [84] A. Rasmont *et al.*, « Microphase separation at the surface of block copolymers, as studied with atomic force microscopy », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 19, n° 4, p. 381-395, 2000.
- [85] G. Shin *et al.*, « Time-Resolved SAXS Studies of a Sphere-Forming Block Copolymer under Large Oscillatory Shear Deformation », *Macromolecules*, vol. 33, n° 24, p. 9002-9014, 2000.
- [86] I. Hamley, « 20 Small-Angle Scattering of Block Copolymers », p. 61.
- [87] C. Vancaeyzeele, « Synthèse et caractérisation de réseaux interpénétrés de polymères à base de polyisobutène », 2004. Thèse de doctorat.
- [88] A. H. Compton, « A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements », *Phys. Rev.*, vol. 21, n° 5, p. 483-502, 1923.
- [89] P. P. Ewald, « Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction », *Acta Crystallogr. A*, vol. 25, n° 1, p. 103-108, 1969.
- [90] A. Guinier et G. Fournet, *Small angle scattering of x-rays*. 1955.
- [91] G. Porod, « Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen », *Kolloid-Z.*, vol. 124, n° 2, p. 83-114, 1951.
- [92] J. K. Percus et G. J. Yevick, « Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates », *Phys. Rev.*, vol. 110, n° 1, p. 1-13, 1958.
- [93] S. R. Kline, « Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, n° 6, p. 895-900, 2006.
- [94] D. J. Kinning et E. L. Thomas, « Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers », *Macromolecules*, vol. 17, n° 9, p. 1712-1718, 1984.
- [95] D. A. Skoog, J. Holler, et T. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*. 2003.
- [96] « Qu'est-ce qu'un synchrotron ? » <https://www.esrf.eu/fr/home/about/synchrotron-science/synchrotron.html>.
- [97] T. Narayanan, O. Diat, et P. Bösecke, « SAXS and USAXS on the high brilliance beamline at the ESRF », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 467-468, p. 1005-1009, 2001.
- [98] T. Narayanan *et al.*, « A multipurpose instrument for time-resolved ultra-small-angle and coherent X-ray scattering », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 51, n° 6, p. 1511-1524, 2018.
- [99] M. Sztucki et T. Narayanan, « Development of an ultra-small-angle X-ray scattering instrument for probing the microstructure and the dynamics of soft matter », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, n° s1, p. s459-s462, 2006.
- [100] M. Vatankhah-Varnosfaderani *et al.*, « Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration », *Science*, p. 6, 2018.
- [101] S. S. Sheiko *et al.*, « Measuring Molecular Weight by Atomic Force Microscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 22, p. 6725-6728, 2003.
- [102] M. Vatankhah-Varnosfaderani *et al.*, « Mimicking biological stress-strain behaviour with synthetic elastomers », *Nature*, vol. 549, n° 7673, p. 497-501, 2017.
- [103] C.-Y. Chu, R.-Y. Pei, et H.-L. Chen, « Order-Order Transition from Ordered Bicontinuous Double Diamond to Hexagonally Packed Cylinders in Stereoregular Diblock Copolymer/Homopolymer Blends », *Macromolecules*, vol. 51, n° 21, p. 8493-8500, 2018.

