Université catholique de Louvain
Faculté des sciences
Ecole de chimie

Utilisation d'interactions non covalentes dans le but de contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs

Claire Guerlain
Promoteur : Prof. Jean-François Gohy
Co-promoteur : Prof. Charles-André Fustin

Dissertation présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences

2014

Université catholique de Louvain
Faculté des sciences
Ecole de chimie

Utilisation d'interactions non covalentes dans le but de contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs

Claire Guerlain

Membres du jury :
Prof. J.-F. Gohy, promoteur
Prof. C.-A. Fustin, Co-promoteur
Prof. S. Demoustier
Prof. B. Elias
Prof. P. Woisel
Dr. A. Debuigne
Prof. D. Peeters, président

Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences

2014

Remerciements

Après avoir passé plus de cinq années sur mon sujet de thèse, ici s'achève ce travail qui a m'a amené à faire de nombreuses rencontres que je tiens à remercier ici.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes promoteurs le professeur Jean-François Gohy et le professeur Charles-André Fustin sans qui ce projet n'aurait pas pu exister. Ils m'ont permis de pouvoir travailler dans leur laboratoire et m'ont suivi tout au long de ma thèse que ce soit pour me donner des conseils ou des suggestions sur mon travail de recherche et d'assistanat.

Mes remerciements vont aussi aux membres de mon jury, le professeur S. Demoustier, le professeur P. Woisel, le docteur A. Debuigne ainsi que le professeur B. Elias, secrétaire et le professeur D. Peeters, président du jury pour la lecture du manuscrit et leurs commentaires constructifs afin d'améliorer ce dernier.

Je tiens aussi à remercier Jean-Pierre Bourgeois et Elio Poggi, qui ont travaillé avec moi sur deux des chapitres de ma thèse et qu'apparemment je dois encore emmener au restaurant pour les remercier de leur (talentueux ?) travail.

Je ne peux pas oublier de remercier tous les membres du laboratoire avec qui, au fil des années, j'ai pu discuter de tout et de rien. Mes pensées vont plus particulièrement à Sandie et Anne avec qui nous avons partagé des tas de fous rires mais aussi des moments plus

difficiles. Ces rencontres ont abouti à une grande amitié qui, je l'espère ne se perdra pas. Nous n'avons jamais été beaucoup de filles dans ce laboratoire mais cela ne m'a pas empêché d'apprécier la compagnie de mes collègues, Julien, Jean-Pierre, Guillaume (qui ont partagé mon bureau et qui n'ont pas toujours été très tendre avec moi, merci les gars…), Jérémy qui m'a parfois bien aidé lors de ma recherche biblio, Bruno, Rolland, Elio,… et plus récemment Aurélie avec qui nous avons beaucoup discuté rédaction mais pas seulement. Je n'oublie pas non plus tous les postdocs, mémorants et stagiaires IPL qui sont passés par ce laboratoire.

Je ne peux pas passer cinq années à Louvain-la-Neuve en tant qu'assistante sans remercier toute l'équipe de CHM1111, comme je vais les appeler, et en particulier Nathalie. Merci à toi de m'avoir fait autant rire que ce soit au labo ou lors de nos (trop nombreuses ?) pauses ! Et merci de nous avoir si souvent transporter en voiture depuis Woluwe avec François. Le mec il s'appelle ON….et il a un phare ! Merci aussi à Quentin et Cédric avec qui j'ai eu l'occasion d'avoir de « grandes » discussions autour de bons repas. Je n'oublie pas non plus Antoine, Akina, Sophie,… Un très grand merci à Nadine, heureusement qu'elle était là au labo de didactique pour répondre à toutes mes questions, mais aussi Catherine, Marie-Jo, Anne, Edouard, Richard et aussi à Marianne, Mr Tinant, et Mr Devillers. Grâce à ces séances d'assistanat me voilà calée en chimie générale !

Merci aussi à l'équipe des Vete, Guillaume, Virginie et François. François avec qui j'ai partagé les labos de vetes mais aussi à de

nombreuses reprises la voiture de Nathalie pour arriver jusqu'à Louvain-la-Neuve (on a pas réussi à lui faire prendre le bus une semaine entière, mais on en a quand même profité) et merci pour tous les renseignements sur les USA.

Enfin, je termine par remercier ma famille qui a toujours été là pour moi et qui je l'espère le sera encore, même s'il m'arrive d'être un peu difficile par moments. Merci à mon père, qui m'a toujours soutenu et a tenté de me remonter le moral quand ça n'allait pas. Elise et Hélène, que ferais-je sans vous ? Nous sommes toujours là l'une pour l'autre (un peu trop d'après nos maris !!!) et ça ne changera jamais. Julie merci à toi aussi, tu es comme ma sœur j'espère que tu le sais ! Je n'oublie pas non plus mes neveux et nièces (Méloé, Robin, Thaïs et Alice) qui sont si attachants et qui me donnent beaucoup d'amour ! Un merci très très spécial à mon mari Fabrice qui, depuis, m'a donné une magnifique petite fille qui fait mon bonheur tous les jours ! Tu as toujours réussi à me supporter même dans les moments délicats ! Merci à toi et merci à Maïa qui m'a fait encore plus me rendre compte des choses les plus importantes dans la vie ! Et c'est bien TOI ma chérie qui est LA « chose » la plus importante de ma vie !

Enfin j'aimerais dédier cette thèse à ma mère. J'imagine comme elle aurait été fière de pouvoir dire à tous ses amis que sa petite fille était docteur ! Merci maman !

.....TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : Introduction 1
1.1 Différents types de copolymères 1
1.1.1 Classification des copolymères par l'alternance de leurs unités monomériques 1
1.1.2 Classification des copolymères par leur architecture ... 2
1.2 Auto-assemblage de copolymères à blocs 3
1.2.1 Auto-assemblage des copolymères à blocs à l'état solide 3
1.2.2 Auto-assemblage des copolymères à blocs en solution 6
1.3 Influence des stimuli 49
1.3.1 Micellisation répondant au pH 50
1.3.2 Micellisation répondant à la température 51
1.3.3 Micellisation répondant à l'ajout d'espèces chimiques en solution 55
1.3.4 Influence de la formation d'esters boroniques 62
Références bibliographiques 65
Chapitre 2: Objectifs 77
Chapitre 3 : Auto-assemblage de copolymères séquencés .....
PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) 83
Résumé 83
3.1 Introduction 84
3.2 Caractérisation des copolymères 86
3.2.1 Analyse par spectroscopie infra-rouge 87
3.2.2 Analyse élémentaire 90
3.2.3 Analyse par résonance magnétique nucléaire 93
3.2.4 Conclusions de la caractérisation des polymères 95
3.3 Etude du comportement en solution des copolymères à blocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) 96

3.3.1 Influence du pH 96
3.3.2 Influence de l'ajout d'ions divalents pour former des complexes métalliques 110
3.4 Conclusion 118
Partie expérimentale 121
Références bibliographiques 126
Chapitre 4: Auto-assemblage de terpolymères triséquencés .....
PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP 129
Résumé 129
4.1 Introduction 130
4.2 Caractérisation des copolymères 132
4.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge 133
4.2.2 Analyse élémentaire 135
4.2.3 Conclusion de la caractérisation des polymères 136
4.3 Etude du comportement en solution des copolymères à blocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP 139
4.3.1 Influence du pH dans les solutions aqueuses 139
4.3.2 Influence de l'ajout d'ions divalents pour former des micelles de type « core-shell-corona » 161
4.3.3 Influence de la force ionique 165
4.3.4 Influence de l'ajout d'autres sels 174
4.3.5 Réticulation des fonctions alcools via formation d'esters boroniques 179
4.4 Conclusion 180
Partie expérimentale 184
Références bibliographiques 188
Chapitre 5: Auto-assemblage de copolymères à blocs .....
PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP 191
5.1 Introduction 192
5.2 Etude du comportement en solution des copolymères PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP 195
5.2.1 Influence du solvant 195
5.2.2 Influence de la longueur des blocs. 203
5.2.3 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexant 208
5.3 Conclusion 215
Partie expérimentale 218

Références bibliographiques 219
Chapitre 6 : Synthèse et auto-assemblage d'un terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS 221
Résumé 221
6.1 Introduction 222
6.2 Synthèse du tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS 224
6.2.1 Synthèse du premier bloc PMMA-Cl 225
6.2.2 Synthèse du copolymère dibloc PMMA-*b*-P4VP-Cl 227
6.2.3 Synthèse du terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS 230
6.3 Etude du comportement en solution du PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS et du mélange PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS/PAA 232
6.3.1 Influence du solvant 232
6.3.2 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexants 238
6.3.3 Influence de l'ajout d'eau dans les solutions de DMF 243
6.4 Comparaison avec le système PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP 247
6.5 Conclusion 254
Partie expérimentale 256
Références bibliographiques 260
Chapitre 7: Conclusions et perspectives 263

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 Différents types de copolymères

Les polymères sont des macromolécules constituées d'un grand nombre d'unités reliées entre elles par des liaisons covalentes. Ces unités sont appelées monomères. Dans un homopolymère, les unités constitutives sont identiques, contrairement aux copolymères qui sont eux constitués d'au moins deux sortes différentes d'unités monomériques.

Il existe plusieurs types de copolymères qui varient suivant l'alternance des unités monomèriques ou suivant leur architecture.

1.1.1 Classification des copolymères par l'alternance de leurs unités monomériques

Les catégories de polymères permettant de les différencier suivant l'alternance de leurs unités sont les suivantes :

- Les copolymères statistiques où la succession entre les différents monomères est aléatoire (ex : AABABBABABBAAA)

- Les copolymères à gradient dans lesquels la composition évolue graduellement le long de la chaîne (ex : AAABAABABBAABBB)

- Les copolymères alternés dans lesquels l'alternance des monomères est parfaite (ex : ABABABAB)

- Les copolymères à blocs ou encore copolymères séquencés qui sont constitués de deux ou plusieurs homopolymères reliés l'un à l'autre (ex : AAAAABBBBB)

Figure 1.1 Représentation des différents types de copolymères en fonction de l'alternance des monomères : (a) copolymère statistique, (b) copolymère à gradient, (c) copolymère alterné, (d) copolymère à bloc.

1.1.2 Classification des copolymères par leur architecture

Un autre critère de classification est l'arrangement spatial des monomères. Les polymères peuvent alors être de types : linéaire, cyclique, en peigne, ramifié, en étoile, ou en réseau. La figure 1.2 montre une représentation de ces polymères.

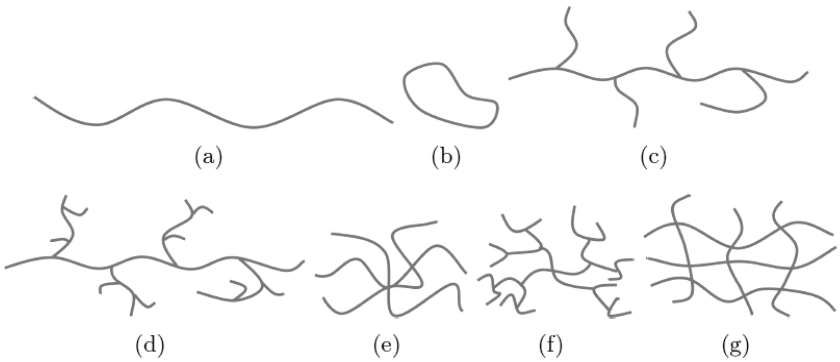

Figure 1.2 Représentation des architectures des polymères : (a) linéaire, (b) cyclique, (c) en peigne, (d) ramifié, (e) en étoile, (f) dendritique, (g) en réseau.

1.2 Auto-assemblage de copolymères à blocs

Les différentes séquences composant un copolymère sont généralement immiscibles. Cela induit alors l'auto-assemblage des copolymères à blocs, c'est à dire leur association de manière spontanée à l'état solide grâce à des interactions spécifiques et locales entre les composants. Ce type de phénomène peut également se produire en solution dans laquelle cet auto-assemblage est dû à l'insolubilité d'un des blocs du copolymère dans le solvant utilisé.

1.2.1 Auto-assemblage des copolymères à blocs à l'état solide

Les copolymères constitués de séquences immiscibles entre elles s'auto-assemblent en des morphologies caractéristiques qui ont d'intéressantes propriétés. En effet, comme les deux blocs sont liés entre eux mais sont non miscibles, une séparation de phase se produit mais reste limitée à des domaines de taille nanométrique. On parle

alors de séparation de microphases. En fonction des proportions relatives de chacun des blocs, différentes morphologies peuvent être obtenues.[1] Dans le bulk, la structure que peuvent prendre les copolymères à blocs est déterminée par les paramètres moléculaires tels que la longueur des blocs, les fractions volumiques entre les deux blocs, leur degré d'incompatibilité et la température. Dans les films minces, le comportement des copolymères est plus complexe et propose une plus grande variété de structures qu'en bulk. En effet, il est possible de moduler l'orientation des microdomaines en contrôlant les interactions de surface et en utilisant des champs électriques externes. Les applications résultantes de cet auto-assemblage en films minces sont la formation de revêtements de surface ou encore de membranes poreuses. [2,3]

Dans le cas d'un copolymère à deux blocs A et B, la formation de ces différentes structures dépend de trois paramètres : le paramètre d'interactions de Flory-Huggins entre les deux blocs χ, le degré de polymérisation total N et la fraction volumique des blocs f. Le produit des deux premiers paramètres donne le coefficient de ségrégation χN qui exprime le rapport entre les contributions enthalpiques et entropiques du système. Si χN est inférieur à 10, les contributions entropiques dominent et une seule phase désordonnée est obtenue. Dans le cas contraire, les termes enthalpiques l'emportent ce qui donne lieu à la formation de microphases dont la structure est fonction des fractions volumiques des blocs.[1,4]

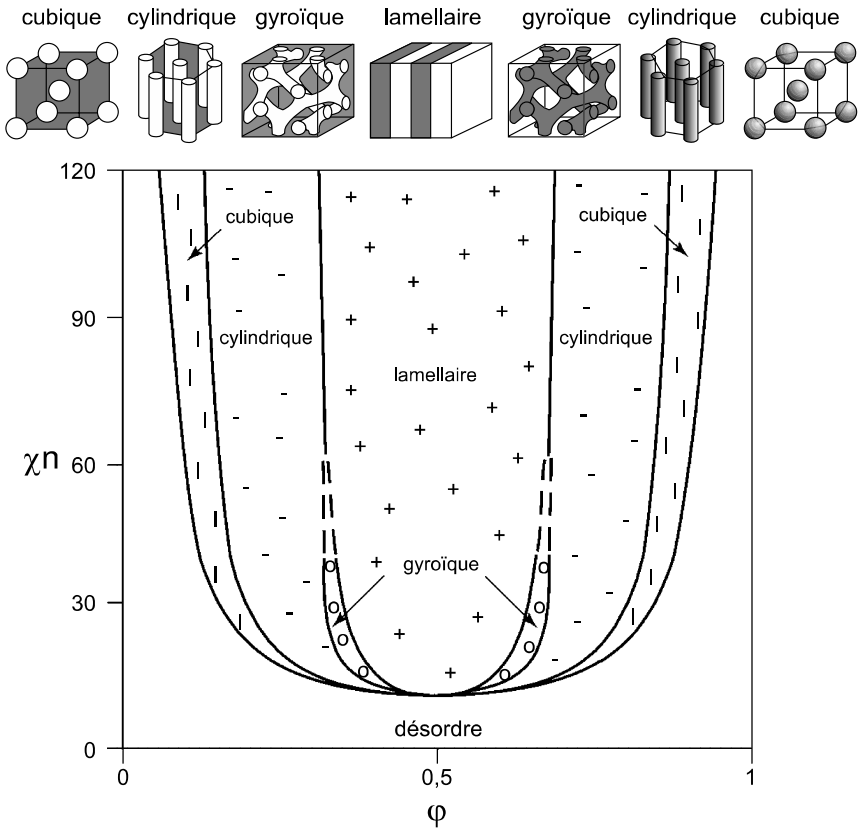

Figure 1.3 Diagramme de phase et morphologies d'un copolymère à blocs A et B à l'état solide.[5]

Dans la suite de ce chapitre, nous allons aborder l'auto-assemblage en solution en commençant par les copolymères diblocs ou triblocs seuls qui sont les plus couramment rencontrés. La micellisation induite par interactions non covalentes sera ensuite traitée, pour terminer par l'influence de différents stimuli sur la micellisation ou la forme des micelles formées.

1.2.2 Auto-assemblage des copolymères à blocs en solution

L'auto-assemblage de copolymères en solution a été largement étudié dans la littérature.[6-22] Celui-ci peut donner lieu à la formation de différents objets en solution. Ces objets peuvent être des micelles sphériques ou cylindriques, ou encore des vésicules. La micellisation des copolymères à blocs est réalisée dans un solvant sélectif de l'un des blocs du copolymère. De cette manière, les blocs insolubles dans le solvant s'agrègent afin de former le cœur de la micelle. Les blocs solubles forment quant à eux la couronne de celle-ci. Différentes micelles existent et leurs formes et tailles dépendent de la longueur des blocs des polymères, du solvant utilisé ainsi que des interactions éventuelles entre les blocs eux mêmes ou entre les blocs et le solvant. Il existe les micelles « star-like » qui ont un cœur nettement plus petit que la couronne et les micelles « crew-cut » qui ont elles un cœur très gros comparé à la taille de la couronne. Les applications les plus connues des micelles sont celles des micelles obtenues en solution aqueuse. Elles peuvent être utilisées comme émulsifiants, stabilisateurs de mousse, détergents mais aussi en médecine comme véhicule de délivrance de médicaments.[23-24] Dans des solvants organiques, les micelles peuvent permettre d'extraire des polluants organiques environnementaux présents dans des échantillons de liquides ou solides.[25]

Les copolymères à blocs, qu'ils soient en solution aqueuse ou dans des solvants organiques peuvent s'assembler selon différentes

morphologies. Ces morphologies peuvent être de types micelles sphériques, vésicules, micelles inverses, bicouches ou encore bâtonnets (Fig 1.4).[24]

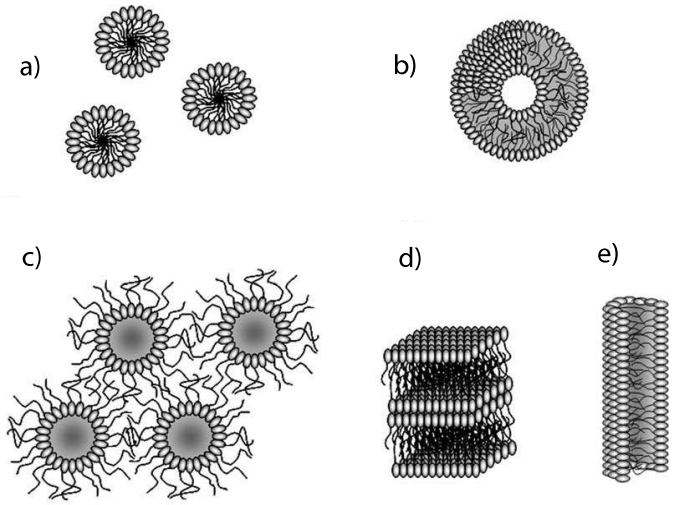

Figure 1.4 Exemples de structures micellaires possibles à partir de copolymères diblocs : (a) micelles sphériques, (b) vésicules, (c) micelles inverses, (d) bicouches, (e) bâtonnets.[24]

Une façon de comprendre la morphologie des micelles obtenues par les copolymères à blocs est que les micelles tendent à adopter la structure correspondant à une énergie libre la plus faible. Celle-ci est principalement déterminée par la tension superficielle de l'interface cœur/couronne, l'énergie d'étirement des chaînes des blocs du copolymère et par la répulsion entre les chaînes des blocs formant la couronne.

Afin de prédire la structure des objets formés dans un solvant donné à partir de la nature et des paramètres macromoléculaires du copolymère utilisé, des règles relativement simples ont été établies par

Discher et Eisenberg.[26] Celles-ci sont valables pour des copolymères diblocs facilement solubilisables dans le solvant sélectif utilisé et sont basées sur la fraction massique du bloc hydrophile ($f_{hydrophile}$) :

- $f_{hydrophile} > 45\%$: Micelles sphériques
- $f_{hydrophile} < 50\%$: Micelles en forme de bâtonnet
- $f_{hydrophile} \approx 35\%$: Vésicules
- $f_{hydrophile} < 25\%$: Micelles inverses

Néanmoins, ces règles ne sont pas toujours applicables. En effet, d'autres facteurs tels que l'architecture, la concentration du copolymère ou encore le solvant, la présence d'autres espèces chimiques ou la méthode de préparation des solutions peuvent affecter la morphologie des structures formées.[26-28]

En outre, il est aussi possible d'induire la micellisation de copolymères dans des solvants non sélectifs. Pour cela, l'utilisation d'interactions non covalentes est nécessaire et cela sera abordé plus loin dans l'introduction.[29]

1.2.2.1 Solution de copolymères diblocs

Dans un solvant sélectif, les copolymères diblocs forment différentes structures en solution. Beaucoup d'études ont été réalisées sur différents copolymères à blocs afin de mettre en évidence le comportement de ces derniers en solution.

L'équipe d'Eisenberg a étudié le comportement d'un copolymère polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA) en

solution aqueuse.[30] Le bloc PS étant insoluble dans ce solvant alors que le bloc PAA y étant soluble, des micelles constituées d'un cœur de PS et d'une couronne de PAA ont donc été obtenues. Ils ont montré que la morphologie des objets obtenus en solution variait en fonction de la composition des blocs du polymère. En effet, pour un polymère PS_{500}-*b*-PAA_{58}, des micelles sphériques sont obtenues. Lorsque le rapport entre les longueurs des blocs PAA sur PS diminue, c'est à dire pour un copolymère PS_{180}-*b*-$PAA_{15,}$ des micelles bâtonnets sont obtenues. En revanche, lorsque la taille du bloc PS augmente par rapport à la taille du bloc PAA dans le polymère PS_{410}-*b*-PAA_{20}, ils observent des vésicules. Enfin, lorsque la longueur du bloc PAA est très faible, la solution obtenue est très trouble et ils observent alors la formation de micelles composites pour le polymère PS_{200}-*b*-PAA_4 (Fig 1.5). L'influence de la taille des blocs a donc une influence sur la morphologie des micelles obtenues. De plus, cette équipe a également mis en évidence l'influence de l'ajout d'homopolystyrène sur la morphologie des micelles de PS_{500}-*b*-PAA_{58} et de PS_{200}-*b*-PAA_8 obtenues en solution aqueuse. En effet, ils ont montré que pour le PS_{500}-*b*-PAA_{58} il n'y avait pas de transition morphologique. Cependant, ils ont constaté une augmentation de la polydispersité des objets obtenus. Par contre, pour le PS_{200}-*b*-PAA_8, ils ont pu observer un changement dans la morphologie des objets. En effet, les vésicules obtenues pour ce polymère en solution aqueuse se transforment en micelles sphériques lors de l'ajout de 5% de PS_{38}. Les mêmes

observations ont été faites pour le PS_{410}-*b*-PAA_{58} et pour le PS_{180}-*b*-PAA_{14} qui lui, passe de micelles bâtonnets à des micelles sphériques.

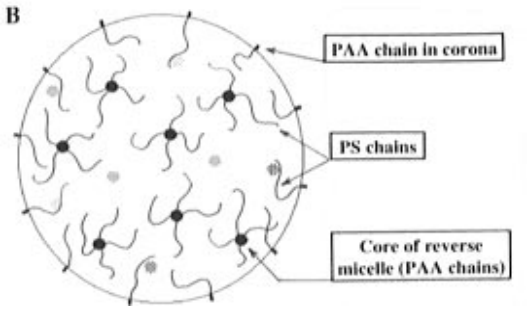

Figure 1.5 Structure schématique des micelles composites obtenues lorsque la taille du bloc PAA est très faible [30]

Ryan et al. ont quant à eux étudié le comportement en solution aqueuse de copolymères poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(oxyde de butylène) (PEO-*b*-PBO).[31] Ils ont montré que ces polymères étaient capables de former des vésicules en milieu aqueux. Plus particulièrement, ces derniers ont généré des vésicules géantes dont les tailles ont permis l'étude de leur formation et du comportement d'une seule entité supramoléculaire. Plusieurs copolymères ont été étudiés, et l'équipe a pu constater que le temps de formation d'une vésicule dépend fortement du poids moléculaire du polymère. En effet, ils ont démontré que les vésicules formées par des copolymères à bloc de faible poids moléculaire sont obtenues en quelques minutes alors que celles formées par des copolymères de hauts poids moléculaire peuvent être observées au bout de quelques heures.