- [104] K. Assaker, I. Naboulsi, M.-J. Stébé, M. Emo, et J.-L. Blin, « Investigation of mixed fluorinated and triblock copolymer liquid crystals: Imprint for mesostructured bimodal silica », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 446, p. 170-176, 2015.
- [105] J. N. Lee, C. Park, et G. M. Whitesides, « Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 23, p. 6544-6554, 2003.
- [106] I. Yu. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra, et R. E. Pristanskii, « Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents », *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, n° 10, p. 1576-1580, 2005.
- [107] R. K. McGEARY, « Mechanical Packing of Spherical Particles », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, n° 10, p. 513-522, 1961.
- [108] F. Cser, « About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, n° 12, p. 2300-2308, 2001.
- [109] Y. Wei, Y. Xu, A. Faraone, et M. J. A. Hore, « Local Structure and Relaxation Dynamics in the Brush of Polymer-Grafted Silica Nanoparticles », *ACS Macro Lett.*, vol. 7, n° 6, p. 699-704, 2018.
- [110] C. Clair *et al.*, « Strained Bottlebrushes in Super-Soft Physical Networks », *ACS Macro Lett.*, p. 530-534, 2019.
- [111] Z. W. Wilchinsky, « Determination of orientation of the crystalline and amorphous phases in polyethylene by X-ray diffraction », *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.*, vol. 6, n° 1, p. 281-288, 1968.
- [112] P. Sotta *et al.*, « Nonentropic Reinforcement in Elastomer Nanocomposites », *Macromolecules*, vol. 50, n° 16, p. 6314-6322, 2017.
- [113] M. Doi et S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press. New York, 1988.
- [114] B. Erman et J. E. Mark, *Structures and Properties of Rubberlike Networks*, Oxford University Press. New York, 1997.
- [115] C. R. López-Barrón, A. H. Tsou, J. R. Hagadorn, et J. A. Throckmorton, « Highly Entangled α -Olefin Molecular Bottlebrushes: Melt Structure, Linear Rheology, and Interchain Friction Mechanism », *Macromolecules*, vol. 51, n° 17, p. 6958-6966, 2018.
- [116] H. Liang, Z. Wang, et A. V. Dobrynin, « Scattering from Melts of Combs and Bottlebrushes: Molecular Dynamics Simulations and Theoretical Study », *Macromolecules*, vol. 52, n° 15, p. 5555-5562, 2019.

Annexes

Annexe A

Synthèse séquentielle des copolymères à brosse.

1) Synthèse de la brosse de polydiméthylsiloxane ($n_{BB} = 900$, $n_{SC} = 14$)

L'initiateur (Ethylene bis(2-bromoisobutyrate) : 15 mg, 41,6 μmol), le macromonomère (MCR-M11 : 50,0 g, 50,0 mmol) et le ligand (Tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine : 19,2 mg, 22,2 μL , 83,3 μmol) sont introduits sous agitation dans un schlenk contenant 45 ml de toluène. Le mélange est mis à buller sous flux d'azote pendant 1,5 heures. Le catalyseur (Cu(I)Cl : 8,3 mg, 83,3 μmol) est ensuite ajouté rapidement sous atmosphère inerte (azote). Le schlenk est alors scellé, rempli d'azote, purgé pendant 15 minutes avant d'être chauffé dans un bain d'huile à 45°C. Après 12 heures de réaction et 74% de conversion de monomère (Figure A.1), un polymère de PDMS à brosse est obtenu avec un degré de polymérisation (n_{BB}) d'environ 900 unités.

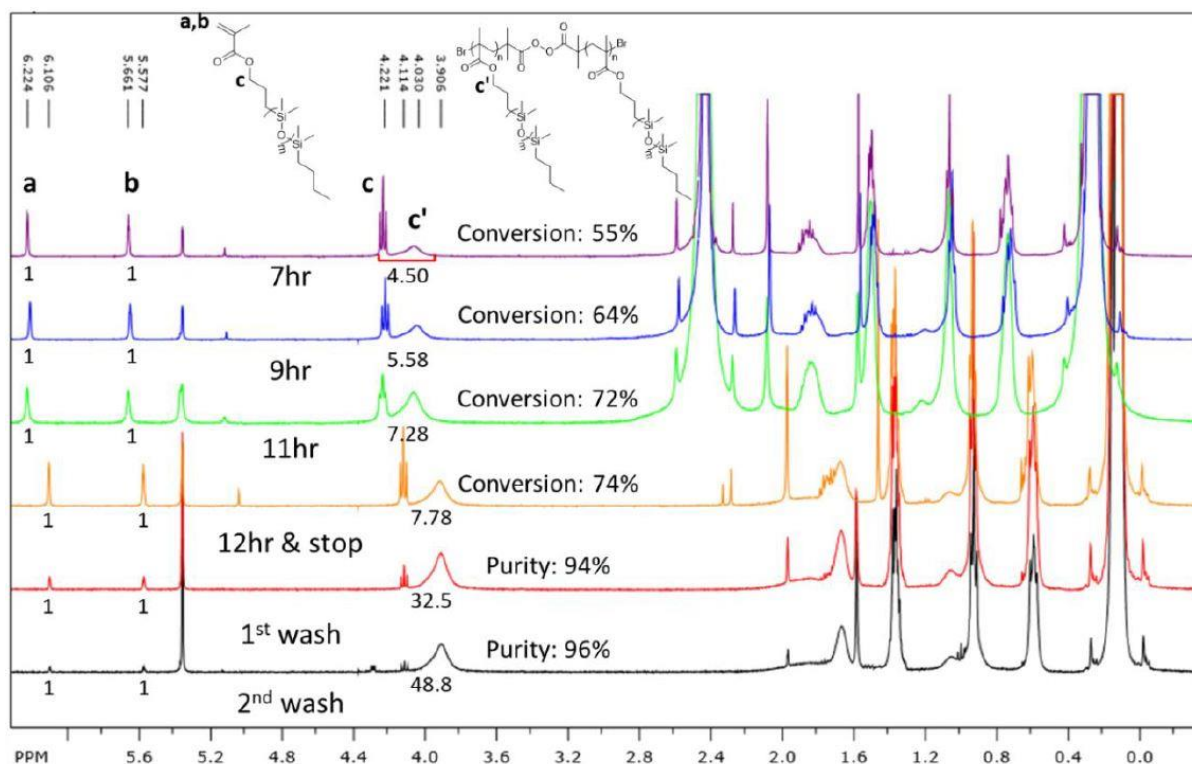


Figure A.1 : Spectres RMN ^1H montrant la conversion lors de la polymérisation des brosses de PDMS : Conversion = [aire(c+c')-aire (2b)]/aire (c+c'). Les deux derniers spectres RMN ^1H montrent la purification après deux lavages

Le polymère est précipité trois à cinq fois dans du méthanol afin d'éliminer les macromonomères résiduels puis le catalyseur est éliminé dans une colonne contenant de l'oxyde d'aluminium neutre. Finalement, le polymère est séché sous vide à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

2) Synthèse du copolymère X-PDMS-X (X=PMMA, PBzMA, PiPMA ou PtBMA)

Les brosses de PDMS sont utilisées pour préparer les copolymères à blocs X-PDMS-X. Elles permettent d'initier l'ATRP afin de croître les blocs A linéaires aux deux extrémités. Suivant le protocole décrit dans le paragraphe précédent, le macroinitiateur, le monomère et le ligand sont mélangés dans le toluène, dégazés, et le catalyseur est ajouté sous atmosphère inerte. Le suivi de la réaction se fait par RMN ^1H (Figure 42). Les produits obtenus sont précipités dans le méthanol pour éliminer les restes de monomères puis ils sont dissous dans le dichlorométhane avant d'être purifiés dans une colonne d'oxyde d'aluminium neutre. Enfin, les produits purifiés sont séchés sous vide pendant la nuit.

3) Préparation des films

Les copolymères à brosse sont dissous dans le toluène, déposés dans des boîtes de Pétri en téflon (Welch Fluorocarbon) et séchés pendant 3 jours sous la hotte. Les films obtenus sont délicatement retirés des boîtes puis poinçonnés sous la forme « d'os de chien » pour les tests mécaniques (Figure A.2).