L'étude réalisée par Piogé et al. porte quant à elle sur l'auto-assemblage des copolymères poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(acrylate d'éthyle) (PEO-*b*-PEA) en solution aqueuse.[32]

Plusieurs PEO-*b*-PEA avec différents rapports molaires PEA/PEO ont été synthétisés, et l'équipe a pu mettre en évidence la formation de micelles constituées d'un cœur de PEA et d'une couronne de PEO. Ils ont pu constater que la concentration micellaire critique (CMC) mesurée par fluorescence du pyrène diminue lorsque la longueur du bloc hydrophile (PEA) augmente. De plus, ils ont montré que la taille des micelles obtenues augmente avec la taille du bloc constituant le cœur de la micelle.

1.2.2.2 Solution de terpolymères triblocs

L'intérêt de l'utilisation de terpolymères triblocs ABC est la possibilité de former des micelles présentant des structures plus complexes.[33] Celles-ci peuvent contenir une couronne ou un cœur hétérogène. En effet, lorsque deux des trois blocs sont insolubles dans le solvant utilisé, les micelles obtenues seront constituées d'un cœur hétérogène et d'une couronne homogène. Au contraire, si un seul des blocs du terpolymère est insoluble, la micelle sera composée d'une couronne hétérogène. Dans ce cas, il est alors possible d'obtenir des micelles de structures différentes telles que des micelles avec un cœur ou une couronne compartimentalisé comme par exemple des micelles « Janus » (Fig 1.6).[34]

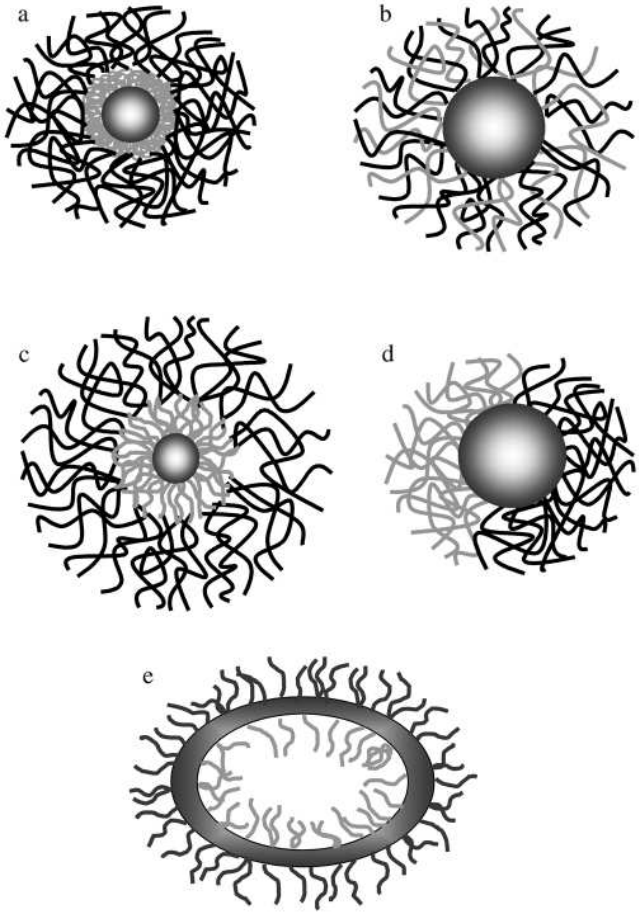

Figure 1.6 Représentation de différents types de micelles formées par un terpolymère tribloc ABC. (a) Core-shell-corona avec un cœur compartimentalisé, (b) micelles avec une couronne hétérogène, (c) Core-shell-corona avec une courone compartimentalisée, (d) micelle Janus, (e) vésicules[34]

Micelles constituées d'un cœur compartimentalisé

Ces micelles sont généralement caractérisées par des structures appelées « oignon », « three layers » ou encore « core-shell-corona ». Dans ces cas, les deux premiers blocs A et B sont insolubles et le troisième bloc C est soluble dans le solvant considéré. Le bloc A

forme alors le cœur de la micelle, le second bloc B est enveloppé autour du cœur et le troisième bloc C est étendu dans la solution pour former la couronne. Il ne semble pas, d'après la littérature, qu'il existe des micelles formées avec les blocs A et C insolubles et le bloc B soluble.

Kritz et al. ont obtenu des micelles de type « core-shell-corona » en dispersant des terpolymères triblocs poly(2-acrylate d'éthylhexyle)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(acide acrylique) (PEHA-*b*-PMMA-*b*-PAA) dans l'eau.[35] Dans ce cas, les blocs PAA forment la couronne de la micelle et interagissent plus ou moins avec l'eau. Les blocs PEHA et PMMA constituent quant à eux le cœur de la micelle et les blocs PEHA sont placés à l'intérieur du cœur alors que les blocs PMMA sont localisés dans la partie extérieure de celui-ci. Eisenberg et al. ont quant à eux étudié les transitions de morphologies de micelles obtenues à partir du terpolymère tribloc polystyrène-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PMMA-*b*-PAA) avec un grand bloc PS dans des mélanges de solvants eau/DMF ou eau/THF.[36] Ils ont remarqué que lorsque de l'eau est ajoutée dans des solutions de PS-*b*-PMMA-*b*-PAA dans le THF ou le DMF à une concentration de 9,5% en poids, des micelles constituées d'un cœur de PS et d'une couronne constituée des blocs PMMA et PAA sont formées. Lorsque la concentration en eau augmente (17% en poids), les micelles sphériques changent de morphologie pour devenir des micelles cylindriques. A une concentration en eau de 20% en poids, des

vésicules sont obtenues. Enfin, lorsque la concentration en eau dépasse 35%, les chaînes de PMMA ne se situent plus dans la couronne de la micelle mais constituent une « coquille » autour du cœur de PS et donc la couronne de la micelle n'est plus formée que de blocs PAA.

Les deux premiers exemples ont montré la formation de micelles dans l'eau. Il est aussi possible de former ce type de micelles dans des solvants organiques ou encore des mélanges de solvants. De fait, Liu et al. ont constaté la formation de micelles sphériques lorsque le terpolymère poly(méthacrylate de glycéryle)-*bloc*-poly(2-méthacrylate de cinnamoyloxyéthyle)-*bloc*-poly(méthacrylate d'allyle) (PGMA-*b*-PCEMA-*b*-PAMA) se trouve dans un mélange méthanol/THF avec 5% de THF.[37] Cependant, dans du méthanol pur, ils ont observé la présence de micelles cylindriques. Dans chacun de ces cas, les micelles sont constituées d'un cœur compartimentalisé de PCEMA et PAMA et d'une couronne de PGMA.

Gohy et al. ont étudié la micellisation du terpolymère polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO) d'abord dans l'eau pure [38] puis dans un mélange DMF/benzène/eau.[39] Dans l'eau pure, des micelles sphériques de type « core-shell-corona » sont obtenues. Le compartiment intermédiaire « shell », peut être insoluble en fonction du pH (ceci sera abordé plus loin dans ce chapitre). Ils ont montré ensuite que la morphologie des micelles obtenues dépendait de la composition du

mélange DMF/benzène/eau. En effet, lorsque la composition en benzène ne dépasse pas 5%, des micelles sphériques sont obtenues. En revanche, lorsque celle-ci dépasse les 5%, un mélange de micelles sphériques et cylindriques est observé. En effet, dans ces conditions, le cœur des micelles se gonfle de benzène. Les micelles finales ont été récoltées dans de l'eau pure après dialyse du benzène et du DMF tout en conservant les morphologies initialement formées dans le mélange de solvants. Müller et al. ont quant à eux étudié le comportement du terpolymère polybutadiène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(*tert*-butyl méthacrylate) (PB-*b*-P2VP-*b*-PtBMA) dans l'acétone.[40] L'acétone n'étant pas un bon solvant du polybutadiène, des micelles formées d'un cœur de PB et de P2VP et d'une couronne de PtBMA sont obtenues. Ils ont démontré qu'une seule population était obtenue et que le cœur était divisé en domaines distincts, l'élément central étant constitué du bloc PB et les formes sphériques observées en TEM correspondant aux blocs P2VP (Fig 1.7).

Les mêmes auteurs ont montré la formation de micelles « patchy » en dissolvant un terpolymère polystyrène-*bloc*-polybutadiène-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PB-*b*-PMMA) premièrement dans le DMAc (N,N-diméthylacétamide) qui est un solvant non sélectif du PB.[41] Des micelles constituées d'un cœur de polybutadiène sont alors formées. La deuxième étape consistait à ajouter un mélange d'acétone et d'isopropanol qui sont des solvants sélectifs du bloc PMMA et des non-solvants des blocs PS et PB. De ce fait, des micelles multicompartimentalisées ont été obtenues et sont

constituées d'un cœur compartimentalisé de blocs PB et PS et d'une couronne de PMMA comme le montre la figure 1.8.

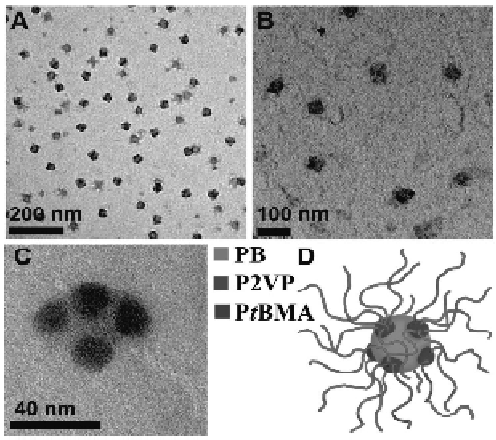

Figure 1.7 Image TEM des micelles compartimentalisées formées dans l'acétone par le terpolymère PB-*b*-P2VP-*b*-PtBMA[40]

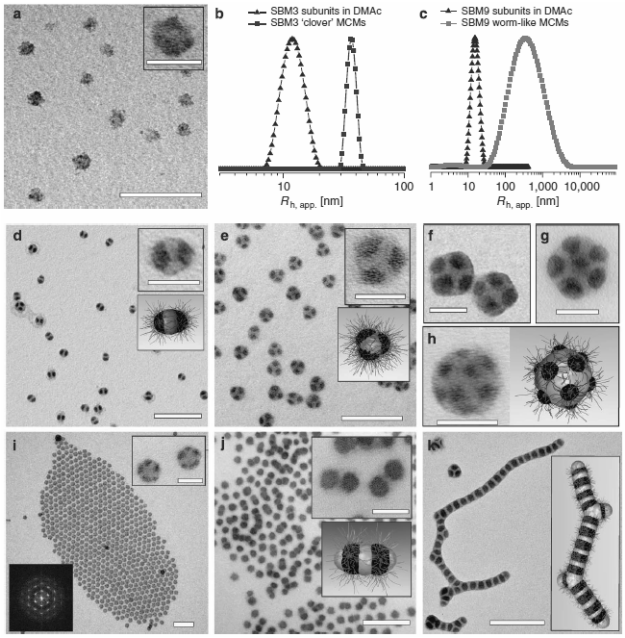

Figure 1.8 Image TEM des micelles compartimentalisées formées dans différents mélanges de DMAc/acétone/isopropanol par le terpolymère PS-*b*-PB-*b*-PMMA[41]

Micelles constituées d'une couronne hétérogène

Dans ce cas, les micelles sont formées par un terpolymère ABC dont le bloc A est insoluble alors que les blocs B et C sont tous deux solubles dans le solvant considéré. Les micelles sont alors constituées d'un cœur de A et d'une couronne hétérogène composée des blocs B et C. Il se peut aussi que ce soit le bloc central B qui soit insoluble, et dans ce cas, les micelles sont constituées d'un cœur composé du bloc B et d'une couronne de blocs A et C.

Plusieurs cas peuvent alors être rencontrés. Le premier est la formation de micelles symétriques dont la couronne hétérogène n'a pas de ségrégation. Dans un second cas, la couronne hétérogène n'est pas symétrique et il y a une ségrégation distincte entre les deux blocs la composant. Dans ce cas on parle de micelles « Janus ». Enfin dans un troisième cas, des vésicules sont formées.

Micelles symétriques avec une couronne hétérogène

Plusieurs études ont démontré la formation de ces micelles. Tsitsilianis et al. ont travaillé sur le terpolymère polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA) en solution dans le toluène.[42] Ils ont démontré que les micelles obtenues dans ces conditions sont constituées d'un cœur de P2VP qui est insoluble dans le toluène et d'une couronne composée des blocs PS et PMMA. Un autre terpolymère tribloc contenant les mêmes blocs A et C, le polystyrène-*bloc*-poly(éthylène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PE-*b*-PMMA) a été étudié dans

des solutions de solvants organiques.[43] Les auteurs ont observé la formation de micelles bâtonnets dont le cœur est constitué du bloc PE et la couronne hétérogène contient les blocs PS et PMMA. Des copolymères biocompatibles peuvent aussi être utilisés pour préparer des micelles. Sosnowski et son équipe ont synthétisé un poly(oxyde d'éthylène)-poly(glycidol)-poly(L,L-lactide) et ont montré que des micelles sont formées dans l'eau lorsque le bloc PLLA a un poids moléculaire supérieur à 5000 $g.mol^{-1}$.[44]

Micelles Janus

Les études effectuées sur les micelles Janus ne sont pas nombreuses. La plus importante est l'étude de l'équipe du professeur Müller qui a réussi à obtenir des micelles de ce type en transférant, en solution, les morphologies du terpolymère polystyrène-*bloc*-polybutadiène-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PB-*b*-PMMA) obtenues à l'état solide. Dans ces conditions, le bloc central forme des sphères à l'interface entre la structure lamellaire de PS et PMMA (Fig 1.9). Dans le but de garder les hémisphères de PS et PMMA constituant la couronne, les sphères de PB doivent être réticulées dans la structure solide. La dissolution du bulk dans le THF, qui est un bon solvant à la fois pour le bloc PS et PMMA, permet d'obtenir des micelles Janus composées d'un cœur de PB entouré de deux hémicouronnes de PS et PMMA.[45]

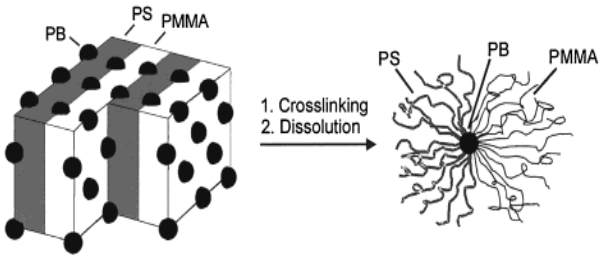

Figure 1.9 Représentation schématique des micelles Janus de PS-*b*-PB-*b*-PMMA obtenues.[45]

Les auteurs ont ensuite montré qu'il était possible de préparer des micelles cylindriques constituées d'une couronne asymétrique, c'est à dire des micelles Janus cylindriques avec le même terpolymère PS-*b*-PB-*b*-PMMA.[46] Ces cylindres ont été préparés selon la même procédure que pour les micelles sphériques mais avec un polymère de composition formant une autre morphologie à l'état solide. Dans ce cas, le terpolymère forme des cylindres de PB intégrés à l'interface entre les structures lamellaires des blocs PS et PMMA.

Afin de compléter cette étude, Müller et al. ont ensuite formé des « colloidal building blocks » (CBBs) par l'auto-association de micelles compartimentalisées (« patchy »).[47] Ils ont travaillé sur l'auto-assemblage de différents terpolymères ABC dans plusieurs solvants organiques. En mélangeant par exemple, un polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) avec un polystyrène-*b*-poly(3-butenyl(dodecyl)sulphane)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) dans du DMAc, des nanoparticules « patchy » avec une couronne de bloc PMMA et des patches de blocs PS sont obtenues. La dialyse de cette solution dans un non-solvant des patchs de blocs PS induit l'effondrement et l'agrégation des micelles patchy qui forment alors

des molécules colloidales stabilisées par une couronne commune de blocs PMMA (Fig 1.10). Ces dernières s'associent finalement en réseau après déposition d'une goutte de solution sur un substrat.

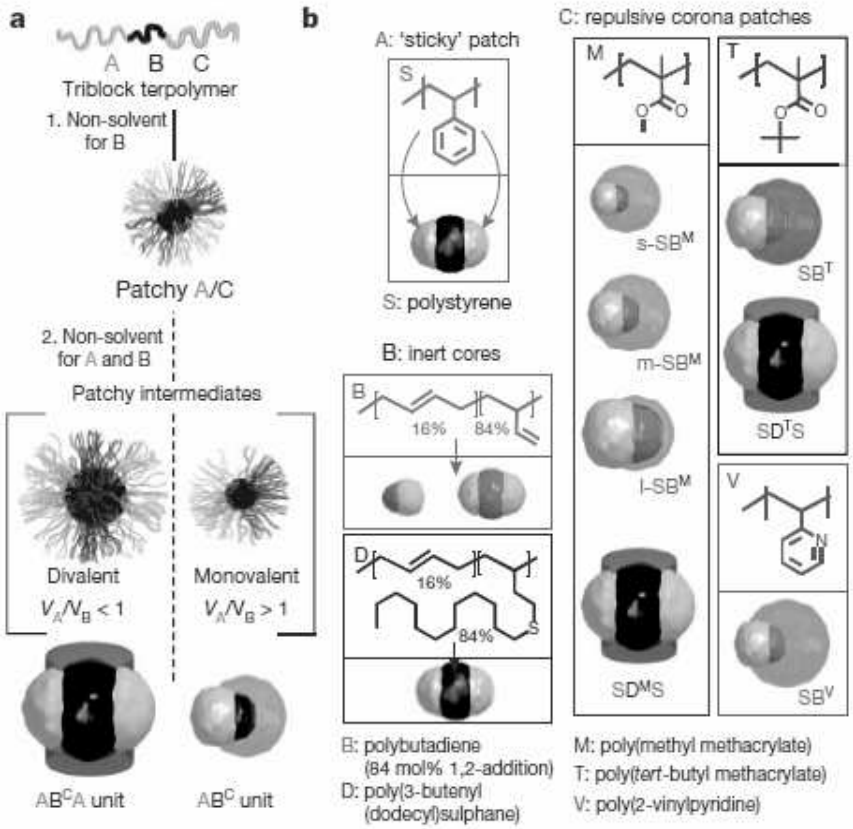

Figure 1.10 Preparation et configuration des colloidal building blocks. a) Dispersion du tribloc ABC dans un non-solvant des blocs B. b) association des micelles patchy pour former les CBBs avec une couronne commune de blocs PMMA[47]

Vésicules

Les vésicules polymériques ont de multiples applications dans différents domaines tels que les microréacteurs, les microcapsules et

les systèmes de libération contrôlée de médicaments. Bieringer et al. ont étudié des vésicules formées par le terpolymère tribloc poly[5-(N,N-diméthyl-amino)isoprène]-*bloc*-polystyrène-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PDMAI-*b*-PS-*b*-PMAA) en solution aqueuse.[48] Ils ont montré que, dans des conditions acides, les blocs PDMAI et PMAA sont tous deux solubles alors que la paroi de la vésicule est formée par le bloc PS insoluble. Néanmoins, dans des conditions basiques, le bloc PS et le bloc PDMAI sont insolubles alors que le bloc PMAA déprotonné reste soluble en solution. Les structures obtenues en milieu basique sont toujours des vésicules constituées cette fois d'un cœur lamellaire de PS entouré de PDMAI et d'une couronne de PMAA.

Des vésicules obtenues en solution organique ont été formées par le terpolymère poly(acide-acrylique)-*bloc*-polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PAA-*b*-PS-*b*-P4VP).[49] Les auteurs ont remarqué que la morphologie obtenue dépendait du pH de la solution. En effet, des vésicules sont obtenues à pH=1 et 14 alors qu'à des pH compris entre 3 et 11, des agrégats solides sont observés dans des mélanges de DMF/THF/eau. Les blocs PS étant insolubles dans ce mélange de solvants, ils ont pu montrer que les vésicules sont composées, à pH 1 des blocs P4VP protonés à l'extérieur et des blocs PAA à l'intérieur de la vésicule. En revanche, à un pH de 14, la couronne extérieure est constituée des blocs PAA déprotonés alors que la couronne intérieure est composée des blocs P4VP. De plus ils

ont constaté que les vésicules pouvaient inverser les blocs PAA et P4VP en modifiant le pH (Fig 1.11 et 1.12).

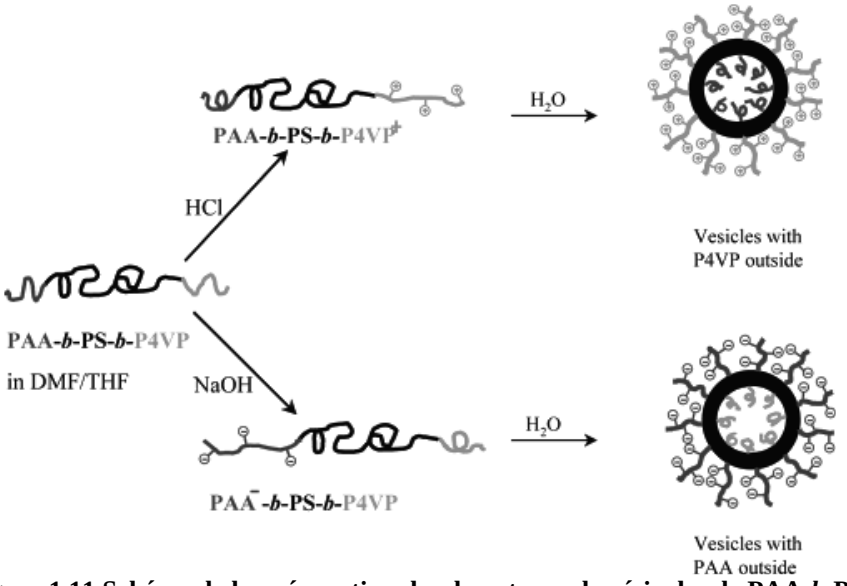

Figure 1.11 Schéma de la préparation des deux types de vésicules de PAA-*b*-PS-*b*-P4VP en milieu acide et basique. (Les charges sont sur les chaînes, ce ne sont pas des contre-ions)).[49]

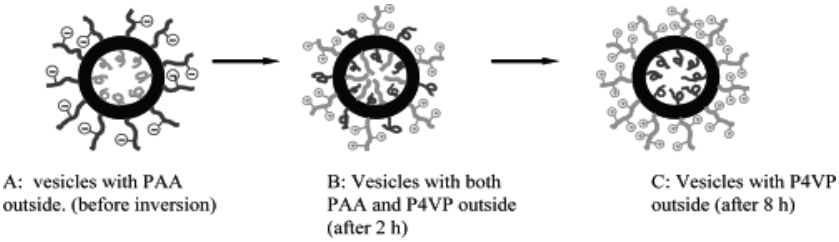

Figure 1.12 Schéma de l'inversion des vésicules de PAA au P4VP à l'extérieur. (Les charges sont sur les chaînes, ce ne sont pas des contre-ions)).[49]

L'équipe du Professeur Schubert a, quant à elle, synthétisé un nouveau tribloc, le poly-(2-(2,6-difluorophényl)-2-oxazoline)-*bloc*-poly(2-(1-éthylheptyl)-2-oxazoline)-*bloc*-poly(2-éthyl-2-oxazoline) (poly(ODFOx$_{23}$-*b*-EPOx$_{28}$-*b*-EtOx$_{49}$)).[50] Ils ont montré que ce

polymère mis en solution aqueuse s'auto-assemblait pour former des vésicules et des agrégats micellaires en forme de spirales enroulées. Les blocs ODFOx et EPOx étant tous deux hydrophobes, ceux-ci constituent le cœur des vésicules et les blocs EtOx hydrophiles forment la couronne intérieure et extérieure de celles-ci (Fig 1.13). En ce qui concerne les agrégats en forme de spirale formés par des micelles cylindriques, ils sont constitués d'un cœur de ODFOx, entouré des blocs EPOx insolubles eux-mêmes entourés de la couronne composée des blocs EtOx (Fig 1.14). D'après les auteurs, les agrégats en forme de spirale seraient l'intermédiaire dans la transition des micelles cylindriques aux vésicules.