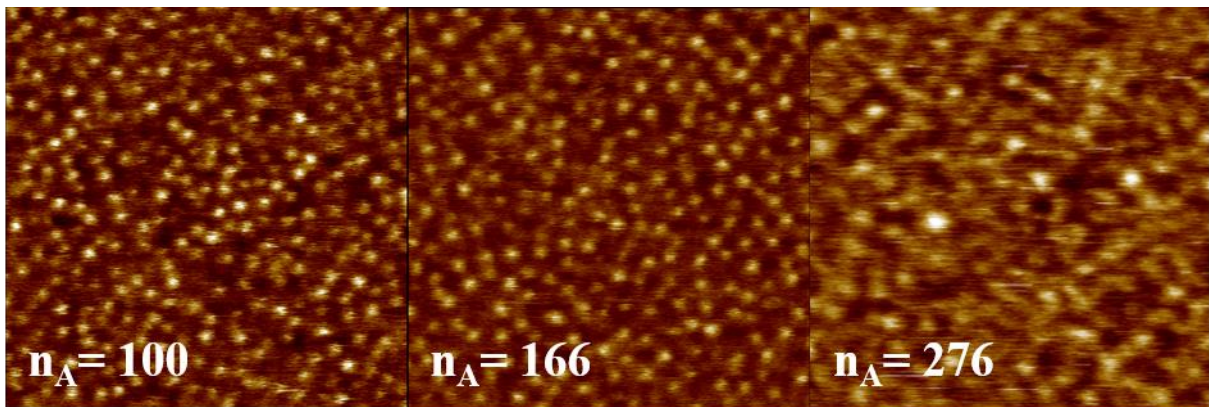
Figure A.2 : Photographie d'un film de PMMA-PDMS-PMMA

Annexe B

Microscopie à force atomique.

1) Série d'échantillons PMMA-PDMS-PMMA :

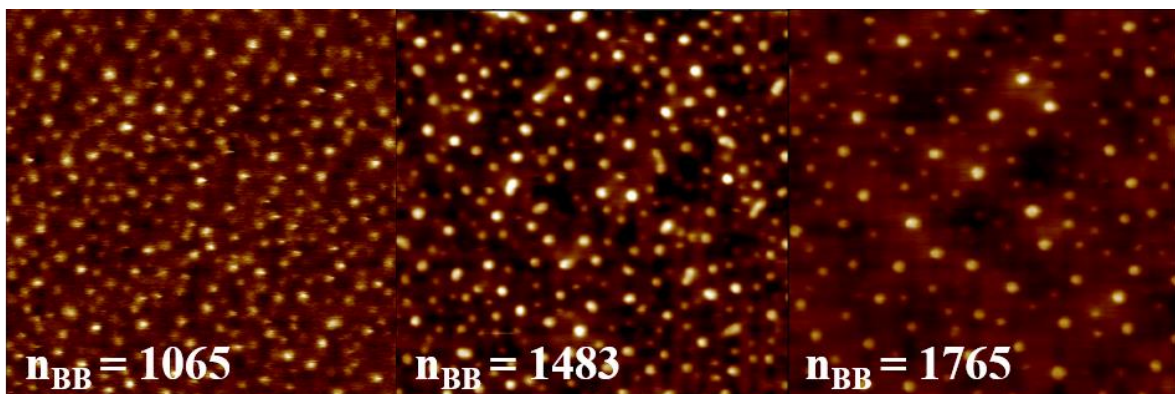
- 300_x : $n_{sc}=14$, $n_g=1$, $n_{BB}=302$ et n_A variables



*Figure B.1 : Image AFM de la série 300_x en topographie de $1\mu m * 1\mu m$*

2) Série d'échantillons PMMA-PDMS-PMMA :