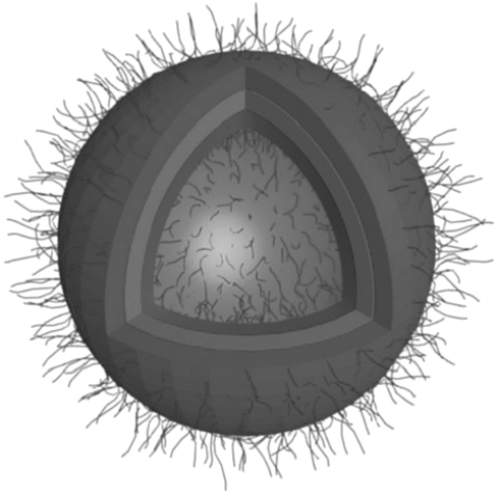

Figure 1.13 Représentation schématique d'une vésicule de poly(ODFOx$_{23}$-*b*-EPOx$_{28}$-*b*-EtOx$_{49}$) dans l'eau (EtOx en noir, EPOx en gris foncé et ODFOx en gris clair)[50]

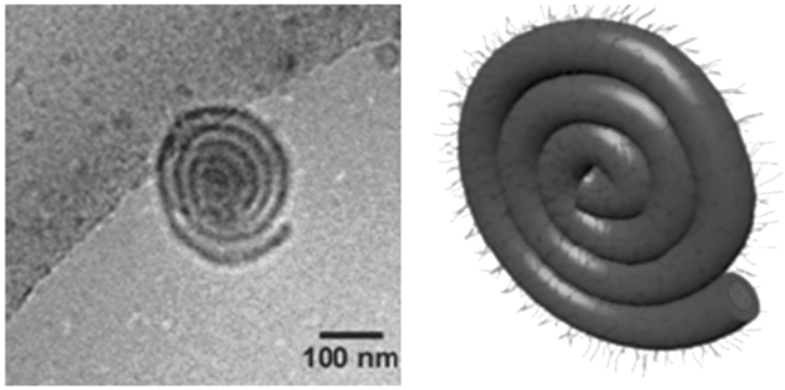

Figure 1.14 A gauche, image cryo-TEM d'un agrégat micellaire en forme de spirale formé par le poly(ODFOx23-*b*-EPOx28-*b*-EtOx49) dans l'eau. A droite, représentation schématique d'un agrégat micellaire en forme de spirale de poly(ODFOx23-*b*-EPOx28-*b*-EtOx49) dans l'eau (EtOx en noir, EPOx en gris foncé et ODFOx en gris clair)[50]

1.2.2.3 Micelles formées par des mélanges de copolymères

Une méthode pour former des micelles constituées d'une couronne hétérogène consiste à mélanger deux copolymères contenant le même bloc insoluble dans le solvant sélectif choisi mais un bloc soluble différent. Le professeur Jérôme et son groupe ont formé des micelles en solution aqueuse et acide à partir de 2 copolymères diblocs, le poly(caprolactone)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (PCL-*b*-PEO) et le poly(caprolactone)-*bloc*-poly(2-vinylpyridine) (PCL-*b*-P2VP).[51] Le bloc PCL étant le bloc hydrophobe, celui-ci forme le cœur de la micelle tandis que la couronne est constituée à la fois de PEO et de P2VP. Ils ont démontré que le copolymère PCL-*b*-PEO seul en solution forme des micelles dont le rayon hydrodynamique est de l'ordre de 23 nm (Ip= 0,2) alors que pour le PCL-*b*-P2VP en solution acide dans l'eau, deux populations sont observées. La première aux

alentours de 12 nm et la deuxième à 107 nm (Ip= 0,25). En revanche, lorsque les deux polymères sont mélangés, une seule population bien définie est obtenue avec un rayon hydrodynamique de 25 nm (Ip=0,078). De plus, ils ont remarqué que lorsque le pH de la solution augmente, la P2VP n'étant plus protonnée, celle-ci devient alors hydrophobe et se place alors dans le cœur de la micelle (Fig 1.15).

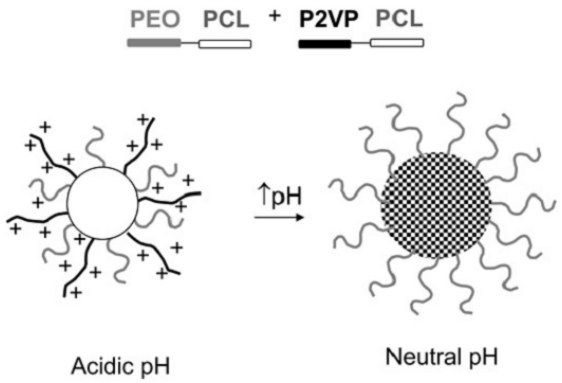

Figure 1.15 Schéma des micelles formées en solution aqueuse de PCL-*b*-PEO et PCL-*b*-P2VP en fonction du pH [51]

La méthode la plus connue pour la formation de micelles est l'utilisation de copolymères triblocs ou diblocs en solution dans un solvant sélectif de l'un des blocs. Cependant, il existe d'autres techniques pour micelliser des copolymères dans des solvants non sélectifs. Pour cela, il est possible d'utiliser des interactions non covalentes entre deux blocs des deux copolymères. Ces interactions non-covalentes peuvent être des interactions électrostatiques, métal ligand[52-54], hôtes-invités[55-57] ou encore des liaisons hydrogènes. Le professeur Woisel a montré qu'il était possible de former des copolymères de manière non covalente.[55] En effet, d'après leur étude,

un poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) dont la fin de chaîne est constituée d'un cyclobis(paraquat-*p*-phenylène) ($CBPQT^{4+}$) peut former un complexe hôte-invité avec la fonction tetrathiafulvalene (TTF) présente en fin de chaîne d'un polymère tel que le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) (Fig 1.16). Gohy et al ont quant à eux étudiés l'utilisation d'interactions métal-ligand pour former des copolymères à blocs par interactions non-covalentes.[52] Pour cela un homopolymère polystyrène est fonctionalisé en fin de chaîne par une terpyridine. Un complexe avec du ruthénium est ensuite formé qui, lui-même, interagit avec un second polymère poly(oxyde d'éthylène) porteur lui aussi d'une fonction terpyridine en fin de chaîne. Un bis-complexe terpyridine/ruthénium est alors formé liant entre eux les polymères PS et PEO (Fig 1.17). Ces copolymères peuvent ensuite formés des films minces en s'auto-associant dans le toluène. Différentes combinaisons de polymères peuvent être utilisées, comme par exemple A+B, AC+B, AC+BC, AC+BD et ADC+B. Dans la majorité des cas, le complexe formé entre les blocs A et B devient insoluble dans le solvant utilisé et conduit à la formation d'agrégats présentant des domaines insolubles. Ces domaines sont stabilisés par les blocs non complexants solubles dans le solvant. Une micelle est alors formée dont le cœur est constitué du complexe A/B et la couronne des autres blocs. Dans le cas de mélanges de AC+B ou AC+ BC, la micelle est constituée d'un cœur de complexe et d'une couronne de blocs C. Pour des mélanges plus complexes, tels qu'avec les copolymères AB+ CD ou ADC+ B en solution, des micelles avec

une couronne hétérogène peuvent, par exemple, être formées mais aussi des vésicules ou des micelles de type « core-shell-corona » (Fig 1.18).

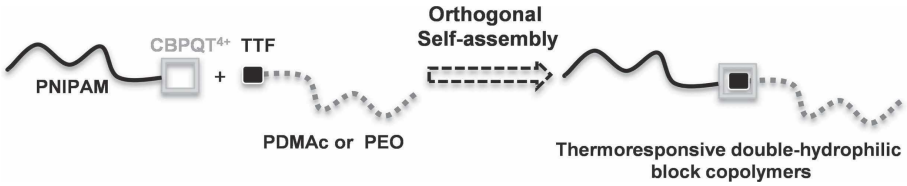

Figure 1.16 Formation d'un copolymère à blocs PNIPAM-PEO par la formation d'un complexe hôte-invité entre les fins de chaînes TTF et CBPQT^{4+}.[55]

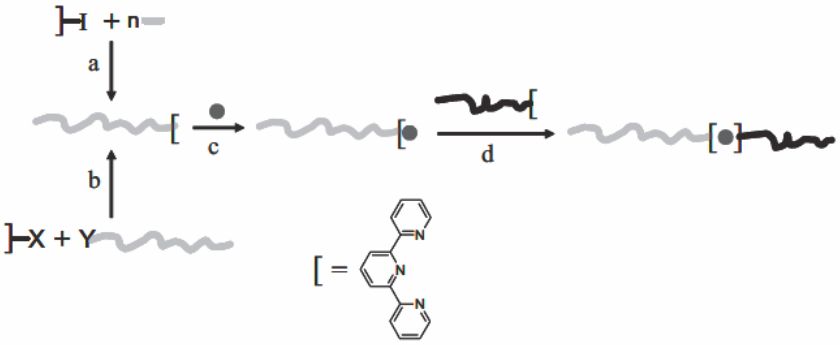

Figure 1.17 Formation d'un copolymère à blocs PS-PEO par la formation d'un bis-complexe terpyridine/ruthénium.[52]

Dans ce travail, nous n'aborderons que les interactions de type ponts hydrogènes et électrostatiques.

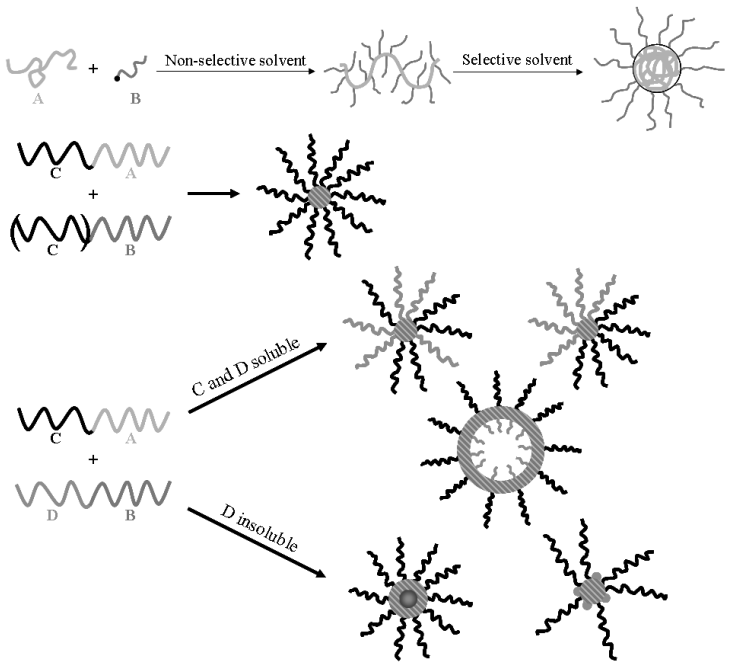

Figure 1.18 Représentation schématique d'agrégats micellaires obtenus par des mélanges de A+B, AC+B, AC+BC, AC+BD.[29]

1.2.2.3.1 Complexes basés sur des interactions électrostatiques

Les micelles obtenues avec ce type d'interactions sont formées à partir de deux polymères contenant des blocs chargés dont les charges de l'un et l'autre sont opposées. Dans la littérature, différents termes sont utilisés pour désigner ce genre d'objets.[29,58] On peut trouver les « micelles de complexes interpolyélectrolytes », les « micelles de complexes de bloc ionomères », les « micelles de complexes de polyions » et « complexed coacervate core micelles » (C3M).

Mélange entre un homo et un copolymère

Les micelles formées par les polymères AC + B en proportion stœchiométrique pour les blocs complexants sont constituées d'un cœur composé du complexe formé par les blocs A et B et d'une couronne de blocs C.

Eisenberg et al. ont étudié un mélange de copolymères poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(méthacrylate de sodium) (PEO-*b*-PMANa) et de poly(bromure de *N*-éthyl-4-vinylpyridinium) (PEVP) en solution dans l'eau.[59] Ils ont constaté la formation de micelles constituées d'un cœur de complexes formés entre le PEVP et le PMANa et d'une couronne composée du bloc PEO. Le même système a été étudié plus en détails par l'équipe de Kabanov.[60]

La formation de micelles de complexes interpolyélectrolytes entre le poly(4-styrènesulfonate) de sodium (PSSNa) et le poly(2-vinylpyridinium)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (P2VP-b-PEO) dans l'eau a été mise en évidence par Gohy et al.[61] Différents paramètres ont été modifiés dont notamment le poids moléculaire du polyanion PSSNa et le rapport molaire entre les espèces anioniques et cationiques. Ils ont constaté la formation de micelles constituées d'un cœur de complexe entre le PSSNa et le P2VP et une couronne de PEO. De plus, ils ont démontré que lorsque le bloc P2VP était plus grand que le bloc PEO, des micelles de type bâtonnet étaient obtenues.[62] Cohen Stuart et son équipe ont étudié des mélanges de copolymères de poly(acide acrylique)-*bloc*-poly(acrylamide) (PAA-*b*-PAAm) dont la longueur du bloc PAAm varie et d'homopolymères

poly(iodure de 2-méthylvinylpyridinium) (P2MVP) en solution dans l'eau.[63] Des micelles constituées d'un cœur de complexe de PAA et P2MVP et d'une couronne de PAAm sont obtenues et les auteurs ont démontré que le rayon de ces dernières augmentait lorsque la taille du bloc PAAm augmentait.

Les exemples précédents traitent de la formation de micelles simples de type cœur-couronne, mais d'autres types de micelles peuvent être formés. En effet, il est possible d'obtenir des micelles de types « core-shell-corona » ou « oignons » grâce à la formation de complexes interpolyélectrolytes. Pour cela, il est nécessaire que les blocs complexants ne soient pas en quantité stœchiométrique. Dans ce cas, le bloc C du copolymère AC est insoluble alors que les blocs A et l'homopolymère B sont solubles dans le solvant utilisé. Le cœur de la micelle est alors formé d'un cœur de blocs C entouré du complexe insoluble A/B et la couronne est constituée du bloc polyélectrolyte en quantité plus importante dans la solution. Un exemple de cette technique a été publié par Talingting et al. qui ont étudié l'interaction électrostatique entre le copolymère polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridium) (PS-*b*-P2VP$^+$) et le poly(styrène sulfonate de sodium) (PSSNa).[64] Ils ont pu obtenir des micelles de type « core-shell-corona » dont le cœur, composé de styrène, est entouré du complexe insoluble de PSSNa/P2VP$^+$ et dont la couronne est composée du bloc PSSNa en excès. Des complexes électrostatiques entre polymères naturels ont aussi été étudiés. Kataoka et Harada ont étudié la formation de micelles à partir de lysozyme présente dans le blanc

d'œuf de poule. Ils ont démontré la formation de micelles en mélangeant le copolymère poly(éthylène glycol)-*bloc*-poly(acide aspartique) avec le lysozyme dans des solutions dans lesquelles les rapports molaires n'étaient pas stœchiométriques.[65].

Mélange entre deux copolymères

Lorsque deux copolymères, dont l'un de leurs blocs sont chargés avec des charges opposées, sont mélangés, différents cas peuvent se produire. En effet, les mélanges peuvent être obtenus avec des copolymères AC+BC ou AC+BD. Dans les deux cas, les complexes formés pas les interactions électrostatiques entre les blocs A et B forment le cœur de la micelle mais pour le premier cas, la micelle obtenue est composée d'une couronne homogène alors que dans le second cas, la couronne est hétérogène, constituée des blocs C et D.

Kataoka et al. ont étudié le formation de micelles en mélangeant du poly(éthylène glycol)-*b*-poly(α, *β*-acide aspartique) (PEG-b-P(Asp) avec du poly(éthylène glycol)-*b*-poly(L-lysine) (PEG-b-P(Lys)).[65-68] Les micelles obtenues sont constituées d'une couronne homogène de PEG et d'un cœur de complexes formés par interactions électrostatiques entre les blocs P(Asp) et P(Lys). Ils ont constaté que lorsque la taille des blocs chargés augmentait, le rayon hydrodynamique des micelles formées augmentait également. Le système constitué de poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (P2VP-*b*-PEO) et de poly(acide méthacrylique)-*bloc*-

poly(oxyde d'éthylène) (PMAA-*b*-PEO) a été étudié par Gohy et al.[69] Ils ont démontré que pour des rapports molaires égaux à 1 pour les blocs 2VP/MAA, la morphologie des micelles dépend du pH. C'est lorsque le pH est compris entre 2 et 6,1 que des micelles de complexes interpolyélectrolytes sont formées. Cohen Stuart et son équipe ont quant à eux étudié la formation de micelles par un système de poly(acide acrylique)-*bloc*-poly(acrylamide), (PAA_{42}-*b*-$PAAm_{417}$), et de poly(iodure de 2-méthylvinylpyridinium)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) ($P2MVP_{42}$-*b*-PEO_{446}) dans l'eau.[70,71] Ils ont montré que les micelles formées pouvaient s'associer et se dissocier en réponse à une modification de pH, de force ionique ou encore de rapport molaire entre les polymères. Les blocs PEO et PAAm ont été choisis pour former la couronne de la micelle et les blocs P2MVP et PAA forment quant à eux le complexe interpolyélectrolyte qui devient insoluble dans l'eau. Dans ce cas, contrairement aux exemples précédents, la micelle obtenue est de type Janus, ressemble à un disque ellipsoïdal et elle est constituée d'une couronne hétérogène (Fig 1.19).

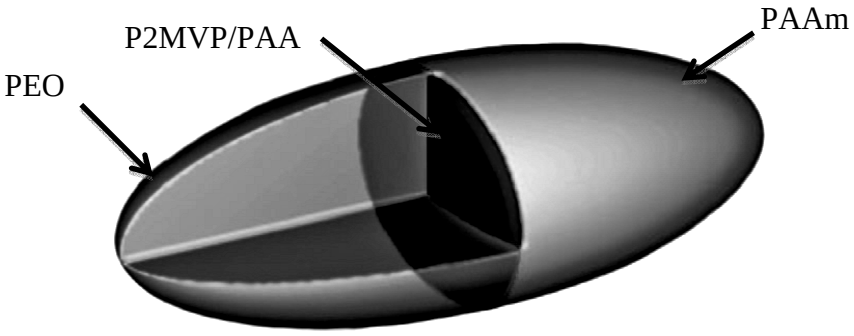

Figure 1.19 Représentation schématique d'une micelle Janus en forme de disque ellipsoïdal.[70,71]

Un autre système que cette équipe a étudié est le mélange de poly(acide acrylique)-*bloc*-poly(alcool vinylique), (PAA-*b*-PVOH), et de poly(iodure de 2-méthylvinylpyridinium)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (P2MVP-*b*-PEO) dans l'eau.[72] Les micelles obtenues sont constituées d'un cœur de complexes PAA/P2MVP entouré par deux couches. Les chaînes PVOH forment des domaines sur le cœur, c'est à dire qu'elles sont moins gonflées et moins étendues que les blocs PEO comme présenté sur la figure 1.20.

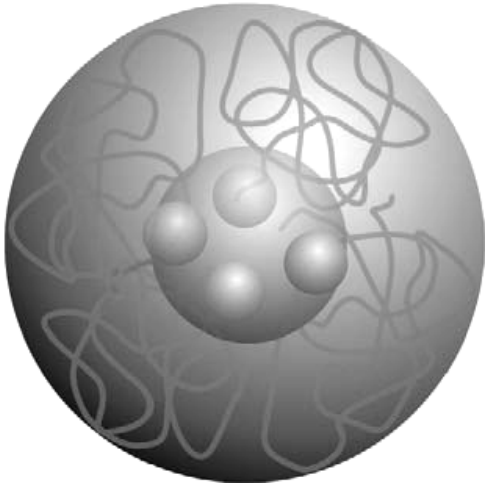

Figure 1.20 Représentation schématique de la micelle formée par le mélange de PAA-*b*-PVOH et P2MVP-*b*-PEO.[72]

D'autres morphologies telles que des vésicules peuvent aussi être obtenues. Ceci a été illustré par les travaux de l'équipe de Schlaad qui a étudié le mélange de deux diblocs le poly(1,2-butadiène)-*bloc*-poly-(méthacrylate de césium) (PB-*b*-PMACs) et le polystyrène-*bloc*-poly(iodure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium) (PS-*b*-P4VPI) dans le THF avec un rapport stœchiométrique entre les blocs complexants de

1.[73] Ils ont démontré la formation de vésicules constituées d'une couronne interne de PB, et externe de PS et d'un cœur de complexes électrostatiques formés entre les blocs P4VPI et PMACs (Fig 1.21).

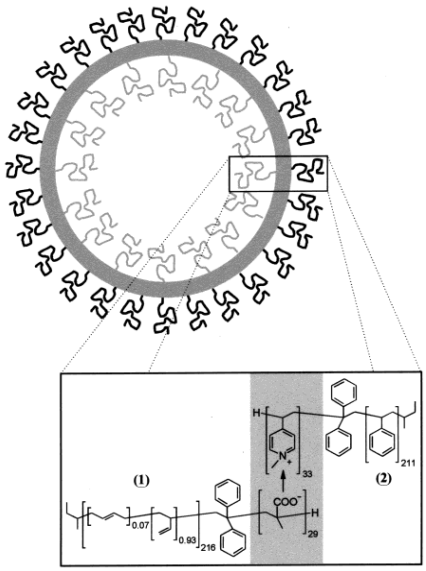

Figure 1.21 Représentation schématique des vésicules obtenues par le mélange de PB-*b*-PMACs et PS-*b*-P4VPI dans le THF. [73]

Terpolymère tribloc seul et en mélange avec un homopolymère

Les complexes électrostatiques obtenus avec un terpolymère tribloc ABC peuvent être formés entre deux blocs chargés de manière opposée dans le même tribloc, A et B par exemple, ou par un mélange entre un terpolymère tribloc ABC dont les blocs A ou C sont chargés et un homopolymère D chargé de manière opposée. Un autre exemple est le mélange du tribloc ABC avec le bloc B chargé positivement/négativement et un homopolymère D chargé

négativement/positivement. Dans le premier cas, les micelles obtenues sont de type « core-shell-corona », constituées d'une chevelure homogène de blocs C, d'une couronne de blocs B et d'un cœur de blocs A. Dans le deuxième, les micelles obtenues sont constituées d'une couronne hétérogène de blocs B et C (A et B) et d'un cœur de complexe A/D (C/D). Enfin, dans le troisième cas, la couronne de la micelle est constituée des blocs A et C et le cœur est lui composé du complexe électrostatique B/D.

Un premier exemple de terpolymère tribloc pouvant former seul des complexes interpolyélectrolytes a été mis en évidence par Müller et al. qui ont étudié le comportement du terpolymère polybutadiène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PB-*b*-P2VP-*b*-PMAA) et son analogue quaternisé polybutadiène-*bloc*-poly(N-méthyl-2-vinylpyridinium)-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PB-*b*-$P2VP_q$-*b*-PMAA) en solution dans l'eau.[74] Pour les solutions de PB-*b*-P2VP-*b*-PMAA, les auteurs ont montré que, à pH 4, le bloc P2VP étant chargé positivement, celui-ci peut former des complexes interpolyélectrolytes, résultat d'un transfert de protons entre les blocs PMAA et P2VP chargés. Pour le tribloc quaternisé PB-*b*-$P2VP_q$-*b*-PMAA, la combinaison entre un polyélectrolyte faible et fort dans la même chaîne polymérique entraîne la formation d'un complexe interpolyélectrolyte pour toute la gamme de pH étudiés. Ces complexes électrostatiques forment une « coquille » inégale présentant des points autour du cœur constitué des

blocs PB (Fig 1.22).