- y_3 : $n_{sc}=14$, $n_g=1$, $n_A \approx 810$ et n_{BB} variables

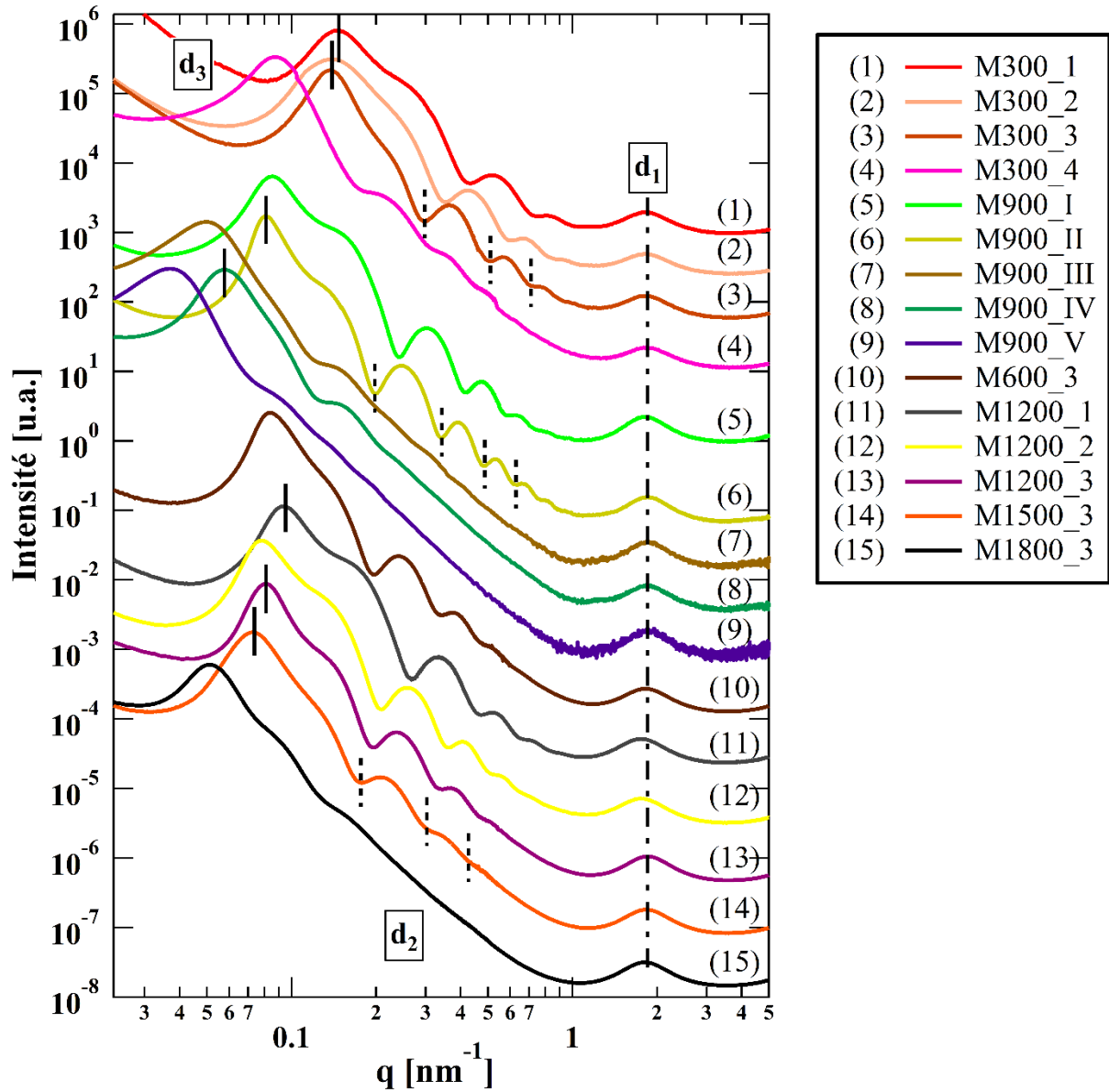


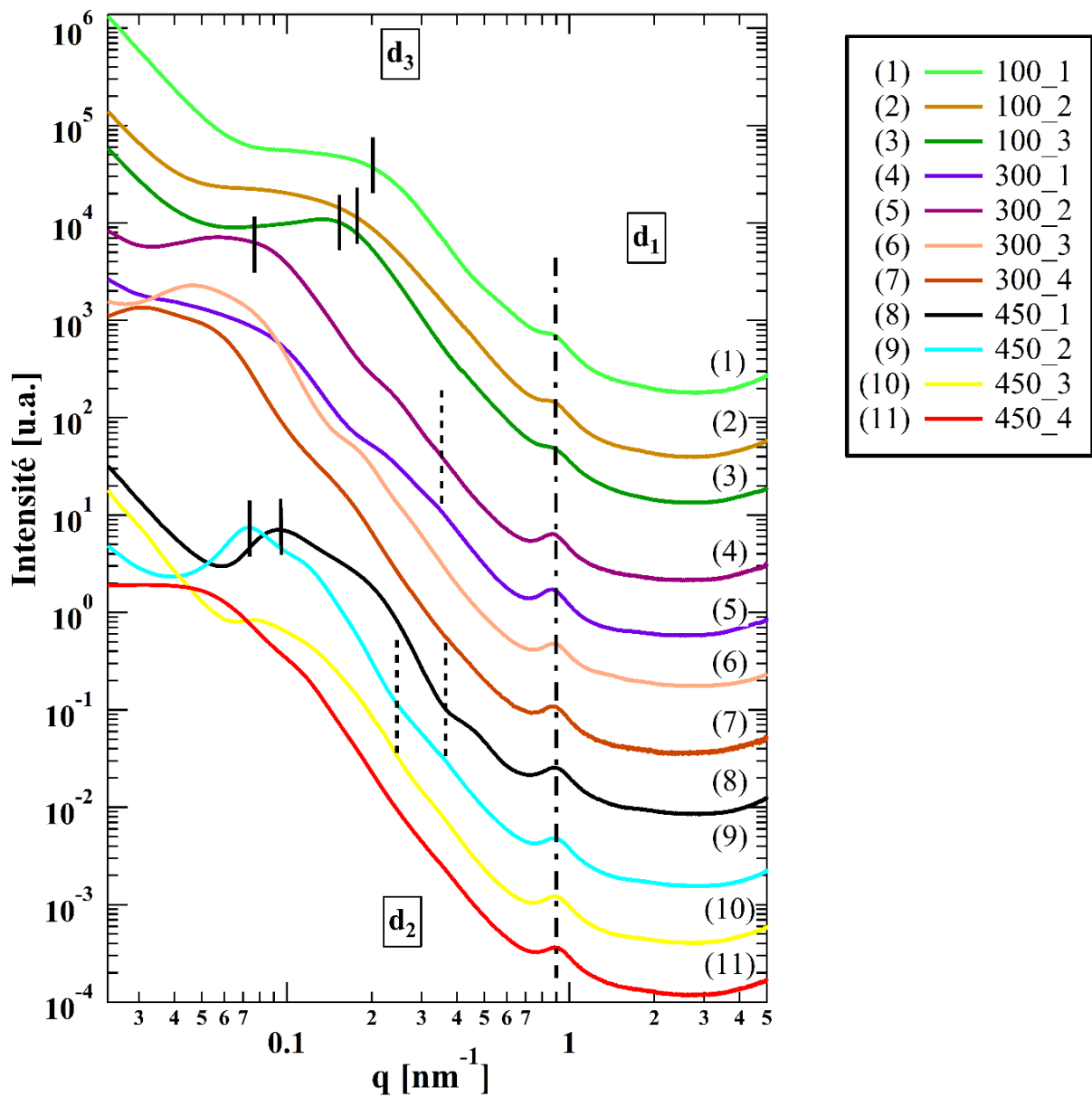
*Figure B.2 : Image AFM de la série y00_3 en topographie de $2\mu m * 2\mu m$*

Annexe C

Analyses USAXS-SAXS à l'état statique.