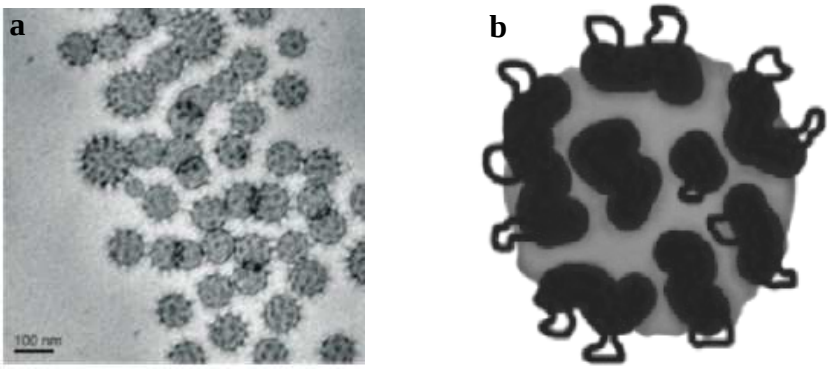

Figure 1.22 Image cryo-TEM d'une solution à pH 10 de PB-*b*-P2VP$_q$-*b*-PMAA (a) et représentation schématique d'une micelle (b) .[74]

Les mêmes auteurs ont aussi étudié le même type de terpolymère tribloc à l'état solide afin de transférer en solution les structures obtenues en bulk. Le polybutadiène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(*tert*-méthacrylate de butyle) PB-*b*-P2VP-*b*-P*t*BMA utilisé forme, à l'état solide, des cylindres de PB entourés par une double hélice de P2VP incorporée dans une matrice de P*t*BMA. La dissolution de ces microstructures par sonication et certaines modifications chimiques telles que la quaternisation du P2VP en P2VP$_q$ ainsi que l'hydrolyse de P*t*BMA en PMANa entraînent l'obtention de cylindres avec un cœur réticulé dans des milieux aqueux ou organiques.[75] La quaternisation entraîne la formation d'un polyélectrolyte fort induisant la présence de charges le long du cylindre alors que l'hydrolyse en PMANa rend le cylindre soluble dans l'eau à pH élevé et, en plus, induit la formation de liaisons hydrogènes avec le P2VP ou la formation de complexes

interpolyélectrolytes avec le $P2VP_q$. En solution aqueuse, et à pH élevé, des complexes interpolyélectrolytes se forment entre les blocs $P2VP_q$ et PMANa entraînant la formation de micelles cylindriques constituées d'un coeur de PB, entouré de domaines constitués du complexe électrostatique formé entre les blocs P2VP et PMANa et d'une couronne composée des blocs PMANa en excès. Le même terpolymère tribloc a ensuite été mélangé avec un homopolymère chargé positivement, le poly (2-2-méthacrylate de diméthyl-aminoéthyl-méthyl-aminoéthyle) (PDAMAq).[76] Les auteurs ont alors démontré la formation de complexes micellaires interpolyélectrolytes entre le terpolymère PB-*b*-$P2VP_q$-*b*-PMANa et le polycation PDAMAq induisant la formation de structures de type « core-shell-shell-corona » (Fig 1.23).

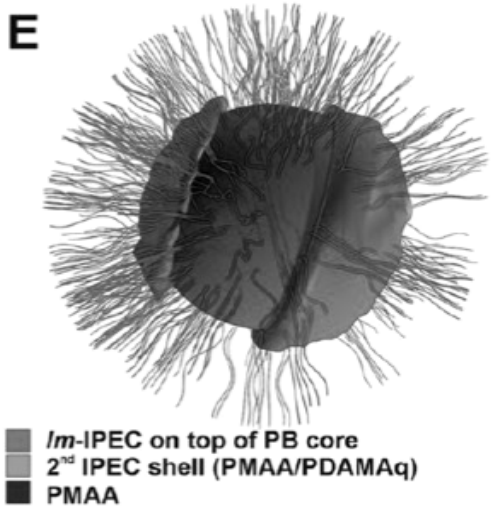

Figure 1.23 Représentation schématique d'une micelle de type « core-shell-shell-corona » formée par le complexe interpolyélectrolyte formé entre le PB-*b*-$P2VP_q$-*b*-PMANa et le PDAMAq dans l'eau à pH 10. [76]

McCormick et al. ont, quant à eux, étudié la complexation interpolyélectrolyte de micelles déjà formées. Des micelles constituées d'un cœur de PNIPAM, d'une couronne de PAAL et d'une chevelure de PDMA ont été formées par l'auto-association du terpolymère tribloc poly[(N,N-diméthylacrylamide)-*bloc*-(N-acryloylalanine)-*bloc*-(N-isopropylacrylamide)] (PDMA-*b*-PAAL-*b*-PNIPAM). Lorsque ces micelles ont été obtenues, au dessus de la LCST, l'ajout d'un homopolymère poly(chlorure de (ar-vinylbenzyl) trimethylammonium) (PVBTAC) induit la formation d'un complexe interpolyélectrolyte entre ce dernier et le bloc PAAL du terpolymère. Ce complexe électrostatique permet aux micelles formées au-dessus de la LCST du terpolymère, de rester intactes après refroidissement de la solution à une température inférieure à la LCST (Fig 1.24). [77]

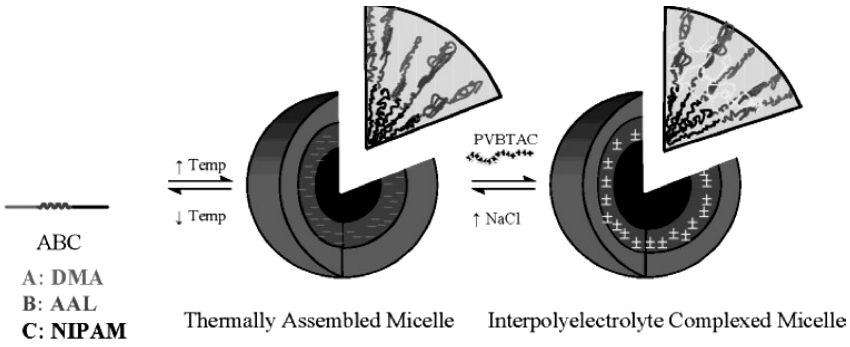

Figure 1.24 Micellisation thermo-répondante du terpolymère PDMA-*b*-PAAL-*b*-PNIPAM et formation réversible de micelles avec un complexe interpolyélectrolyte.[77]

1.2.2.3.2 Complexes basés sur des liaisons hydrogènes

Contrairement aux complexes électrostatiques qui sont obtenus en solution aqueuse, les complexes basés sur des liaisons hydrogènes

ont été essentiellement étudiés dans les solvants organiques. En effet, l'eau pouvant elle aussi former des liaisons hydrogènes, celle-ci peut entraver la formation de complexes entre polymères. Les mêmes possibilités de combinaisons entre polymères que celles vues pour les complexes électrostatiques peuvent être observées.

Mélange entre un homo et un copolymère

Dans le cas d'un mélange entre un homopolymère C et un copolymère AB, un complexe est formé lorsque les blocs A et C peuvent interagir pour former des liaisons hydrogènes. Ce complexe devient alors insoluble dans le solvant utilisé et forme le cœur de la micelle. La couronne de celle-ci quant à elle est constituée du bloc soluble restant, B. Cette complexation doit être effectuée dans un solvant aprotique afin d'éviter la formation de liaisons hydrogènes entre les polymères et le solvant. Un exemple de ce système a été étudié par Wu et al. qui ont étudié le mélange de polystyrène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA) avec du poly{styrène-*co*-[*p*-(2,2,2-trifluoro- 1-hydroxy-1-trifluorométhyl)éthyle-R-méthylstyrène]} (PS(OH)) dans le toluène qui est un bon solvant de chacun des blocs.[78] Les blocs PMMA et PS(OH) pouvant interagir via liaison H, ce complexe devient insoluble dans le toluène et forme le cœur des micelles. Les blocs PS sont quant à eux toujours solubles et forment la couronne de la micelle. Zhang et al. ont reporté la formation de micelles en mélangeant du poly(4-vinylpyridine) (P4VP) et du poly(éthylène glycol)-*bloc*-poly(acide acrylique) (PEG-*b*-PAA) dans l'éthanol.[79] Ils

ont montré la formation de micelles constituées d'un cœur de complexe P4VP/PAA et d'une couronne de PEG. Ils ont aussi constaté que la taille des micelles formées était facilement modifiable en variant le rapport molaire entre l'homopolymère et le copolymère. En effet, le rayon hydrodynamique des micelles formées augmente de 61 à 185 nm, et de 36.4 à 106.2 nm respectivement, lorsque le rapport massique varie de 0.5 à 2.5. Lefèvre et al. ont étudié le mélange de polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) PS-*b*-P4VP et poly(acide acrylique) (PAA) dans le DMF et le THF.[80,81] Ces deux polymères peuvent interagir via liaisons hydrogènes entre les blocs PAA et P4VP. Le complexe formé devient alors insoluble formant le cœur de la micelle et la couronne est composée des blocs PS solubles. Les auteurs ont constaté que les objets formés dans le THF étaient plus grands que ceux obtenus dans le DMF du fait de la différence de la qualité du solvant pour la formation de ponts hydrogènes. En effet, le DMF est un meilleur solvant pour le complexe P4VP/PAA formé.

L'effet de l'ajout d'un homopolymère PAA dans une solution d'eau/DMF de dibloc polystyrène-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-PEO) sur la micellisation de celui-ci a été étudié par l'équipe de Zhu.[82] Ils ont montré que la complexation par ponts hydrogènes entre les blocs PAA et PEO change l'énergie libre de micellisation et a un effet sur la cinétique de la transformation morphologique des micelles. Guo et al. ont étudié la formation de complexes entre le copolymère à blocs poly(ε-caprolactone)-*bloc*-poly(2-vinylpyridine) PCL-*b*-P2VP et le poly(4-phénol vinylique) (PVPh).[83]. Les micelles obtenues sont

dues à l'existence de deux types de liaisons hydrogènes. En effet, le PVPh peut sélectivement interagir avec le bloc P2VP et la fonction carbonyle du bloc PCL ce qui conduit à la formation de nanostructures différentes. Lorsque la concentration en PVPh est de l'ordre de 10% en poids, celui-ci forme le complexe avec le P2VP, des micelles sphériques sont formées. En revanche, lorsque la concentration en PVPh est de l'ordre de 30 à 60% en poids, les blocs PCL et P2VP réagissent tous deux avec le bloc PVPh pour former des micelles bâtonnets. Enfin lorsque la concentration en PVPh est supérieure à 60% en poids, le bloc PCL réagit fortement avec le polymère PVPh induisant la formation d'une structure homogène constituée des trois blocs de polymères. (Fig 1.25). Les auteurs ont montré que les liaisons hydrogènes entre le PVPh et le P2VP sont significativement plus fortes que celles créées entre les blocs PVPh et PCL ce qui explique les différentes structures observées.

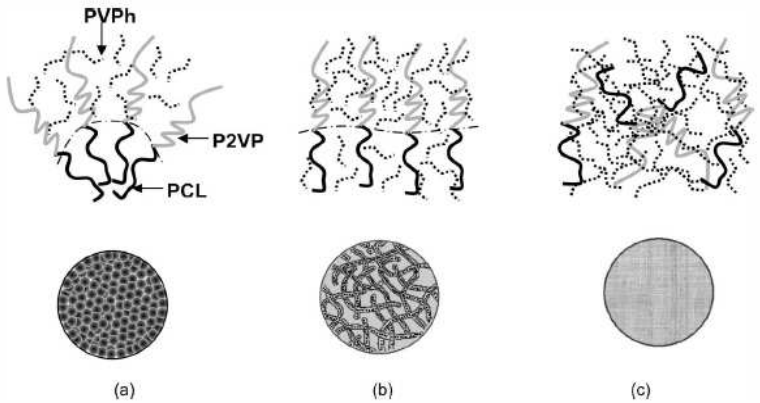

Figure 1.25 Représentation schématique des différentes structures obtenues par la formation de complexes PVPh/PCL-b-P2VP. a) micelles sphériques avec 10% en poids de PVPh, b) micelles en forme de bâtonnet avec 30-60% en poids de PVPh et c) phase homogène avec 80% en poids de PVPh.[83]

La formation de structures avec des morphologies plus complexes a aussi été étudiée. Par exemple, des vésicules ont été formées en mélangeant du poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-polybutadiène (PEO-*b*-PB) avec du PAA dans des mélanges de solvants THF et n-dodécane.[84] Des vésicules unilamellaires sont obtenues pour un rapport molaire de [AA]/[EO] compris entre 0,8 et 2,5 (Fig 1.26 a). Pour un rapport molaire plus important, des structures multivésiculaires apparaissent, où plusieurs petites vésicules (filles) se trouvent dans des vésicules plus grandes (mère) (Fig 1.26 b).

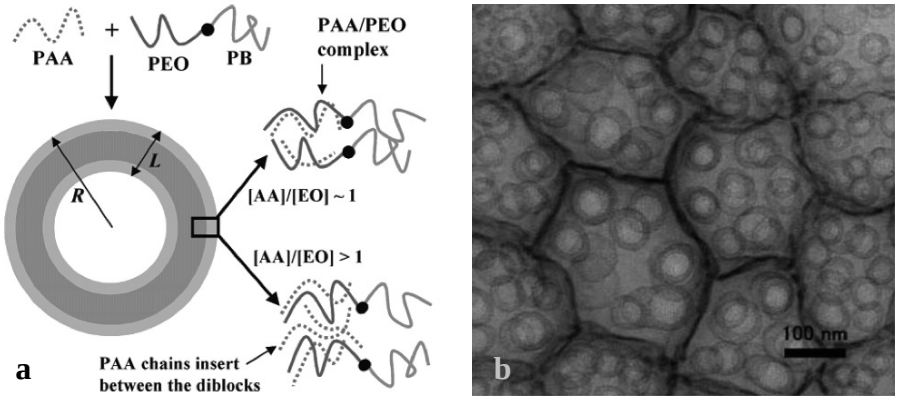

Figure 1.26 Représentation schématique d'une vésicule unilamellaire obtenue avec un rapport molaire de [AA]/[EO] compris entre 0,8 et 2,5 (a). Image TEM des structures multivésiculaires obtenues pour un rapport molaire de [AA]/[EO] plus grand (b). [84]

Mélange entre deux copolymères

De la même manière que pour les interactions électrostatiques, les complexes formés par ponts hydrogènes entre deux copolymères forment des micelles constituées d'un cœur de complexes entouré d'une couronne composée des blocs solubles. En fonction de la nature

des copolymères diblocs utilisés, différents types de micelles peuvent être obtenus. En effet, un mélange de AC + BC dont les blocs A et B interagissent et les blocs C sont solubles, forme des micelles constituées d'une couronne homogène. En revanche, un système constitué de copolymère AC+ BD donnera des micelles dont la couronne est hétérogène.

Gao et al. ont étudié la formation de complexes entre le polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) et le polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA) dans des solvants non sélectifs.[85] Le complexe formé par liaisons hydrogènes entre les blocs P4VP et PAA devient insoluble dans le solvant utilisé alors que les blocs PS restent solubles. Il se forme alors une micelle constituée d'un cœur de complexe P4VP/PAA et d'une couronne homogène de PS. Lorsque toutes les unités pyridines interagissent avec les blocs PAA, le complexe formé est insoluble et des micelles sphériques sont obtenues. Néanmoins, lorsque les unités pyridines ne sont pas toutes impliquées, des agrégats fibrillaires coexistent avec des micelles sphériques. D'autres micelles avec une couronne homogène de PS ont été obtenues en mélangeant du PS-*b*-P4VP avec du polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylphénol) (PS-*b*-PVPh).[86] Dans ce cas, le complexe pont hydrogène est formé par les blocs P4VP et PVPh et des micelles sphériques sont obtenues.

Les deux exemples précédents traitent de micelles avec une couronne homogène mais des micelles avec une couronne hétérogène peuvent aussi être formées. Chang et al. ont utilisé deux solvants

organiques pour modifier la morphologie des objets obtenus en mélangeant du PS-*b*-PVPh avec du poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PMMA-*b*-P4VP).[87-89] Ils ont constaté que dans le THF des vésicules sont formées dont le cœur est constitué du complexe PVPh/P4VP et les couronnes intérieures et extérieures sont constituées respectivement des blocs PMMA et PS alors que dans le DMF, des micelles sphériques constituées d'une couronne compartimentalisée de PS et PMMA sont obtenues (Fig 1.27). Comme les blocs PMMA et PS sont extrêmement non miscibles, des micelles « Janus » auraient pu être formées. Cependant, comme le DMF est un bon solvant pour les blocs PS et PMMA, des micelles avec une couronne constituée de domaines sont observées. En effet, bien que, dans un bon solvant, un mélange de copolymères à blocs, initialement immiscibles deviennent miscibles, les chaînes de PMMA et PS restent intrinsèquement immiscibles dans ce cas. De ce fait, une micelle constituée d'une couronne formée de domaines semble être un bon compromis entre une miscibilité et une immiscibilité totales.

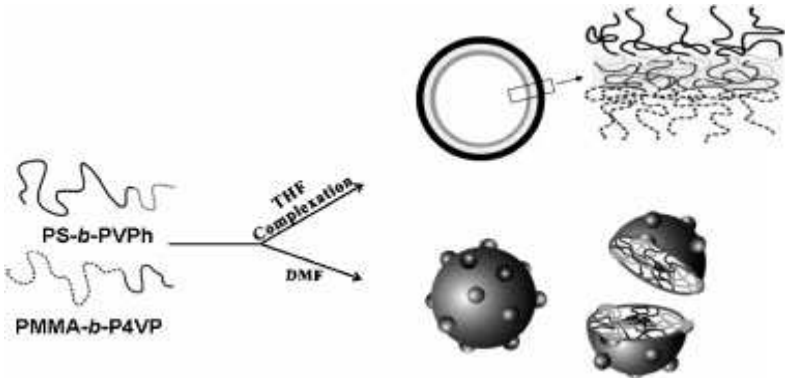

Figure 1.27 Représentation schématique des micelles et vésicules obtenues en mélangeant le PS-*b*-PVPh avec du PMMA-*b*-P4VP dans le DMF et le THF. [87,88]

D'autres morphologies ont aussi été observées en mélangeant des copolymères AC+BD en solution. Xiong et al. ont montré la formation de micelles bâtonnet avec un cœur de complexe PAA/P4VP et une couronne de blocs PEG et PNIPAM en mélangeant dans l'éthanol les copolymères poly(éthylène glycol)-*bloc*-poly(acide acrylique) et poly(4-vinylpyridine)-*bloc*-poly(isopropyl acrylamide).[90] La même équipe a obtenu des micelles sphériques en remplaçant le bloc PEG par un bloc PS. Les micelles sont alors composées d'un cœur de PS entouré du complexe PAA/P4VP lui-même entouré d'une couronne de copolymère P4VP-*b*-PNIPAM (Fig 1.28).[91]

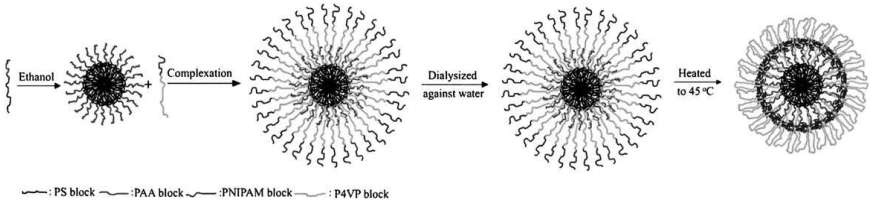

Figure 1.28 Représentation schématique des micelles obtenues en mélangeant du PS-*b*-PAA avec du PNIPAM-*b*-P4VP dans l'éthanol. [91]

Dans la même idée, Zhang et al. ont étudié le comportement de polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA) avec du poly(éthylène glycol)-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PEG-*b*-P4VP).[92] Ils ont constaté la formation de complexes micellaires de type « core-shell-corona ». La micellisation du PS-*b*-PAA dans l'éthanol donne des micelles sphériques avec un cœur de PS et une couronne de PAA. Lorsque du PEG-*b*-P4VP est ajouté, le bloc P4VP interagit avec le bloc PAA de la couronne en formant des liaisons hydrogènes. Une

micelle constituée d'un cœur de PS, entouré d'une « coquille » de complexe PAA/P4VP et d'une couronne de PEG est alors obtenue (Fig 1.29).

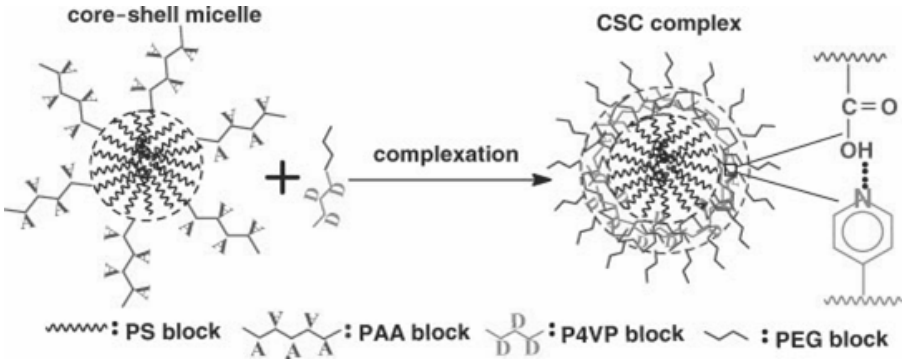

Figure 1.29 Représentation schématique des micelles obtenues en mélangeant du PS-*b*-PAA avec du PEG-*b*-P4VP dans l'éthanol. [92]

Mélange entre un tribloc et un homopolymère ou un autre tribloc

Il n'existe que quelques exemples traitant de complexes ponts hydrogènes entre un copolymère tribloc et un autre polymère dans la littérature. Le tribloc peut être de type ABA ou ABC et celui-ci peut être mélangé avec un homopolymère, un copolymère ou encore un autre tribloc.

Dans le cas où un tribloc ABA est mélangé avec un homopolymère C ou un copolymère AC, une micelle constituée d'un cœur de complexe B/C et d'une couronne homogène de bloc A est formée. Lorsque le même tribloc est mélangé à un dibloc CD, la micelle est composée d'une couronne hétérogène de blocs A et D. Un autre exemple est celui du mélange entre un terpolymère tribloc ABD mélangé à un

homopolymère C. Dans ce cas, une micelle avec un cœur de complexe et une couronne hétérogène de blocs A et D est formée. Il se peut aussi que le terpolymère ABD soit mélangé avec un dibloc CE ou un autre terpolymère ECF. Dans ce cas, une structure plus complexe est formée telle qu'une micelle sphérique avec un cœur de complexe B/C et une couronne hétérogène constituée de 3 ou 4 blocs différents A,D,E et F. D'autres structures telles que des micelles de type « core-shell-corona » peuvent aussi être observées.

Gharbi et al. ont étudié la formation, dans l'eau, de complexes intermoléculaires par liaisons hydrogènes entre les blocs PPO du poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(oxyde de propylène)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) et l'homopolymère PAA.[93] Ils ont constaté la formation de micelles constituées d'un cœur de complexes PPO/PAA et d'une couronne hydratée composée des blocs PEO et PAA ionisés. Tsisilianis et al. quant à eux ont étudié un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (PEO-*b*-P2VP-*b*-PEO).[94] Ce copolymère a la particularité d'être multifonctionnel. En effet, il est répondant au pH, à la force ionique et à la température, mais aussi il est capable de former des liaisons hydrogènes avec un homopolymère poly(acide acrylique) (PAA). Les résultats obtenus lors de leur étude ont mis en évidence l'auto-assemblage de ce tribloc en différentes nanostructures qui dépendent des conditions de la solution. Ils ont ainsi montré qu'à un pH élevé, des micelles en étoiles sont obtenues et constituées d'un cœur de P2VP et d'une couronne de

blocs hydrophiles PEO. En revanche, à faible pH, à haute température et en présence de sels, la formation de micelles sphériques de type fleur a été observée. Ces micelles sont constituées d'un cœur de PEO et d'une couronne de P2VP protonés. Enfin, lorsque du PAA est ajouté en solution acide, des micelles sphériques de type fleurs sont obtenues dont le cœur est formé d'un complexe pont hydrogène entre les blocs PAA et PEO et la couronne est constituée des blocs P2VP protonés. L'équipe du professeur Gohy a étudié la formation de micelles de type « patched spherical micelles » dans le DMF en complexant un terpolymère tribloc polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO) avec du PAA ou un autre copolymère tribloc ayant un bloc central de PAA et un bloc extérieur de poly(oxyde d'éthylène)méthyl-éther-méthacrylate, (P(PEOMA)-*bloc*-PAA-*bloc*-P(PEOMA)).[95] Ils ont pu constater la formation d'un complexe pont hydrogène entre le bloc P2VP et le bloc PAA constituant le cœur de la micelle. La couronne, quant à elle, est constituée des blocs PS et PEO et une ségrégation de ces chaînes de couronne est observée lorsque le P(PEOMA)-*bloc*-PAA-*bloc*-P(PEOMA) est utilisé à la place du PAA (Fig 1.30).

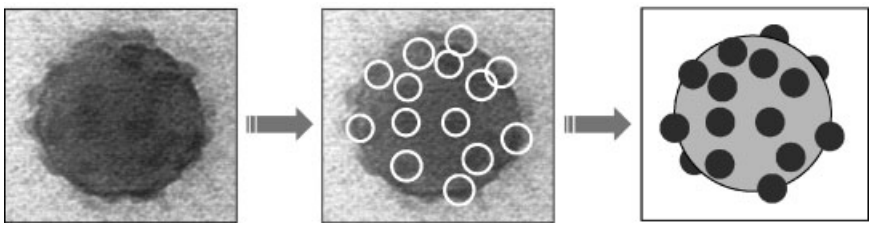

Figure 1.30 Représentation des domaines de bloc PS collapsés dans la couronne des micelles de PS-*b*-P2VP-*b*-PEO et P(PEOMA)-*bloc*-PAA-*bloc*-P(PEOMA) dans le DMF. [95]

La même équipe a montré la formation de micelles en mélangeant deux terpolymères triblocs, le poly(VDF-*ter*-HFP-*ter*-TFMA) (où VDF est le fluorure de vinylidène, HFP est l'hexafluoropropylène et TFMA, l'α-trifluoro acide méthacrylique) et le PS-*b*-P2VP-*b*-PEO.[96] Les micelles obtenues sont alors constituées d'un cœur de segments P(VDF-*ter*-HFP) et de complexes pont hydrogène formés entre les blocs TFMA et P2VP. La couronne, quant à elle, est hétérogène et formée des blocs solubles dans le DMF, le PS et le PEO.

1.3 Influence des stimuli

Un polymère stimuli-répondant a pour caractéristique de voir son comportement modifié lorsque des changements relativement faibles sont effectués dans son environnement. Dans la littérature, on appelle ces systèmes par différents termes tels que polymères « intelligents » ou encore « sensibles à leur environnement ». Les stimuli appliqués à ces systèmes peuvent être de différents types dont les plus connus sont une variation de pH, de température ou encore l'ajout d'espèces chimiques en solution. Cependant d'autres stimuli peuvent être utilisés tels que la lumière ou encore l'exposition à des champs électriques ou magnétiques.[97-107] Les réponses à ces variations diffèrent selon le stimulus appliqué mais impliquent des changements de la forme ou de la taille des micelles ou ces derniers peuvent provoquer la formation ou la disparition de ces micelles.

1.3.1 Micellisation répondant au pH

Les systèmes répondant à une variation de pH sont les plus étudiés dans la littérature. En effet, si le copolymère utilisé comporte au minimum un bloc acide ou basique, celui-ci sera sensible à une modification du pH pour devenir chargé ou non en fonction de l'acidité du milieu. Ces systèmes sont bien évidemment étudiés en milieu aqueux voire dans des mélanges de solvants dont l'un d'entre eux est l'eau.

Lorsqu'un polymère soluble en milieux aqueux à un certain pH contient deux blocs (acides ou basiques) dont les pK_a sont différents, celui-ci peut former des micelles lorsque le pH change. Dans ce cas, la micellisation du copolymère est induite par le pH. Un système se comportant de cette façon a été étudié par Armes et son équipe qui ont travaillé avec le poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)-éthyle)-*bloc*-poly(méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle) (PMAEMA-*b*-PDEAEMA).[108,109] Ils ont constaté qu'à faible pH, les groupes amines sont protonés, induisant la solubilité des deux blocs. Lorsque le pH augmente, la déprotonation du bloc PDEAEMA entraîne la formation de micelles avec un cœur de blocs PDEAEMA. Cependant, un excès de base en solution induit la déprotonation du deuxième bloc impliquant la précipitation du polymère. Les mêmes auteurs ont aussi étudié la micellisation induite par le pH de glycopolymères basés sur des hybrides de sucres-méthacrylates cycliques le poly(méthacrylate de 2-lactobionamidoéthyle)-poly(méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle) PLAMA-PDEA.[110] Dans ce cas, les

copolymères sont solubles en dessous de pH 7 et des micelles sont formées lorsque le pH est supérieur à 7, du fait de la déprotonation du bloc PDEA. Les micelles formées sont alors constituées d'un cœur de PDEA et d'une couronne de PLAMA. Les copolymères poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)-éthyle) (P2VP-*b*-PMAEMA) ont été étudiés par le professeur Gohy.[111] Il a été constaté qu'en solution aqueuse à faible pH, des petits agrégats sont formés bien que les blocs P2VP et PMAEMA soient protonés. A un pH intermédiaire, des micelles sont observées et celles-ci sont constituées d'un cœur de P2VP entouré d'une couronne de blocs PMAEMA chargés. Enfin, à un pH plus élevé, la couronne de PMAEMA n'est plus chargée ce qui entraîne l'effondrement de cette dernière sur le cœur de la micelle la rendant instable. La même équipe a mis en évidence l'influence du pH sur le comportement d'un terpolymère tribloc en solution.[38] Dans ce cas, les micelles de polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) PS-*b*-P2VP-*b*-PEO de type « core-shell-corona » sont formées et une modification du pH entraîne un changement de la taille de ces micelles. En effet, lorsque le pH est inférieur à 5, le rayon de la micelle augmente du fait de la protonation du bloc P2VP.

1.3.2 Micellisation répondant à la température

Les polymères thermo-répondants montrent une transition de phase à une certaine température induisant un changement soudain dans la solubilité du polymère. Les polymères qui ne sont solubles

qu'en dessous d'une certaine température ont une température critique minimale de solubilisation (LCST). En revanche, les systèmes qui deviennent solubles en chauffant ont, eux, une température critique maximale de solubilisation (UCST). (Fig 1.31)

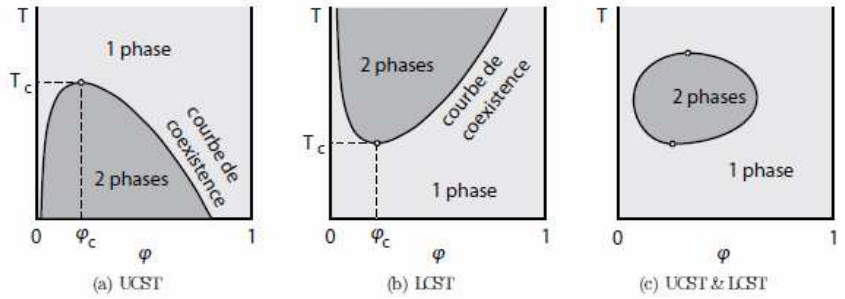

Figure 1.31 Diagrammes de phase schématiques pour des systèmes polymère-solvant présentant des comportements de types a) UCST, b) LCST et c) UCST et LCST[112]

Un intéressant système thermorépondant a été développé par Laschewsky.[113] Le copolymère à blocs étudié (le poly-(n-isopropylacrylamide)-*bloc*-poly(-N-(3-méthacrylamidopropyl)-N,N-diméthyl(ammoniopropane sulfonate)) (PNIPAM-*b*-PSPP) présente deux blocs dont l'un a une LCST et l'autre une UCST. A des températures intermédiaires, les deux blocs sont solubles, mais une augmentation ou une diminution de température provoque la formation de micelles dont le cœur est constitué du bloc PNIPAM lorsque la température est élevée et du bloc PSPP lorsque la température est faible. Armes et al. ont aussi rapporté la formation de micelles thermo-répondantes. Le comportement du copolymère poly-(méthacrylate de (diméthylamino)éthyle-*N*-méthacrylate de (morpholino)éthyle) (P(DMAEMA-MEMA)) a été étudié.[114] Les

auteurs ont montré qu'à 60°C, des micelles constituées d'un cœur de blocs PMEMA et d'une couronne de blocs PDMAEMA sont formées. Lorsqu'un agent de quaternisation bifonctionnel, le bis-(2-iodoéthoxy)éthane est ajouté, les blocs formant la couronne sont réticulés. Afin de vérifier la réticulation, la température de la solution est diminuée à 25°C. Dans ce cas, si la réticulation n'a pas eu lieu, les micelles se dissocient. Cependant, les auteurs ont constaté, au contraire, une augmentation de la taille des micelles formées à 60°C. En effet, le cœur constitué du bloc hydrophobe MEMA s'hydrate, induisant la formation de nouvelles micelles plus grandes dont la couronne est réticulée. Le cœur de ces nouvelles micelles devient réversiblement hydraté ou déshydraté en fonction de la température.

Certains polymères sont à la fois sensible au pH et à la température. C'est le cas du terpolymère tribloc, poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthoxydi(éthylène glycol)-*co*-aminophényl acide boronique éthyl méthacrylate) (PEO-*b*-P(DEGMMA-*co*-PBAMA) qui a été étudié par le groupe de Ji.[115] Les auteurs ont montré que les micelles obtenues à 25 °C et à un pH de 8.7, ont un diamètre hydrodynamique de 85,5 nm. Lorsque le pH de la solution est ajusté à 11, les micelles se dissocient en unimères. Dans cette situation, les unités acides phénylboroniques hydrophobes deviennent chargées et hydrophiles. La température est ensuite augmentée à 32°C, et dans ce cas, des micelles avec un diamètre hydrodynamique de 97,1 nm sont obtenues. De plus, ce polymère est aussi répondant à l'ajout de glucose en solution du fait de la présence

de fonctions phénylboroniques (Fig 1.32). Ce stimulus sera abordé plus précisément plus loin dans ce chapitre.

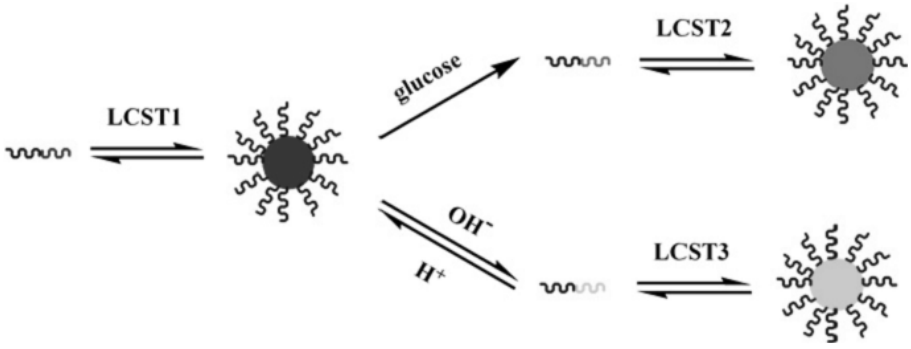

Figure 1.32 Représentation schématique des transitions entre micellisation et dissociation du PEO-*b*-P(DEGMMA-*co*-PBAMA thermo et pH répondant [115]

Un autre exemple de polymère répondant à la fois au pH et à la température a été étudié par Huang et son groupe. Ces derniers ont mélangé en solution dans le DMF du poly(*tert*-acrylate de butyle)-*bloc*-poly(N-isopropylacrylamide) (PtBA-*b*-PNIPAM) avec du poly(*tert*-acrylate de butyle)-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PtBA-*b*-P4VP).[116] Après ajout d'eau acide en solution, ils ont observé la formation de micelles. Comme le P4VP est protoné et donc soluble à faible pH et que le bloc PNIPAM et lui aussi soluble dans l'eau à température ambiante, les micelles obtenues sont constituées d'un cœur de PtBA et d'une couronne hétérogène de blocs P4VP et PNIPAM. Lorsque la température augmente, les micelles sphériques se transforment en un nouveau type de micelles où les chaînes de PNIPAM deviennent hydrophobes et forment une « coque » autour du cœur et les chaînes encore solubles de P4VP s'étirent du cœur au travers de cette « coque ». Le même effet se produit avec les blocs

P4VP lorsque le pH augmente. Une représentation schématique de la formation de ces micelles est montrée dans la figure 1.33.

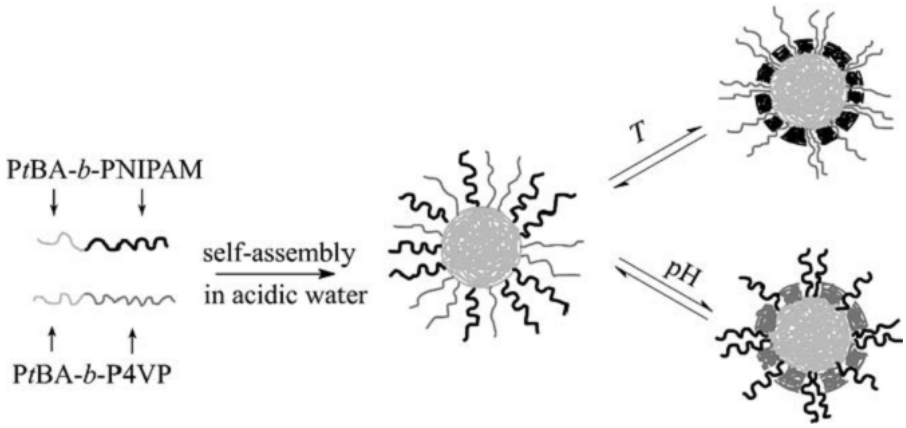

Figure 1.33 Représentation schématique de la formation des micelles par l'auto-assemblage des PtBA-*b*- PNIPAM et PtBA-*b*-P4VP.[116]

1.3.3 Micellisation répondant à l'ajout d'espèces chimiques en solution

L'ajout d'espèces chimiques en solution permet aussi la micellisation ou la désagrégation de copolymères, ou un changement dans la taille ou la forme des micelles déjà formées. Dans le cas de polyélectrolytes, par exemple, la micellisation peut être induite par l'ajout de sel ou de cations métalliques en solution.

1.3.3.1 Influence de l'ajout de sels

Il a été vu précédemment qu'il était possible de former des micelles par la formation d'interactions électrostatiques entre deux blocs de copolymères chargés positivement pour l'un et négativement pour l'autre. Ces blocs A et B chargés peuvent faire partie du même

copolymère AB dont l'un des blocs est plus long ou de deux polymères AC et B, AC et AB ou encore AC et BD. Il a été montré que l'ajout de sels dans des solutions micellaires de copolymères était similaire à un changement dans la composition de ces polymères. Généralement, les effets peuvent être décrits comme une variation des interactions répulsives entre les chaînes de la couronne.[117] Par exemple, pour un copolymère PS-*b*-PAA, l'effet de l'ajout d'ions sur les micelles obtenues en solution implique une diminution des répulsions entre les chaînes de PAA par la protonation (lorsque du HCl est ajouté) ou par des liaisons ioniques (lorsque des ions Ca^{2+} sont ajoutés).[118] De plus, l'ajout de sel peut conduire à la désagrégation des micelles formées du fait de l'écrantage des interactions électrostatiques responsables de la cohésion des micelles.

Lorsque du sel est ajouté dans une solution contenant un copolymère dont un seul des blocs est chargé, ceci peut amener à la micellisation du copolymère. En effet, le sel, sera alors responsable de la formation de liaisons électrostatiques entre le bloc chargé du copolymère et lui-même. Plusieurs exemples de la littérature ont étudiés ces différents cas.

Eisenberg et al. ont étudié l'auto-assemblage du copolymère PS-*b*-PAA dans le DMF. L'influence de l'ajout d'électrolytes tels que NaOH, HCl, $CaCl_2$ $Ca(Ac)_2$ en solution sur la séparation de phase a été mise en évidence.[117] Il a été montré que lorsque du $Ca(Ac)_2$ est ajouté avec un rapport molaire de 1 par rapport aux fonctions acides acryliques, les chaînes de copolymères commencent à former des

micelles inverses, c'est-à-dire des micelles constituées d'un cœur de PAA et d'une couronne de PS alors que sans $Ca(Ac)_2$ les micelles sont formées d'un cœur de PS et d'une couronne de PAA. Cette micellisation inverse est due à la formation d'acrylate de calcium qui diminue la solubilité des blocs PAA. La même équipe a constaté que l'ajout de différents sels tels que NaCl, $CaCl_2$,… à des solutions de PS-*b*-PAA dans un mélange eau/DMF induit un changement dans la morphologie des objets présents en solution. Par ailleurs, il a été démontré que l'effet d'un ion divalent Ca^{2+} était plus fort qu'avec un ion monovalent tel que Na^+. Lorsque du NaCl est ajouté progressivement, les micelles sphériques obtenues passent par différentes transitions morphologiques dont une augmentation de la taille des micelles, la formation de micelles cylindriques, puis de vésicules. Lorsque le $CaCl_2$ est ajouté à la place du NaCl, des quantités plus faibles sont nécessaires pour induire les transitions morphologiques.[118] Un système similaire a été étudié par l'équipe de Matejicek qui a travaillé sur le copolymère polystyrène-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PS-*b*-PMAA) en solution dans un mélange de dioxane/eau.[119] Ils ont montré que l'augmentation de la concentration en sel induit un gonflement du bloc soluble PMAA. Plus théoriquement, Zhulina et al. ont montré que des transitions morphologiques de sphères à cylindres ou de cylindres à structures lamellaires se produisent pour des micelles de types « crew-cut » lorsqu'il y a une augmentation de la concentration en sel et/ou une diminution du degré d'ionisation du bloc constituant la couronne.[120]

L'ajout de sel peut également permettre la micellisation de copolymères initialement solubles. C'est le cas de l'étude du professeur Kabanov qui a formé des complexes électrostatiques entre le copolymère poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-polyméthacrylate (PEO-*b*-PMA) et un ion divalent Ca^{2+}. Le complexe formé entre le bloc PMA et le cation devient alors insoluble et forme le cœur de la micelle (Fig 1.34).[121]

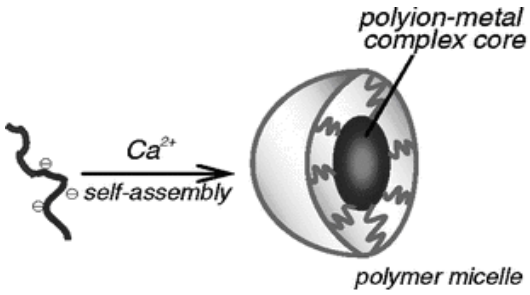

Figure 1.34 Représentation schématique de la formation des micelles par la formation d'un complexe entre les ions calcium et le bloc PMA du PEO-*b*-PMA[121]

L'ajout de sel permet aussi de faciliter l'auto-assemblage des copolymères. C'est le cas du poly(acide acrylique)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PAA-*b*-PMMA). Pour ce système, Wegner et al. ont montré que pour les copolymères contenant 20 ou 40 unités de MMA et 40 ou 45 unités de PAA, ne s'associent que très faiblement dans l'eau empêchant la formation de micelles à faibles concentrations en polymères. En revanche, une faible quantité de NaCl ajoutée à ces solutions augmente l'agrégation des polymères.[122]
La formation de complexes interpolyélectrolytes entre les copolymères poly(2-vinylpyridine)-bloc-poly(oxyde d'éthylène)

(P2VP-b-PEO) et poly(acide méthacrylique)-bloc-poly(oxyde d'éthylène) (PMAA-b-PEO) dans l'eau a été étudié par Jérôme et al.[68] Il a été mis en évidence la formation de micelles à certains pH du fait de la formation de complexes via interactions électrostatiques entre les blocs P2VP et PMAA. Ce complexe insoluble constitue alors le cœur de la micelle alors que la couronne est composée des blocs PEO. A partir d'une concentration critique en sel, les micelles se désagrègent par effet d'écran.

1.3.3.2 Influence de l'ajout de cations métalliques

L'ajout d'ions métalliques dans des solutions de copolymères AB peut permettre la micellisation de celui-ci lorsqu'un des blocs est capable d'interagir avec un cation M^{n+}, en étant par exemple chargé négativement. Dans ce cas, un complexe entre l'ion métallique et le bloc est formé, induisant ainsi la formation d'une micelle constituée d'un cœur de complexes et d'une couronne de blocs solubles B. Dans ce paragraphe, le terme « insolubilisation » signifie la réticulation du polymère par interaction entre les cations métalliques avec les chaînes de polymères chargées négativement. Dans ce cas, le complexe formé entraîne ainsi, une insolubilisation, mais du solvant reste toujours présent dans le cœur de la micelle.

Wang et al. ont synthétisé un copolymère à bloc poly(4-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (P4VP-*b*-PEO) contenant des ligands tridentates greffés sur le bloc P4VP. L'ajout d'ions métalliques permet de réticuler le ligand greffé du P4VP en formant

ainsi un complexe insoluble induisant la formation de micelles dans le solvant considéré (Fig 1.35). L'étude a été réalisée avec plusieurs ions métalliques tels que le Zn^{2+}, le Ni^{2+}, le Mn^{2+} et le Gd^{3+} et chacun d'entre eux ont montré la formation de micelles.[123] Le même système a été étudié par Bronstein et al. qui ont comparé la taille des micelles formées dans l'eau par le copolymère PEO-*b*-P4VP et le tribloc P4VP-*b*-PEO-*b*-P4VP avec des ions métalliques de platine (Pt^{2+}).[124] Ils ont remarqué qu'avant ajout de platine des micelles sont formées pour les solutions de diblocs et de triblocs. De plus, ils ont observé que les micelles obtenues avec les triblocs se connectent entre elles du fait que les blocs constituant le cœur de la micelle se trouvent en fin de chaîne. Ils ont ensuite choisi d'utiliser l'acide platinique $H_2PtCl_6.6H_2O$ pour ajouter l'ion métallique car celui-ci permet la protonation des fonctions pyridines. La réduction des micelles formées par du $NaBH_4$ n'a causé aucun changement sur les micelles de diblocs, mais en revanche, les micelles de triblocs ont, quant à elles été modifiées. Premièrement les interactions entre micelles ont été supprimées et des micelles « fleur » individuelles ont donc été observées. De plus, la taille de ces micelles de triblocs a augmenté. Ceci suggère que, dans ce cas, une seule molécule de tribloc est localisée dans une seule micelle. Les micelles obtenues avec le tribloc sont plus petites que celles formées avec le dibloc. Ceci peut s'expliquer par le fait que les échanges intermicellaires sont plus faciles pour le système de tribloc-Pt^{2+}.

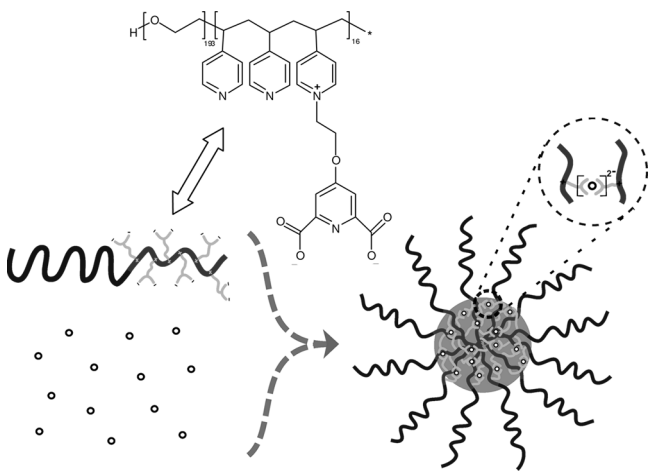

Figure 1.35 Représentation schématique de la formation de micelles par la formation de complexe entre les ions Zn^{2+} et le copolymère L-P4VP-b-PEO[123] Les ronds représentent les ions Zn^{2+}

L'équipe d'Eisenberg a mis en évidence l'influence de la métalation sur la morphologie des micelles de PEO-*b*-P4VP obtenues dans l'eau. L'ajout d'un sel de $NaAuCl_4$ dans les solutions de PEO-*b*-P4VP, contenant déjà des micelles sphériques et bâtonnets avec un cœur de P4VP, provoque une augmentation de la taille des micelles sphériques alors que la quantité de micelles bâtonnets reste inchangée. Lorsque la solution de départ a subi un traitement par la chaleur et que le sel métallique a été ajouté, les auteurs ont constaté une transition morphologique des micelles passant de sphérique à bâtonnet.[125] Un autre système similaire a été étudié par Valetsky et al. Les interactions entre le poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(oxyde d'éthylène) (P2VP-*b*-PEO) et un composé de métal noble dans l'eau induisant la formation de nanoparticules ont été étudiées.[126] Il a été montré que l'addition de l'ion métallique induit la micellisation même à de très faibles valeurs

de pH alors que dans ces conditions, le copolymère P2VP-*b*-PEO seul est soluble. De plus, il a été constaté que les caractéristiques des micelles obtenues avec les ions métalliques dépendent fortement de la nature du composé métallique. La micellisation d'un terpolymère tribloc polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PAA-*b*-PMMA) par l'ajout de sulfite de cadmium a été étudiée dans différents solvants (acétone, THF, chloroforme et toluène).[127] Les micelles obtenues sont alors constituées d'un cœur ionique de poly(acrylate de cadmium) (PACd) entouré d'une couronne hétérogène de blocs PS et PMMA (Fig 1.36).