1) Série PMMA-PDMS-PMMA à chaînes courtes ($n_{sc} = 14$) :



2) Série PMMA-PDMS-PMMA à chaînes longues ($n_{sc} = 70$) :

Matériaux ultra-souples et hyper-élastique à base de copolymères à brosse

Les tissus biologiques sont des matériaux présentant un comportement à la fois ultra-souple et hyper-élastique. La réalisation de matériaux synthétiques mimant leurs propriétés mécaniques est aujourd'hui un véritable challenge. En effet, en raison d'un seuil limite de module d'élasticité créé par l'enchevêtrement des chaînes, l'utilisation de simples polymères linéaires ne permet pas d'obtenir de telles propriétés. C'est pourquoi, une stratégie visant à réaliser des matériaux à partir de copolymères à brosses a été développée. Ces matériaux présentant des comportements mécaniques similaires à ceux de tissus biologiques ont été obtenus par auto-assemblage de copolymères à blocs de type ABA.

Dans le travail présenté ici et effectué en collaboration avec l'Université de Caroline du Nord de Chapel Hill et l'Université d'Akron, les blocs A se composent de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) linéaire et le bloc central B, d'une brosse de polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces copolymères ont été synthétisés en faisant varier les fractions volumiques et les degrés de polymérisation de chacun des blocs. Leurs propriétés mécaniques, module d'élasticité et allongement à la rupture, obtenues lors d'essais de traction, dépendent particulièrement des paramètres moléculaires.

Afin d'effectuer la corrélation entre les paramètres moléculaires et les propriétés mécaniques, l'étude de l'organisation structurale de ces copolymères a été réalisée à l'aide de la microscopie à force atomique et de mesures de diffusion des rayons X (USAXS-SAXS).

L'analyse des structures à l'état statique a permis d'établir l'architecture adoptée lors de l'auto-assemblage des copolymères à brosse, la conformation des brosses de PDMS dans la matrice ainsi qu'à l'interface avec le PMMA. Des analyses dynamiques *in-situ* ont également été réalisées par SAXS afin de définir l'évolution des structures au cours d'une déformation uniaxiale.

L'ensemble des résultats obtenus a permis d'établir la corrélation entre les dimensions structurales et les paramètres moléculaires. Ces résultats, obtenus à partir de l'état statique et sous étirement des échantillons, ont permis d'expliquer les propriétés mécaniques exceptionnelles de ces matériaux.

Ultra-flexible and hyper-elastic materials based on bottlebrush copolymers

Biological tissues are materials exhibiting both ultra-flexible and hyper-elastic behaviors. The creation of synthetic materials mimicking their mechanical properties is today a real challenge. In fact, due to a limit threshold of modulus of elasticity created by the entanglement of chains, the use of simple linear polymers does not make it possible to obtain such properties. This is why a strategy aimed at making materials from bottlebrush copolymers has been developed. These materials having mechanical behaviors similar to those of biological tissues, were obtained by self-assembly of ABA block copolymers.

In the work presented here (carried out in collaboration with the University of North Carolina at Chapel Hill and the University of Akron), the A blocks consist of linear polymethyl methacrylate (PMMA) and the central block B, of a polydimethylsiloxane bottlebrush (PDMS) are investigated. These copolymers were synthesized by varying the volume fractions and the degrees of polymerization of each blocks. Their mechanical properties obtained during tensile tests, such as modulus of elasticity and elongation at break, depend mainly on molecular parameters.

The study of the structural organization of these copolymers was carried out in order to correlate molecular parameters and mechanical properties, this using atomic force microscopy and X-ray scattering measurements (USAXS- SAXS).

Analysis of the structures in the static state made it possible to establish the architecture adopted during the self-assembly of the brush copolymers, thus the conformation of the PDMS bottlebrushes in the matrix as well as at the interface with the PMMA. Dynamic *in-situ* analyzes were also carried out by SAXS in order to define the evolution of structures during uniaxial deformation.

The correlation between the structural dimensions and the molecular parameters was established, thanks to all results obtained. These results, obtained from the static state and under stretching of the samples, made it possible to explain the exceptional mechanical properties of these materials.