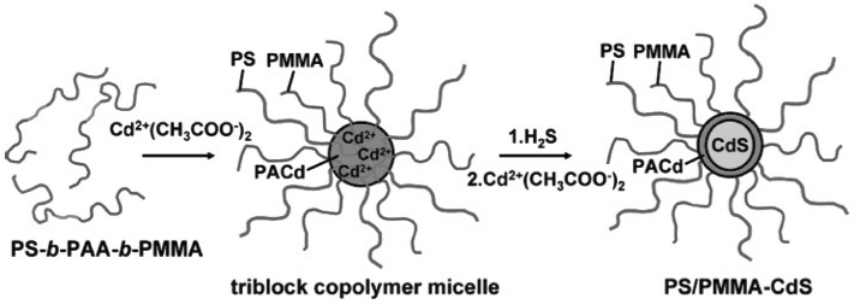

Figure 1.36 Représentation schématique de la micellisation du PS-*b*-PAA-*b*-PMMA par ajout d'acétate de cadmium[127]

1.3.4 Influence de la formation d'esters boroniques

Une autre manière d'induire la micellisation de polymères est la formation de liaisons esters boroniques. Dans la littérature, les exemples rencontrés traitent le plus souvent de copolymères comportant l'acide boronique sur l'un de leur bloc alors qu'un diol est ajouté afin d'induire une réticulation entre celui-ci et les fonctions acides boroniques présentes sur le polymère. Cependant, il est aussi

possible de former ces liens boroniques en ajoutant un acide boronique ou du tétraborate de sodium dans des solutions de poly(alcool vinylique).

Mattiasson et al. ont étudié la réticulation de l'alcool polyvinylique (PVOH) par un copolymère comportant du boronate, le poly(N,N-diméthylacrylamide)-poly(N-acryloyl-m-aminophenyl acide boronique) (PDMAA-PNAAPBA) ou avec du borate. Ils ont constaté que dans les deux cas, un gel était formé.[128] Sumerlin et al. ont étudié l'auto-assemblage du poly(3-acrylamidophényl acide boronique)-*bloc*-poly(N-isopropylacrylamide) (PAPBA-*b*-PNIPAM) en fonction de différents stimuli tels que la température, le pH et la concentration en sucre.[129] Les auteurs ont constaté que le bloc contenant l'acide boronique était répondant au pH et à la concentration en diols dans la solution. Le caractère répondant aux diols de l'acide boronique est dû à sa capacité à former des esters boroniques cycliques et réversibles qui diminuent en plus le pK_a de l'acide boronique. De ce fait, l'ajout de glucose dans une solution à pH 8,7 de PAPBA-*b*-PNIPAM conduit à la dissociation des micelles en unimères (Fig 1.37). Jin et al., quant à eux, ont montré que la concentration en glucose pouvant former des liaisons esters boroniques avait une influence sur la micellisation dans l'eau du copolymère poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthoxydi(éthylène glycol)-*co*-aminophényl acide boronique éthyle méthacrylate) (PEO-*b*-P(DECMMA-*co*-PBAMA)).[115] En effet, lorsque du glucose est ajouté, les micelles formées sont dissociées du fait de la formation du complexe boronate-glucose.

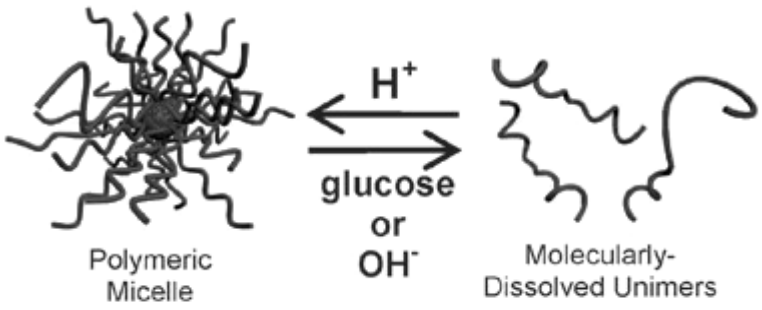

Figure 1.37 Dissociation des micelles de PAPBA-*b*-PNIPAM en réponse à l'ajout de glucose dans une solution de pH=8.7[129]

Références bibliographiques

[1] V. Abetz, P. Simon, *Advances in Polymer Science*, **2005**, *189*, 125-212

[2] J. Albert, T. Epps, *Materials Today*, **2010**, *13*, 24-33

[3] G. Krausch, R. Magerle, *Advanced materials*, **2002**, *14*, 1579-1583

[4] M.W. Matsen, F.S. Bates, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1091-1098

[5] J. Gooch, *Encyclopedic dictionary of polymers*, Springer: New-York, **2007**, Vol. 1.

[6]C. Price, *Colloidal properties of block copolymers*, Developments in block copolymers, **1982**

[7] I. Piirma, *Polymeric surfactants*; Surfactant science series, **1992**

[8] Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Micelles of block and graft copolymers in solution* ; Surface and colloid science, **1993**

[9] G. Riess, P. Dumas, G. Hurtrez, *Block copolymer micelles and assemblies*; MML series 5, **2002**

[10] G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, *Block copolymers*, Wiley ed.; Encyclopedia of polymer science and engineering: New York, **1985**; Vol. 2

[11] S. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, *Solvents and self-organization of polymer*; NAO ASI series, serie E: applied sciences, **1996**

[12] P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Block copolymers*; Polymer materials encyclopedia, **1996**

[13] V. M. Nace, *Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers*; Surfactant science series, **1996**

[14] I. W. Hamley, *The physics of Block Copolymers*; Oxford University Press, **1998**

[15] P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*; Elsevier, **2000**

[16] H. Xie, D. Xie, *Progress in Polymer Science*, **1999**, *24*, 275-313

[17] G. Riess, *Progress in Polymer Science*, **2003**, *28*, 1107-1170

[18] S. Forster, V. Abetz, A. Muller, *Advances in Polymer Science* **2004**, *166*, 173-210

[19] K. Nakashima, P. Bahadur, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, *123*, 75-96

[20] A. O. Moughton, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2-19

[21] S. J. Holder, N. A. J. M. Sommerdijk, *Polymer Chemistry*, **2011**, *2*, 1018-1028

[22] J.-F. Gohy, *Advances in Polymer Science*, **2005**, *190*, 65-136

[23] Z. L. Tyrell, Y. Shen, M. Radosz, *Progress in Polymer Science*, **2010**, *35*, 1128-1143

[24] J. Rodriguez-Hernandez, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Progress in Polymer Science*. **2005**, *30*, 691-724

[25] Z. Sosa Ferrera; C. Padron Sanz; C. Mahugo Santana; J.J Santana Rodriguez, *Trends in Analytical Chemistry*, **2004**, *23*, 469-479.

[26] D, Discher, A. Eisenberg, *Science*, **2002**, *29,7* 967-973

[27] L. Zang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8805-8815

[28] S. Sidorov, L. Bronstein, Y. Kabachii, M. Peter, P. Soo, D. Maysingr, A. Eisenberg, *Langmuir*, **2004**, *20*, 3543-3550

[29] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Macromolecular Rapid Communications*. **2009**, *30*, 1871-1888

[30] L. Zhang, A. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society*, **1996,** *118*, 3168-3181

[31] G. Battaglia, A. J. Ryan, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 8757-8764

[32] S. Piogé, L. Fontaine, C. Gaillard, E. Nicol, S. Pascual, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4262-4272

[33] I. W. Wyman, G. Liu, *Polymer*, **2013**, *54*, 1950-1978

[34] C.-A. Fustin, V. Abetz, J.-F. Gohy, *European Physical Journal E*. **2005,** *16*, 291-302

[35] J. Kriz, B. Masar, J. Plestil, Z. Tuzar, H. Pospisil, D. Doskocilova, *Macromolecules*, **1998,** *31*, 41-51

[36] G. Yu, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5546-5549

[37] F. Liu, G. Liu, *Macromolecules***, 2001**, *34*, 1302-1307

[38] J.-F. Gohy, N. Willet, S. K. Varshney, J.-X. Zhang, R. Jerôme, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, *40*, 3214-3216

[39] L. Lei, J.-F. Gohy, N. Willet, J.-X. Zhang, S. Varshney, R. Jerôme, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1089-1094

[40] F. Schaecher, A. Walther, M. Ruppel, M. Dreschsler, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **2009,** *42*, 3540

[41] A. H. Gröschel, F. H. Schacher, H. Schmalz, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, A. Walther, A. H. E. Müller, *Nature Communications*, **2012**, *DOI:10.1038/ncomms1707*

[42] C. Tsitsilianis, V. Sfika, *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, *22*, 647-651

[43] H. Schmalz, J. Schmelz, M. Drechsler, J. Yuan, A. Walther, K. Schweimer, A. M. Mihut, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3235-3242

[44] M. Gadzinowski, S. Sosnowski, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 3750

[45] R. Erhardt, A.Boeker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A.H.E Mueller, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1069

[46] Y. Liu, V. Abetz, A.H.E Mueller, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7894

[47] A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Nature*, **2013**, *doi:10.1038/nature12610*

[48] R. Bieringer, V Abetz, A. H. E. Muller, *European Physical Journal E: Soft Matter* **2001,** *5*, 5-12.

[49] F. Liu, A. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*, 15059-15064

[50] K. Kempe, R. Hoogenboom, S. Hoeppener, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Chemical Communications*, **2010,** *46*, 6455-6457

[51] K. Van Butsele, P. Sibret, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, C. Passirani, J.-P. Benoit, R. Jérôme, C. Jérôme, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, *329*, 235-243

[52] C. A. Fustin, P. Guillet, U. S. Schubert, J. F. Gohy, *Advanced Materials*, **2007**, *19*, 1665-1673

[53] M. Chiper, D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications*, **2008**, *29*, 1640-1647

[54] A. O. Moughton, R. K. O'Reilly, *Journal of the American Chemical Society,* **2008**, *130*, 8714-8725

[55] L. Sambe, F. Stoffelbach, K. Poltorak, J. Lyskawa, A. Malfait, M. Bria, G. Cooke, P. Woisel, *Macromolecular Rapid Communications*, **2013**, *DOI:10.1002/marc.201300729*

[56] J. Zhang, P. X. Ma, *Polymer*, **2011**, *52*, 4928-4937

[57] L. Sambe, F. Stoffelbach, J Lyskawa, F. Delattre, D. Fournier, L. Bouteiller, B. Charleux, G. Cooke, P. Woisel, *Macromolecules,* **2011**, *44*, 6532-6538

[58] D. Pergushov, A. H. E.Muller; F. H. Schacher, *Chemical Society Reviews***, 2012**, *41***,** 6888-6901

[59] A. Kabanov, T. Bronich, A. V. Kabanov, K. Yu, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6797-6802

[60] Y. Li, T. Bronich, P. Chelushkin, A.V. Kabanov, *Macromolecules,* **2008**, *41*, 5863-5868

[61] J.-F. Gohy, S. K. Varshney, S. Antoun, R. Jerome, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9298-9305

[62] J.-F. Gohy, S. K. Varshney, R. Jerome, *Macromolecules,* **2001,** *34*, 2745-2747

[63] I. K Voets, S. Van der Burgh, B. Farago, R. Fokkink, D. Kovacevic, T. Hellweg, A. De Keizer, M. A. Cohen Stuart, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8476-8482

[64] M. R. Talingting, U. Voigt, P. Munk, S. E. Webber, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9612-9619

[65] A. Harada, K. Kataoka, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 288-294

[66] A. Harada, K. Kataoka, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4995-5001

[67] A. Harada, K. Kataoka, *Macromolecules*, **1995,** *28*, 5294-5299

[68] A. Harada, K. Kataoka, *Science* **1999**, *283*, 65-67

[69] J.-F. Gohy, S. K. Varshney, R. Jerome, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3361-3366

[70] I. K. Voets, A. de Keizer, P. de Waard, P. M. Frederik, P. H. H. Bomans, H. Schmalz, A. Walther, S. M. King, F. A. M. Leermakers, M. A. Cohen Stuart, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, *45*, 6673-6676

[71] I. K. Voets, R. Fokkink, A. de Keizer, R. P. May, P. de Waard, M. A. Cohen Stuart, *Langmuir*, **2008,** *24*, 12221-12227

[72] I. K. Voets, A. de Keizer, F. A. M. Leermakers, A. Debuigne, R. Jerome, C. Detrembleur, M. A. Cohen Stuart, *European Polymer Journal*, **2009,** *45*, 2913-2925

[73] S. Schrage, R. Sigel, H. Schlaad, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1417-1420

[74] F. Schacher, A. Walther, A. H. E. Müller, *Langmuir*, **2009**, *25*, 10962-10969

[75] F. H. Schacher, T. Rudolph, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 288-297

[76] C. V. Synatschke, T. I. Löbling, M. Förtsch, A. Hanisch, F. H. Schacher, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6466-6474

[77] B. S. Lokitz, A. J. Convertine, R. G. Ezell, A. Heidenreich, Y. Li, C. L. McCormick, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8594-8602

[78] S. Liu, H. Zhu, H. Zhao, M. Jiang, C. Wu, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3712-3717

[79] W. Zhang, L. Shi, L. Gao, Y. An, G. Li, K. Wu, Z. Liu, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 899-903

[80] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Langmuir*, **2007**, *23*, 4618-4622

[81] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, S. K. Varshney, J.-F. Gohy, *Polymer*, **2007,** *48*, 2306-2311

[82] C. Wang, S. Yang, X. Yu, J. X. Zheng, J. Ma, J. Xu, M. Zhu, *Soft Matter***, 2012**, *8*, 10307-10313

[83] N. Hameed, J. Liu, Q. Guo, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7596-7605

[84] W.-P. Gao, Y. Bai, E.-Q. Chen, Z.-C. Li, B.-Y. Han, W.-T. Yang, Q.-F. Zhou, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4894-4898

[85] J. Gao, Y. Wei, B. Li, Y. Han, *Polymer*, **2008**, *49*, 2354-2361

[86] A. Ruiz de Luzuriaga, I. Garcia, D. Mecerreyes, A. Etxeberria, J. A. Pomposo, *Polymer*, **2010**, *51*, 1355-1362

[87] S.-W. Kuo, P.-H. Tung, C.-L. Lai, K.-U. Jeong, F.-C. Chang, *Macromolecular Rapid Communications*, **2008**, *29*, 229-233

[88] S.-W. Kuo, P.-H. Tung, F.-C. Chang, *European Polymer Journa*l, **2009**, *45*, 1924-1935

[89] C.-H. Hsu, S.-W. Kuo, J.-K. Chen, F.-H. Ko, C.-S. Liao, F.-C. Chang, *Langmuir*, **2008**, *24*, 7727-7734

[90] D. Xiong, L. Shi, X. Jiang, Y. An, X. Chen, J. Lu, *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, *28*, 194–199

[91] D. Xiong, Z. He, Y. An, Z. Li, H. Wang, X. Chen, L. Shi, *Polymer*, **2008**, *49*, 2548-2552

[92] W. Zhang, L. Shi, Z.-J. Miao, K. Wu, Y. An, *Macromolecular Chemistry and Physics* . **2005**, *206*, 2354–2361

[93] M. Zeghal, L. Auvray, M. Jebbari, A. Gharbi, *Macromolecular Symposia*, **2005**, *222*, 149-155

[94] A. Karanikolas, P. Tsolakis, G. Bokias, C. Tsitsilianis, *European Physical Journal E*, **2008**, *27*, 335–343

[95] J.-F. Gohy, E. Khousakoun, N. Willet, S. K. Varshney, R. Jerôme, *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, *25*, 1536-1539

[96] J.-F. Gohy, N. Lefèvre, C. D'Haese, S. Hoeppener, U. S. Schubert, G. Kostov, B. Ameduri, *Polymer Chemistry*, **2011**, *2*, 328-332

[97] D. Schmaljohann, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2006**, *58*, 1655-1670

[98] T. Tanaka, *Physical Review Letters*, ***1978***, *40*, 820.

[99] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *Journal of Chemical Physics*, **1984,** *81*, 6379.

[100] T. Amiya, Y. Hirokawa, Y. Hirose, Y. Li, T. Tanaka, *Journal of Chemical Physics*, **1987,** *86*, 2375.

[101] G. Chen, A.S. Hoffman, *Nature*, **1995,** *373*, 49.

[102] T. Tanaka, I. Nishio, S.-T. Sun, S. Ueno-Nishio, *Science*, **1982,** *218*, 467.

[103] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature*, **1992,** *355*, 242.

[104] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A.Shah, *Physical Review Letters,***1980,** *45*, 1636.

[105] M. Irie, *Advances in Polymer Science,* **1993**, *110*, 49.

[106] A. Suzuki, T. Tanaka, *Nature*, **1990**, *346,* 345.

[107] D. Szabó, G. Szeghy, M.Zrínyi, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6541.

[108] V. Bütün, N. C. Billingham, S. P. Armes, *Chemical Communications*, **1997**, 671-672

[109] A. S. Lee, A. P. Gast, V. Bütün, S. P. Armes, *Macromolecules* **1999,** *32*, 4302-4310

[110] R. Narain, S. P. Armes, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4675-4678

[111] J.-F. Gohy, S. Antoun, R. Jerome, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7435

[112] I. Teraoka, *Polymer solution : an introduction to physical properties*, Wiley : New-York, **2002**

[113] M. Arotcarena, B. Heise, S. Ishaya, A. Laschewsky, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 3787-3793

[114] V. Bütün, N. C. Billingham, S. P. Armes, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 12135-12136

[115] Q. Jin, L.-P. Lv, G.-Y. Liu, J.-P. Xu, J. Ji, *Polymer*, **2010**, *51*, 3068-3074

[116] G. Li, L. Shi, R. Ma, Y. An, N. Huang, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**, *45*, 4959-4962

[117] L. Zhang, H. Shen, A; Eisenberg, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1001-1011

[118] L. Zhang, A; Eisenberg, M*acromolecules*, **1996**, *29*, 8805-8815

[119] P. Matejicek, K. Podhajecka, J. Humpolickova, F. Uhlik, K. Jelinek, Z. Limpouchova, K. Prochazka, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 10141-10154

[120] O. V. Borisov, E. B. Zhulina, *Macromolecules***, 2003**, *36*, 10029-10036

[121] T. K. Bronich, P. A. Keifer, L. S. Shlyakhtenko, A. V. Kabanov, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 8236-8237

[122] T. Rager, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4911-4919

[123] J. Wang, M. A. Cohen Stuart, A. T. M. Marcelis, M. Colomb-Delsuc, S. Otto, J. van der Gucht, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7179-7185

[124] L. M. Bronstein, S. N. Sidorov, V. Zhirov, D. Zhirov, Y. A. Kabachii, S. Y. Kochev, P. M. Valetsky, B. Stein, O. I. Kiseleva, S. N. Polyakov, E. V. Shtykova, E. V. Nikulina, D. I. Svergun, A. R. Khokhlov, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 18786-18798

[125] S. N. Sidorov, L. M. Bronstein, Y. A. Kabachii, P. M. Valetsky, P. L. Soo, D. Maysinger, A. Eisenberg, *Langmuir*, **2004**, *20*, 3543-3550

[126] L. M. Bronstein, S. N. Sidorov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, H. Colfen, M. Antonietti, *Langmuir*, **1999**, *15*, 6256-6262

[127] Y. Guo, M. G. Moffit, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 5868-5878

[128] A. E. Ivanov, H. Larsson, I. Y. Galaev, B. Mattiasson, *Polymer*, **2004**, *45*, 2495-2505

[129] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Summerlin, *Chemical Communications*, **2009**, 2106-2108

Chapitre 2

OBJECTIFS

Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, il existe différentes façons d'obtenir des micelles en solution. Des copolymères diblocs ou triblocs peuvent être dissouts dans un solvant sélectif de l'un des blocs ou, une autre possibilité, est l'utilisation d'interactions non covalentes. Dans ce cas, deux copolymères AB + CD ou un copolymère et un homopolymère AB + C ou encore un homopolymère et un terpolymère A + BCD sont mélangés dans un solvant non sélectif. Les blocs A et C pouvant interagir via liaisons hydrogènes ou électrostatiques, un complexe insoluble est formé induisant la formation de micelles. L'utilisation de cette technique permet d'éviter la synthèse de nouveaux copolymères, nécessaire pour modifier la structure des micelles. En effet, afin de moduler la morphologie ou la taille des objets en solution, la stratégie classique consiste à faire varier la taille des blocs ou la proportion (fraction massique ou volumique) de blocs hydrophobes par rapport aux blocs hydrophiles. Dans le cas de mélanges de copolymères, ces paramètres peuvent être variés en changeant la quantité de copolymères ajoutés ou l'un des diblocs du mélange. De ce fait, pour un même nombre de copolymères utilisés, une plus grande quantité de structures micellaires peuvent être

obtenues par combinaison de diblocs mélangés en quantités variables que par des solutions de triblocs seuls. Une autre approche permettant d'induire la micellisation de copolymères dans des solvants non sélectifs est l'utilisation de stimuli. Pour cela les copolymères étudiés doivent être répondants à différents stimuli dont les plus couramment utilisés sont le pH, la température ou encore l'ajout d'espèces chimiques en solution. L'application de ces stimuli permet non seulement la micellisation des copolymères mais aussi un changement dans la morphologie ou la structure des micelles déjà formées.

L'objectif principal de cette thèse est de progresser dans la compréhension des mécanismes qui régissent la micellisation au départ de solvant non-sélectifs et de voir quels sont les paramètres déterminant la morphologie et la structure des micelles (longueur des blocs, rapport stœchiométrique,…). Dans notre cas, deux types de copolymères seront étudiés, dont la micellisation dans un solvant non sélectif se produit soit par l'application de stimuli soit par la formation d'interactions non covalentes. Les premiers copolymères étudiés sont des copolymères stimuli-répondants dont le comportement a été investigué en milieu aqueux. La micellisation de ces copolymères seuls en solution a donc été étudiée en fonction de l'application de différents stimuli (Fig 2.1). Le comportement d'un mélange de copolymères diblocs ou d'un terpolymère avec un homopolymère dans un solvant non sélectif a quant à lui été étudié dans des solvants organiques. Ces copolymères ont la particularité de pouvoir interagir l'un avec l'autre par la formation de liaisons hydrogènes.

La première partie de cette thèse consiste à étudier le comportement en solution aqueuse de copolymères poly(alcool vinylique)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide) (PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)) et poly(alcool vinylique)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide)-*bloc*-poly(-4-vinylpyridine) (PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP) capables de répondre à différents stimuli tels que le pH ou l'ajout d'espèces chimiques en solution. Le plus souvent, dans la littérature, les systèmes étudiés sont des copolymères dont, soit seul un des blocs est stimuli-répondant, soit, ils le sont tous, mais interagissent alors rarement par des liaisons non-covalentes. Dans notre cas, la particularité des copolymères étudiés réside dans le fait que chacun des blocs est sensible à l'application de l'un ou l'autre stimulus (sel, pH, ajout d'espèces chimiques) et qu'en plus, ceux-ci sont également capables d'interagir entre eux par des interactions électrostatiques ou ponts hydrogènes, en fonction de l'acidité du milieu. Le but de cette étude est alors de comprendre l'effet de ces différents stimuli sur le comportement de copolymères complexes en solution et de déterminer comment il est possible de contrôler leur auto-assemblage. Des micelles constituées d'un cœur, composé de blocs insolubles seuls ou de complexes formés, soit par interactions non-covalentes ou par ajout d'espèces chimiques, seront alors formées grâce à l'application des stimuli.

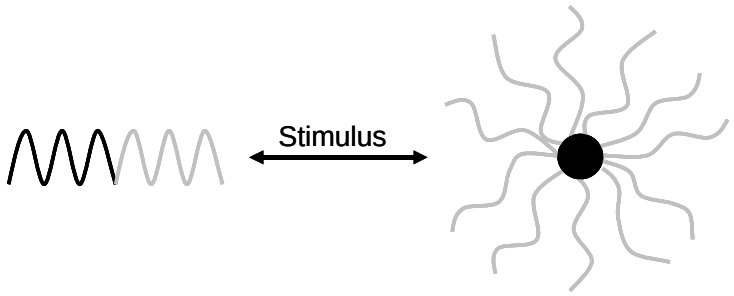

Figure 2.1 Micellisation d'un copolymère à bloc par application d'un stimulus

La deuxième partie de cette thèse traite de l'étude de mélanges de copolymères AB + CD dans un solvant sélectif et dont les blocs B et C peuvent s'associer en complexes basés sur la formation de ponts hydrogènes. Cette étude avait déjà été amorcée dans le laboratoire lors de la thèse de Nathalie Lefèvre qui avait étudié l'auto-assemblage en solution de copolymères de type polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) et poly(acide acrylique) (PAA) ou polystyrène-*bloc*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA) pouvant interagir via liaisons hydrogènes entre les blocs P4VP et PAA dans des solvants organiques. Des micelles constituées d'un cœur de complexes PAA/P4VP et d'une couronne homogène de blocs PS étaient formées dont la taille pouvaient être modulées en faisant varier certains paramètres tels que le rapport stœchiométrique des blocs complexants, la longueur des blocs et le solvant utilisé. Dans la présente thèse, les polymères étudiés sont le PS-*b*-P4VP et le poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PMMA-*b*-PMAA) qui peuvent former des complexes de types ponts hydrogènes entre les blocs P4VP et PMAA. Les micelles formées seront alors constituées

d'un cœur de complexes PMAA/P4VP insolubles et d'une couronne hétérogène de blocs PS et PMMA (Fig 2.2). L'intérêt de ce travail est d'apporter une complexité supplémentaire en utilisant des blocs non-complexants différents et à priori immiscibles. De ce fait, des micelles avec une couronne hétérogène structurée (micelles « patchy » ou Janus) pourraient éventuellement être obtenues. De plus, l'influence des différents paramètres étudiés par le Dr Lefèvre est investiguée dans cette thèse afin de compléter son étude.

Enfin, la troisième partie de cette thèse est la synthèse et la caractérisation du comportement en solvant organique d'un terpolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(-4-vinylpyridine)-*bloc*-polystyrène (PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS) pouvant interagir via liaisons hydrogènes avec un homopolymère PAA. Les micelles obtenues sont formées d'un cœur de complexes P4VP/PAA et d'une couronne hétérogène composée des blocs PMMA et PS (Fig 2.2). Cette étude a pour but de comparer les micelles formées par le système de copolymères PS-*b*-P4VP et PMMA-*b*-PMAA et le système constitué du nouveau terpolymère tribloc avec l'homopolymère PAA. Il sera alors possible de déterminer les paramètres critiques pour chacun des systèmes étudiés et de mettre en évidence les éventuelles différences et/ou similitudes entre ces deux systèmes. En effet, du fait de l'architecture des copolymères, les degrés de libertés des chaînes polymériques seront différents si celles-ci sont placées dans deux diblocs ou aux extrémités d'un même tribloc. Les blocs formant la couronne auront donc beaucoup plus de

contraintes stériques lorsqu'ils seront tous deux dans le tribloc que s'ils appartiennent à des copolymères diblocs différents. De ce fait, il est probable qu'il sera plus difficile d'observer une ségrégation dans la couronne avec le système tribloc + homopolymère qu'avec le système de diblocs.

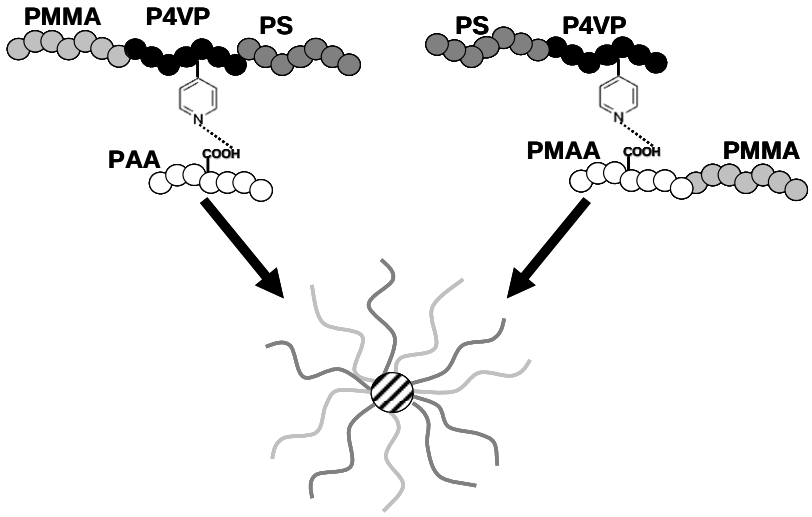

Figure 2.2 Micellisation d'un mélange de PS-*b*-P4VP + PMMA-*b*-PMAA ou de PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS + PAA par la formation d'un complexe de type ponts hydrogènes entre les blocs P4VP et PMAA ou P4VP et PAA.

Chapitre 3

AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMERES SEQUENCES
PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)

Résumé

Ce chapitre aborde le comportement d'un copolymère à bloc poly(alcool vinylique)-bloc-poly(acide acrylique)-stat-poly(acrylamide) (PVOH-b-(PAAm-stat-PAA)) en solution aqueuse. Le deuxième bloc de ce copolymère étant répondant à un changement de pH, celui-ci pourra donner naissance à différentes interactions non covalentes telles que des liaisons électrostatiques ou ponts hydrogènes qui induiront la formation de micelles en fonction du pH utilisé. De plus, ce bloc est aussi répondant à d'autres stimuli tels que la force ionique ou encore l'ajout d'espèces chimiques.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus par Jean-Pierre Bourgeois qui a travaillé sur ce sujet lors de son mémoire.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, le comportement auto-associatif en solution de copolymères biséquencés de type poly(alcool vinylique)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide) sera étudié. Celui-ci sera déterminé par différentes interactions inter ou intra moléculaire entre les blocs constitutifs des copolymères. Ces interactions de différents types (ponts hydrogènes, hydrophobes ou électrostatiques) apparaîtront en fonction de l'application de différents stimuli sur la solution de copolymères.[1]

Les polymères étudiés ont été synthétisés par CMRP (Cobalt Mediated Radical Polymerisation) par le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolecules (CERM) de l'Université de Liège.[2,3] Des copolymères précurseurs poly(acétate de vinyle)-*bloc*-poly(acrylonitrile) (PVAc-*b*-PAN) ont d'abord été obtenus par CMRP (Fig 3.1) puis ces derniers ont été hydrolysés en milieu aqueux alcalin pour obtenir les copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) désirés (Fig. 3.2)

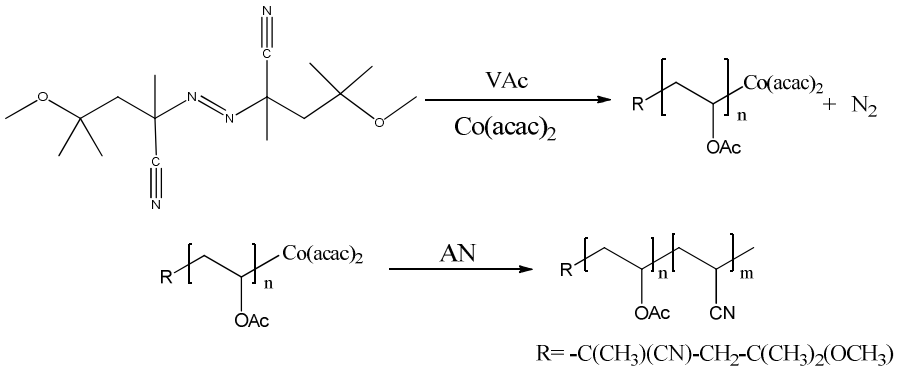

Figure 3.1 Polymérisation radicalaire contrôlée CMRP du poly(acétate de vinyle) et du poly(acrylonitrile)

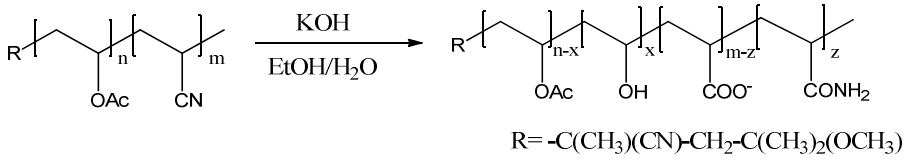

Figure 3.2 Hydrolyse alcaline d'un copolymère $PVAc_n$-*b*-PAN_m

Afin de connaître avec exactitude la composition des polymères utilisés, ceux-ci seront caractérisés suivant différentes techniques telles que la spectroscopie infra-rouge (FT-IR), l'analyse élémentaire ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN). Après avoir identifié les différentes fonctions présentes dans ces copolymères, une étude du comportement des copolymères suivant les affinités de ces fonctions envers les molécules de solvants ou envers d'autres unités constitutives du copolymère sera effectuée. Les interactions entre les groupements seront étudiées afin de mettre en évidence l'influence de différents stimuli sur la formation d'objets en solution (Fig. 3.3). En effet, au vu de la structure des polymères, leurs unités constitutives contenant les fonctions acides carboxyliques seront particulièrement

sensibles aux variations de pH et de concentration en cations métalliques divalents.[4] Ces stimuli seront ensuite appliqués successivement pour observer le comportement auto-associatif des copolymères au travers des interactions en jeu.

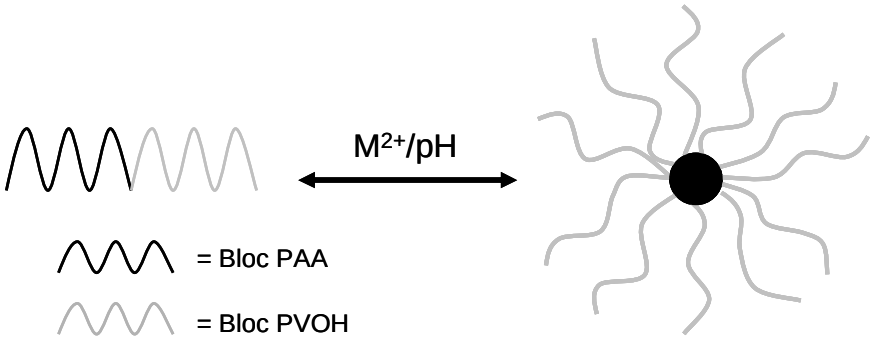

Figure 3.3 Formation de micelles via interactions entre les blocs des copolymères en fonction de différents stimuli.

La formation d'objets en solution par l'application de différents stimuli sera analysée par diffusion dynamique de la lumière (DLS), par fluorescence du pyrène, qui étudie la formation de domaines hydrophobes dans la solution, mais également par microscopie électronique à transmission (TEM).

3.2 Caractérisation des copolymères

Afin d'étudier et d'interpréter le comportement des copolymères en milieux aqueux, il est nécessaire de connaître le plus exactement possible leur composition. En effet, les interactions possibles des groupes fonctionnels entre eux ou avec les molécules de solvant dépendront de la composition des copolymères utilisés.

Les copolymères étudiés dans cette partie, étant obtenus par l'hydrolyse en milieu alcalin de deux copolymères précurseurs, le poly(acétate de vinyle)-*bloc*-poly(acrylonitrile) ($PVAc_{237}$-*b*-PAN_{77} et le $PVAc_{342}$-*b*-PAN_{936}, les nombres en indice indiquant le degré de polymérisation moyen du bloc respectif), il n'est pas possible de prédire avec certitude que toutes les fonctions acétates seront hydrolysées en alcool ou que les fonctions nitriles seront toutes hydrolysées en carboxylates. En effet, ces dernières peuvent rester sous forme de fonctions amides qui sont générées lors de la première étape de l'hydrolyse de la fonction nitrile. C'est pourquoi, les analyses effectuées ont pour but de déterminer avec précision le degré d'hydrolyse des deux blocs PVAc et PAN.

3.2.1 Analyse par spectroscopie infra-rouge

La première analyse effectuée pour connaître la composition chimique exacte du copolymère est une analyse par spectroscopie infra-rouge. Celle-ci permet l'identification rapide des différents groupes fonctionnels présents dans le composé.

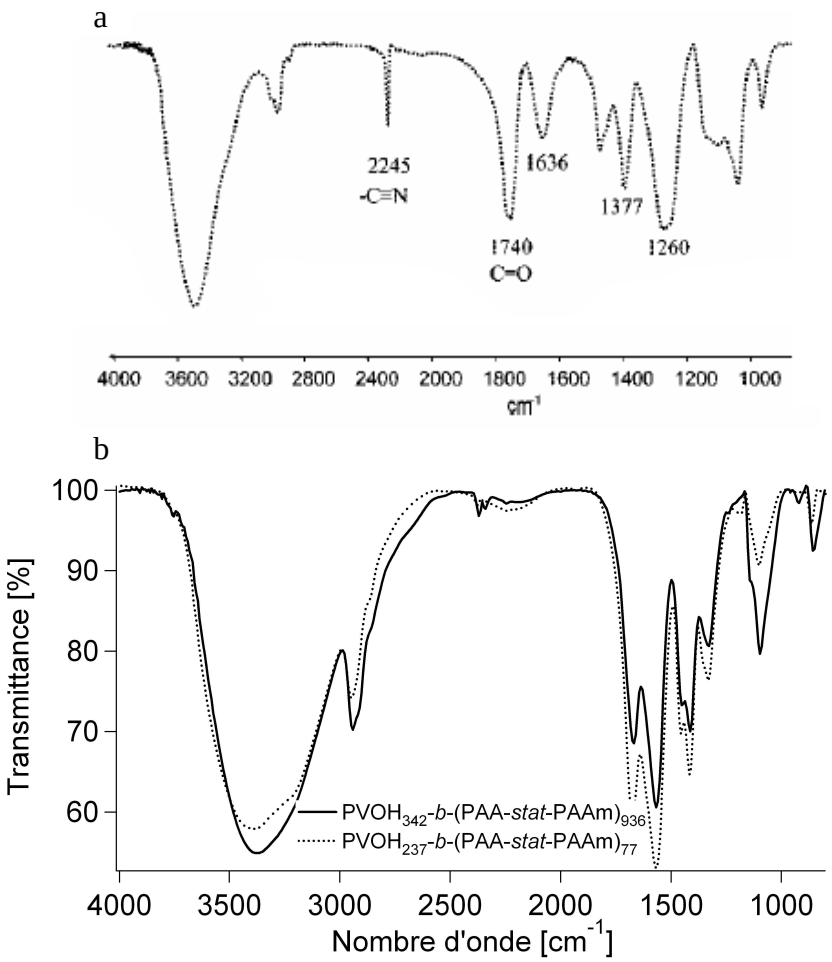

Figure 3.4 Spectres FT-IR des copolymères a) PVAc-*b*-PAN[2] et b) $PVOH_{237}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{77}$ et $PVOH_{342}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{936}$

La figure 3.4 reprend les spectres FT-IR d'un PVAc-*b*-PAN et des deux copolymères $PVAc_{237}$-*b*-PAN_{77} et $PVAc_{342}$-*b*-PAN_{936} après hydrolyse. D'après ce graphique, on remarque que les deux spectres après hydrolyse sont similaires et il est donc possible de dire que leur composition chimique est identique mais différente du copolymère précurseur.

Ce spectre montre aussi l'absence de pic à 1738 cm^{-1} signifiant l'absence de fonctions esters. Ceci permet donc d'affirmer que l'hydrolyse des fonctions acétates du premier bloc en fonctions alcools a eu lieu.

Une autre observation est l'absence du pic étroit et intense à 2240 cm^{-1} caractéristique des fonctions nitrile[5] ce qui permet de dire que les fonctions nitriles ont été hydrolysées, au moins en fonctions amides. Une analyse plus poussée du spectre obtenu (Tableau 3.1) permet l'identification[6] de fonctions amides ainsi que carboxylates. Ceci révèle donc une hydrolyse partielle des fonctions amides intermédiaires en fonctions carboxylates.

Avec cette analyse par spectroscopie infra-rouge il est donc possible de conclure que les blocs PVAc des copolymères précurseurs ont été hydrolysés en fonctions alcools mais que les blocs PAN n'ont pas tous été hydrolysés en fonctions carboxylates.

Les copolymères étudiés sont donc des poly(alcool vinylique)-*b*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide). Cependant, cette technique n'étant pas quantitative, il n'est pas possible d'estimer le degré d'hydrolyse du deuxième bloc.

Position du pic (cm^{-1})	Attribution
3373	Stretching OH et NH_2
2941	Stretching asymétrique CH_2
1668	Stretching C=O de CO-NH_2
1568	Stretching asymétrique C=O de CO-O^- K^+
1452	Stretching symétrique C=O de CO-O^- K^+
1413	Stretching C-NH_2
1328	Stretching C-O^- K^+
1097	Stretching C-OH
858	Stretching C-CO

Tableau 3.1 Relevé des bandes de vibrations principales des copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)

3.2.2 Analyse élémentaire

Après avoir confirmé la présence de fonctions amides et carboxylates dans le copolymère, le but à présent est d'estimer le degré d'hydrolyse du bloc poly(acrylamide) en poly(acide acrylique). Pour cela une analyse élémentaire des deux copolymères utilisés a été effectuée.

Une estimation préalable des pourcentages massiques théoriques des différents éléments dans le cas d'une hydrolyse totale ou nulle des fonctions amides en carboxylates de potassium conduit aux valeurs référencées dans le tableau 3.2.

Copolymère	C (%w)	H (%w)	N (%w)	O (%w)	K (%w)
$PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$	35,5-51,4	3,6-7,4	0-16,1	30-25,1	31-0
$PVOH_{237}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{77}$	44,7-53,2	6,3-8,4	0-6,8	33,1-31,6	15,9-0

Tableau 3.2 Fractions massiques théoriques élémentaires des copolymères pour une hydrolyse totale (première valeur) et nulle (seconde valeur)

Les résultats obtenus en analyse élémentaire (Tableau 3.3) révèlent la présence d'azote dans les deux composés analysés, ce qui traduit directement une hydrolyse incomplète des fonctions amides.

Copolymère	C (%w)	H (%w)	N (%w)
$PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$	34,91	4,90	3,75
$PVOH_{237}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{77}$	38,41	6,04	2,83

Tableau 3.3 Fractions massiques élémentaires mesurées des copolymères

Ces résultats ont aussi permis de constater, en se basant sur les valeurs théoriques (Tableau 3.2) et mesurées (Tableau 3.3), que la valeur du taux de carbone mesurée est située en dessous des valeurs minimales permises par les compositions théoriques. Un tel déficit de masse provient probablement de la contamination de l'échantillon par des sels d'hydrolyse.[7]

Pour pallier ce problème, le rapport azote-carbone sera utilisé comme valeur de référence en espérant que celui-ci sera le moins affecté possible par la présence des sels d'hydrolyse. Il sera alors possible d'estimer les taux d'hydrolyse des deux copolymères. Pour cela, le rapport carbone-azote est calculé pour une hydrolyse nulle et ces valeurs sont comparées aux résultats mesurés ce qui nous permet de trouver le pourcentage d'azote hydrolysé (Tableau 3.4). On obtient ainsi un taux d'hydrolyse des fonctions amides de 65.3% pour le copolymère $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ et de 41.7% pour le $PVOH_{237}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{77}$.

	Hydrolyse nulle			Résultat mesuré		
	N/C	% N restant	% N hydrolysé	N/C	% N restant	% N hydrolysé
$PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$	0,31	100	0	0,107	34,7	65,3
$PVOH_{237}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{77}$	0,127	100	0	0,074	58,3	41,7

Tableau 3.4 Calcul du degré d'hydrolyse des fonctions amides par la valeur de référence du rapport carbone-azote pour une hydrolyse nulle.

3.2.3 Analyse par résonance magnétique nucléaire

3.2.3.1 Analyse RMN H^1 de copolymère

Afin de confirmer les résultats obtenus en analyse élémentaire, une analyse par RMN H^1 du copolymère $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à température ambiante a été réalisée à une concentration de 10 mg/ mL dans de l'eau deutérée (Fig 3.5). Le spectre obtenu a été comparé à ceux obtenus sur des standards de poly(acide acrylique) et de polyacrylamide.

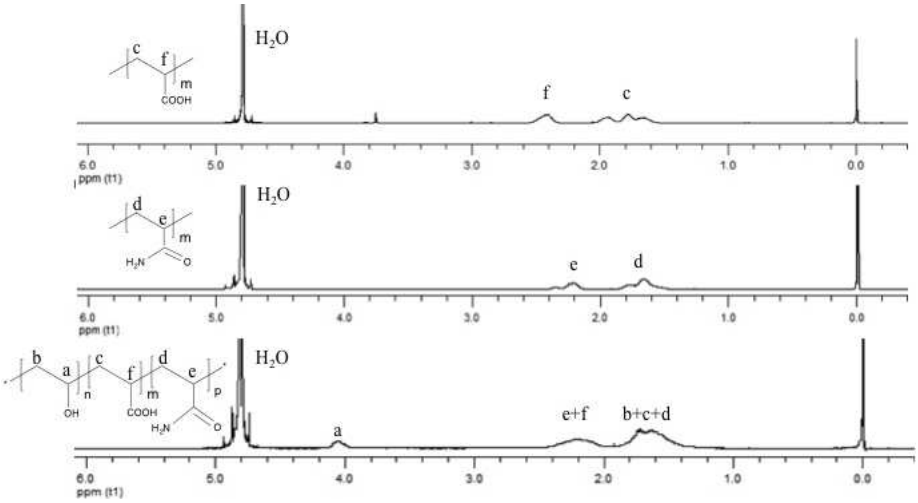

Figure 3.5 Spectre RMN H^1 du $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ du PAA et du PAAm dans D_2O.

Les spectres RMN obtenus montrent différents pics correspondant aux protons des polymères mais aussi aux protons présents dans le solvant.

Les pics entre 4,7 ppm et 5 ppm correspondent aux traces d'eau non deutérée. Les pics situés entre 1,5 ppm et 1,8 ppm correspondent aux protons CH_2 des squelettes carbonés (b, c et d), le large pic à 2,2 ppm correspond quant à lui aux protons situés sur le carbone portant les fonctions amides ou acides carboxyliques du copolymère (e et f). Enfin, le pic situé aux alentours de 4 ppm (a) peut être attribué aux protons des carbones portant les fonctions alcools.

Avec ces analyses, il n'est donc pas possible de différencier les protons jouxtant les amides ou les acides carboxyliques,[8] ce qui empêche de confirmer la présence des fonctions amides et/ou acides dans le polymère étudié.

3.2.3.2 Analyse par corrélation inverse H^1-N^{15} 2D

Deux analyses par résonance magnétique nucléaire par corrélation inverse deux dimensions ont été réalisées sur un échantillon de 15 mg de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$ dissout dans un mélange de solvants composé de 50 µl de D_2O et de 50 µl de DMSO-D_6, ce qui correspond à une concentration en polymère de 25 g/L. Cette technique permet d'observer les protons liés aux atomes d'azote, que ce soit directement ou avec un couplage allant jusque J^4. De ce fait, ceci peut permettre la confirmation de la présence d'atomes d'azote et donc de fonctions amides dans le polymère étudié.

Une première analyse HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) a été réalisée pour tenter de mettre en évidence le couplage direct entre les protons des azotes des fonctions amides et

les atomes d'azote eux-mêmes. Cette analyse a été conduite pendant 2h.

Une deuxième analyse HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) a été réalisée sur le même échantillon afin d'identifier le couplage à distance entre les protons situés sur les carbones du squelette de la chaîne polymérique soutenant les fonctions amides et les atomes d'azote eux-mêmes. Cette analyse a été conduite pendant 48h.

Malheureusement, aucune de ces deux analyses n'a pu mettre en évidence les couplages recherchés. Cela est probablement dû au fait que l'échange de protons des amides et acides carboxyliques avec l'eau deutérée est trop rapide pour une telle analyse, impliquant la formation de pics trop larges pour permettre l'identification des fonctions.

3.2.4 Conclusions de la caractérisation des polymères

Ces analyses ont permis de préciser la composition des copolymères étudiés dans ce chapitre. Ces polymères sont constitués d'un premier bloc composé d'alcool polyvinylique et d'un second bloc statistique composé de poly(acide acrylique) et de polyacrylamide PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm). Les techniques utilisées ont permis de mettre en évidence la composition qualitative des copolymères étudiés, toutefois celles-ci n'ont pas pu donner de façon précise le pourcentage d'hydrolyse des fonctions amides en carboxylates de potassium. Cependant, une estimation des degrés

d'hydrolyse des copolymères $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ et $PVOH_{237}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{77}$ qui sont respectivement de 65,3% et 41,7% a été obtenue et est en accord avec les études réalisées sur l'hydrolyse de polyacrylonitrile en milieu alcalin[5,9-10] au cours desquelles les taux d'hydrolyse atteints n'atteignent pas les 65% dans les conditions les plus vigoureuses.

3.3 Etude du comportement en solution des copolymères à blocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)

Dans cette étude, des solutions aqueuses de copolymères caractérisés dans la section précédente seront analysées par différentes techniques. De plus, différents stimuli seront appliqués afin de déterminer leur influence sur le comportement des copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) en solution.

3.3.1 Influence du pH

Au vu des fonctions acides carboxyliques identifiées dans la section précédente, il est possible de prédire que les copolymères étudiés présenteront un comportement répondant au pH. En effet, ces fonctions vont se protoner en milieu acide et induire l'association des chaînes de polymères, notamment par dimérisation des acides carboxyliques ou encore par la formation de ponts hydrogènes entre les blocs PAA et PAAm[11] (Fig 3.6). De même les blocs PVOH

pourront eux aussi former des liaisons hydrogènes avec eux-mêmes ou encore avec les blocs PAA, rendant le système encore plus complexe. Par contre, aux pH plus élevés, la déprotonation de ces acides va induire la formation d'un bloc polymère chargé et donc à la disparition des interactions non-covalentes présentes à pH acide.

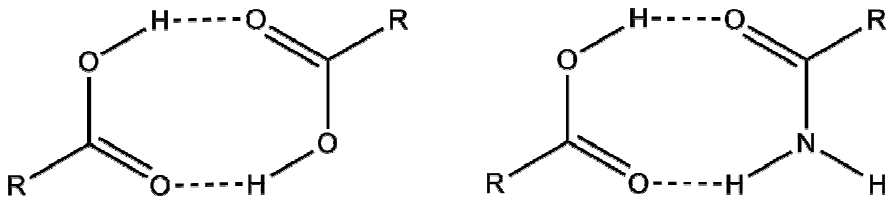

Figure 3.6 Interactions de type ponts hydrogènes des acides protonés.

3.3.1.1 Analyse par DLS

Des solutions aqueuses de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à 1g.L^{-1} ont été préparées à différents pH variant de 1,5 à 11. Ces solutions ont été analysées par DLS à température ambiante et à trois angles différents (45°, 90° et 135°).

Plusieurs informations ont pu être retirées de cette analyse telles que l'intensité diffusée par l'échantillon, le rayon hydrodynamique des objets obtenus, la sphéricité de ces objets ainsi que l'indice de polydispersité de taille des objets présents en solution. Le terme général « objets » sera utilisé dans chacun des chapitres de ce manuscrit et définit des agrégats de chaînes de polymères en solution qui peuvent être des micelles isolées ou des agrégats de micelles mais sont différents d'unimères en solution.

La première information obtenue est donnée par l'évolution de l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction de l'évolution du pH. L'intensité de diffusion d'une particule dépendant de sa masse donc de sa taille, de la concentration de l'échantillon ainsi que de la différence d'indice de réfraction entre le solvant et les micelles, on peut dire que, plus l'objet en solution est de grande taille, plus il diffuse. De ce fait, une faible diffusion indique un nombre très faible voire l'absence d'objets en solution tandis qu'une intensité diffusée élevée révèle la présence d'objets.

La figure 3.7 montre une très nette augmentation de l'intensité diffusée lorsque le pH diminue. Ceci s'explique par le fait qu'en dessous de pH 3, les acides carboxyliques sont protonés ce qui entraîne leur association par la formation de ponts hydrogènes (Fig 3.6). Ces interactions ponts hydrogènes insolubilisent le complexe formé induisant la formation d'objets en solution. Dans ce chapitre, le terme général « insolubilisation » définit à la fois, une insolubilisation des complexes de copolymères lorsque ceux-ci sont formés via ponts hydrogènes mais aussi une réticulation des blocs formant le complexe dans le cas d'interactions électrostatiques.

Au contraire, en milieu basique, l'intensité diffusée est pratiquement nulle, ce qui traduit l'absence d'objets en solution. En effet, les chaînes polymériques étant chargées négativement en raison de la présence d'unités carboxylates, celles-ci se repoussent à cause des interactions électrostatiques entre les charges de même signe.

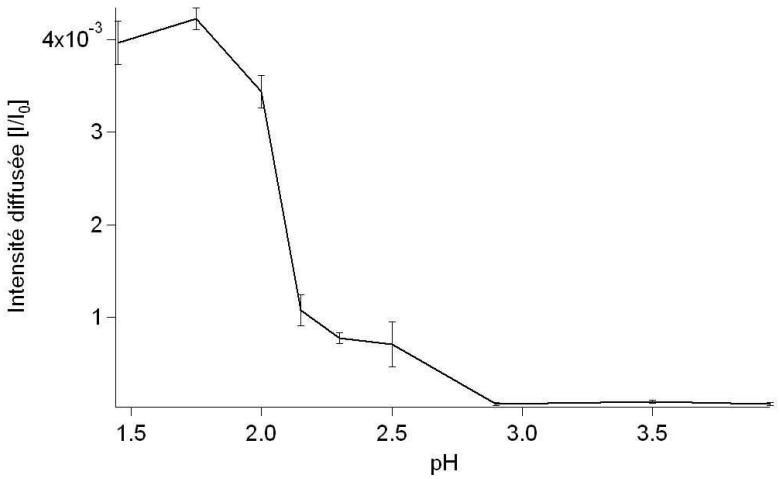

Figure 3.7 Evolution de l'intensité diffusée en fonction du pH pour des solutions aqueuses de $PVOH_{342}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{936}$.

Cependant, aux alentours de pH 3, milieu encore acide, on peut remarquer que l'intensité est aussi quasiment nulle. Le pK_a d'un acide carboxylique se situant aux alentours de 4,75, on pourrait s'attendre à voir cette augmentation d'intensité à un pH proche de cette valeur. En effet, une telle transition a été observée pour un système similaire (PEO-*b*-PMAA) à un pH de 4,25[12]. La micellisation à un pH inférieur à 3 pourrait s'expliquer par le fait que l'on ne se trouve pas en présence d'un bloc polymérique contenant uniquement des acides carboxyliques, mais d'un bloc polymérique statistique comportant des acides carboxyliques et des amides, ce qui influence ses propriétés. En effet, Khutoryanskiy et al. ont montré que la complexation entre le poly(acide acrylique) et le polyacrylamide se produisait à un pH critique se situant aux alentours de 3.[14] Le complexe ponts hydrogène formé deviendrait donc insoluble et induirait la formation de micelles

constituées d'un cœur de complexes PAA/PAAm. Cependant, il a été montré dans la littérature que les amides pouvaient se protoner à un pH de 3.[13] Dans ce cas, celles-ci devraient se solubiliser plus facilement, induisant une diminution de l'intensité, ce qui est contradictoire avec ce qui est observé dans notre cas.

L'analyse DLS a aussi permis d'obtenir une idée de la taille des objets présents en solutions. Les solutions basiques ont fait apparaître des populations dont les rayons hydrodynamiques se situent à environ 4 nm et 50 nm malgré la faible intensité diffusée (Fig 3.8). Il est important de noter que les rayons hydrodynamiques abordés dans ce manuscrit correspondent aux rayons hydrodynamiques apparents qui sont mesurés à un angle et une concentration donnée (les rayons hydrodynamiques absolus étant obtenus par extrapolation des données à angle nul et concentration nulle). De plus, il faut noter que la limite inférieure de taille pouvant être détectée par l'appareil est de l'ordre de 3-4 nm. Dès lors, la population mesurée à environ 4 nm dans la figure 3.8 pourrait correspondre soit à un artefact, soit à des unimères.

La population se situant quant à elle à environ 50 nm est attribuée aux chaînes des copolymères chargées en solution aqueuse. Ces chaînes sont observées dans une conformation étendue étant donné que les unités qui les constituent sont chargées et se repoussent donc mutuellement. Un autre effet, encore mal compris aujourd'hui, peut aussi contribuer à ce signal. Cet effet est l'effet polyélectrolyte qui est dû aux sphères de solvatation d'ions et de contre-ions accompagnant les déplacements de la chaîne polymérique chargée.

Cet ensemble de charges influence la diffusion des particules en solution et donne lieu à un mode rapide, similaire à une chaîne non chargée, et un mode lent de relaxation correspondant à des mouvements collectifs de chaînes et de leurs contre-ions.[13] Dans ce cas, la population à 4 nm correspondrait au mode rapide et celle à 50 nm au mode lent dû à l'effet polyélectrolyte.

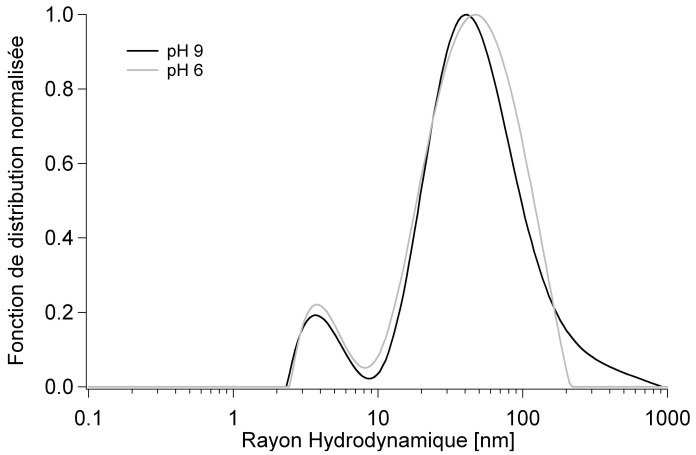

Figure 3.8 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 6 et 9 obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

Les résultats obtenus en DLS pour les solutions acides et plus particulièrement à pH 2 et 2,5 sont regroupés dans le tableau 3.5.

	Rh (nm)	Ip
$PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ pH 2	10 250	0.11
$PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ pH 2,5	7 85	0.95

Tableau 3.5 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets, obtenus par la méthode des cumulants, pour les solutions de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 2 et 2,5

Ces résultats ainsi que les fonctions de distribution obtenues par la méthode CONTIN (Fig 3.9) montrent, à pH 2, une population aux alentours de 250 nm ainsi qu'une autre minoritaire aux alentours de 10 nm. Un tel rayon hydrodynamique pour la deuxième population ne peut pas correspondre à des micelles isolées mais plutôt à des agrégats micellaires certainement provoqués par les interactions ponts hydrogène entre les blocs PAA et PVOH. Afin de confirmer la présence de ces agrégats en solution, de l'imagerie a été effectuée sur la solution de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 2 (Fig 3.10). Cette image a permis de mettre en évidence la présence de micelles, dont le rayon mesuré est de l'ordre de 10 nm ce qui correspond aux rayons hydrodynamiques des petits objets obtenus en DLS, ainsi que de nombreux agrégats correspondant à la population de taille plus élevée. On constate une différence cependant entre les résultats obtenus par imagerie et par diffusion de la lumière. En effet, en TEM, on constate que les plus petits objets sont majoritaires en nombre alors qu'en DLS, ce sont les plus gros objets qui diffusent le plus et donnent la population majoritaire (Fig 3.9). De plus, si le pH diminue encore au-delà de 2, le polymère précipite confirmant que plus le pH est bas et plus il y a tendance à former des agrégats probablement du au fait de la présence de liaisons hydrogènes aussi entre les blocs PVOH formant la chevelure de la micelle ou entre ces derniers et les blocs PAA protonés.

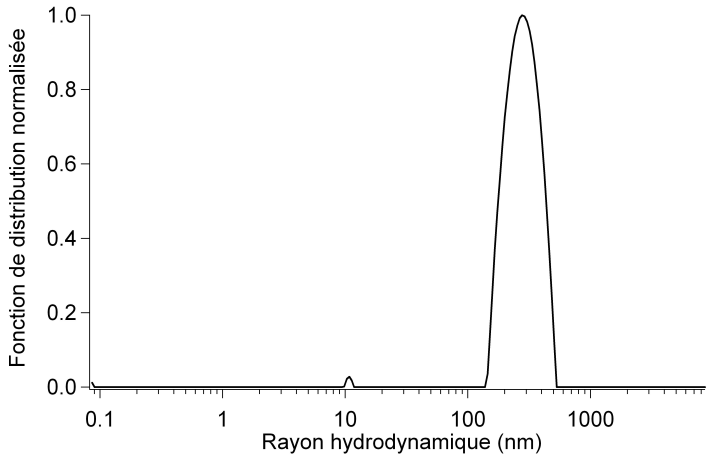

Figure 3.9 Distribution des rayons hydrodynamiques d'une solution de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 2 obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

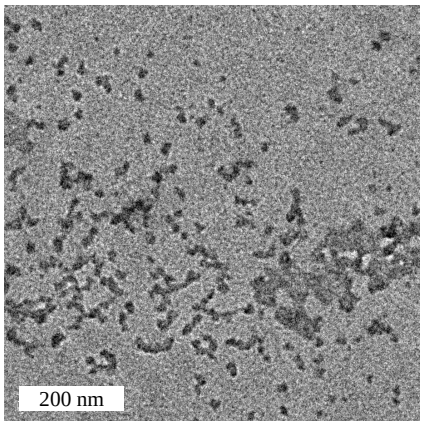

Figure 3.10 Image TEM de micelles formées par le copolymère $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 2

	Rh (nm) DLS	R (nm) TEM
$PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ pH 2	10 250	10

Tableau 3.6 Rayons des micelles formées dans les solutions de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 2 obtenue en TEM et en DLS

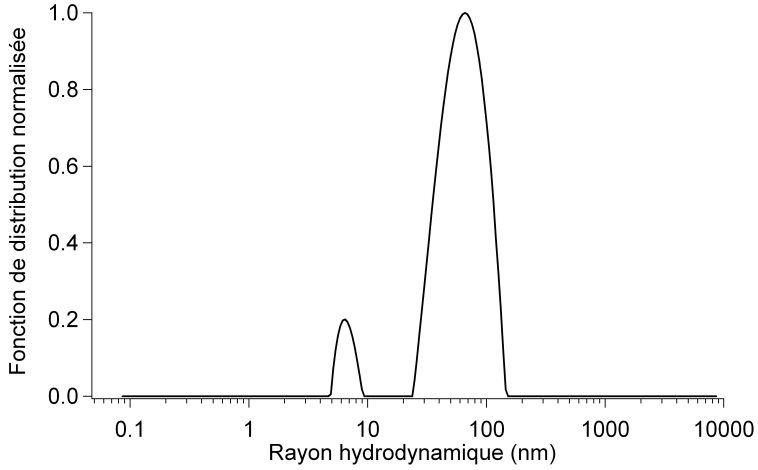

Figure 3.11 Distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{342}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{936}$ à pH 2,5 obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

Les résultats obtenus pour la solution à pH 2,5, montrent également la présence de deux populations en solution (Fig 3.11). La première se situe aux alentours de 7 nm, ce qui correspondrait à des micelles et la seconde vers 85 nm qui correspondrait à des agrégats de micelles. Ces résultats confirment le caractère répondant au pH des copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm).

3.3.1.2 Analyse par fluorescence du pyrène

Afin de confirmer les résultats obtenus grâce à la diffusion dynamique de la lumière, les solutions aqueuses des copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) ont également été étudiées en utilisant la spectroscopie de fluorescence du pyrène. Cette méthode se base sur les variations d'intensité de la fluorescence émise par une molécule excitée en fonction de son environnement. L'allure des spectres

d'émission et d'excitation du pyrène étant fortement influencée par la polarité du milieu, ceci permet son utilisation comme sonde hydrophobe.[16] L'étude de l'hydrophobicité du milieu se base sur l'observation de l'intensité des bandes de fluorescence I et III situées respectivement à 372 nm et 392 nm. Cette technique permet ainsi de mettre en évidence la formation de domaines hydrophobes dans la solution, tels que des structures micellaires.[17] En effet, alors que l'intensité de la première bande est fortement dépendante de l'hydrophobicité du milieu, la troisième quant à elle, y est insensible. C'est pourquoi, le rapport des intensités I_I/I_{III} permet de définir la présence ou non de structures micellaires en solution. En effet, si les molécules de pyrène se trouvent dans un milieu moins polaire, ce rapport va décroître.

Après avoir analysé une solution d'eau pure à pH 6 et une solution de copolymères de concentration 1 $g.L^{-1}$ également à pH 6 par fluorescence du pyrène, les spectres d'émissions de chacun des échantillons ont été obtenus.(Fig 3.12)

En comparant ces deux spectres, on constate que le pic à 372 nm (I_I) a fortement diminué en intensité alors que celui à 392 nm est resté identique. Le rapport I_I/I_{III} décroit donc fortement en présence de polymères en solution. Ce rapport d'intensité passe d'une valeur de 1,29 dans l'eau pure à 0,83 dans la solution de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm). Ceci permet donc de conclure que les molécules de pyrène se retrouvent dans des micro-environnements moins polaires ce qui

pourrait traduire la formation d'objets en solution tels que des micelles ou des agrégats.

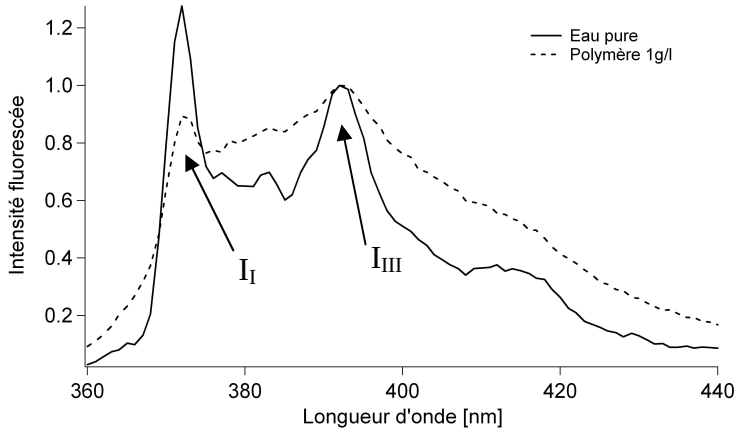

Figure 3.12 Spectres d'émission du pyrène dans l'eau pure et dans une solution à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$

Plusieurs solutions de PVOH$_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$ et d'eau à différents pH ont ensuite analysées. Grâce au graphique de la figure 3.13 qui représente l'évolution du rapport I_I/I_{III} en fonction du pH, on constate que cette évolution de pH n'a aucune influence sur le milieu environnant des molécules de pyrène que ce soit pour l'eau ou pour les solutions de copolymères. Ceci contredit les résultats obtenus précédemment par DLS qui mettaient en évidence la formation d'objets uniquement en milieu acide.

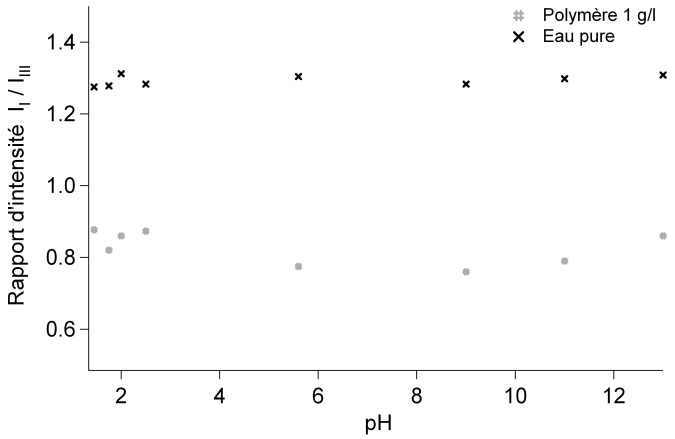

Figure 3.13 Evolution des rapports d'intensité I_I/I_{III} en fonction du pH pour de l'eau et une solution à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$

Afin de prouver que la présence de domaines hydrophobes dans les solutions analysées par fluorescence du pyrène est dûe à un effet du polymère et non à l'introduction d'espèces chargées en solution, différentes quantités d'acétate de sodium (CH_3COONa) équivalentes aux quantités de fonctions acides carboxyliques présentes dans une solution de copolymère ont été introduites dans de l'eau à pH 9 (Fig 3.14).

Les résultats obtenus montrent que l'évolution du rapport d'intensité I_I/I_{III} en fonction du pH, pour la solution de CH_3COONa, reste constante. Ceci prouve donc que c'est effectivement la présence du polymère et non la présence de molécules chargées en solution qui modifie la polarité de l'environnement des molécules de pyrène. De plus, en observant la courbe correspondant à la solution de copolymère, on constate qu'une faible variation de concentration de 0,1 g.L^{-1} fait fortement diminuer le rapport d'intensité.

D'après le graphique 3.13 on remarque que des objets sont formés en milieu acide et en milieu basique ce qui est contradictoire avec les résultats obtenus par analyse DLS. En effet, dans le cas précédent, les objets observés en DLS n'apparaissaient qu'en milieu acide. Une explication possible de ce phénomène serait l'extrême hydrophobicité des molécules de pyrène qui, par leur présence, pourraient induire la formation de micro-domaines hydrophobes par repliement des chaînes de copolymères autour d'elles. Une autre explication possible pourrait être l'interaction des molécules de pyrène avec les fins de chaînes, ce qui créerait également des micro-domaines de moindre polarité.

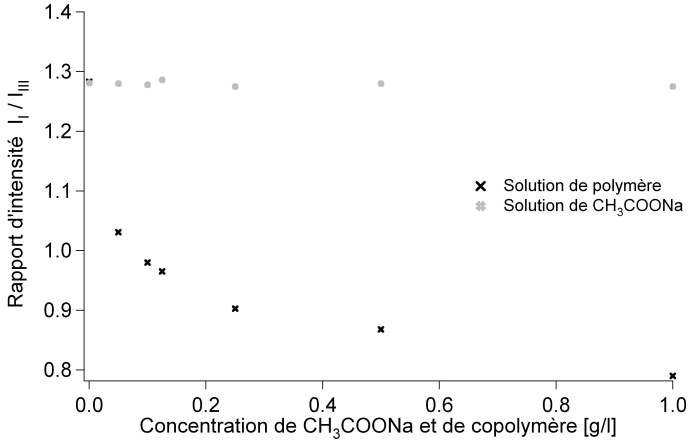

Figure 3.14 Evolution des rapports d'intensité I_I/I_{III} en fonction de la concentration en CH_3COONa ou en copolymères pour une solution de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$ et de CH_3COONa

3.3.1.3 Réversibilité du processus de formation d'objets

Dans le but d'étudier la réversibilité du processus de formation d'objets en milieu acide, une solution de copolymères $PVOH_{342}$-*b*-

(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$ à 1g.L^{-1} et à pH 2 a été analysée au cours d'un cycle de variations de pH. Le pH de la solution a été modifié pour varier successivement de 2 à 10 et inversement. Après chaque variation de pH, la solution est analysée en DLS afin de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon. Le graphique analysant les résultats obtenus est représenté dans la figure 3.15.

D'après ces résultats, on constate que la formation des agrégats observés en milieu acide est réversible. En effet, on remarque que l'intensité augmente en milieu acide et inversement, celle-ci diminue en milieu basique. Cette observation est logique car la protonation et la déprotonation d'acides carboxyliques suivant les conditions de pH est elle-même totalement réversible.

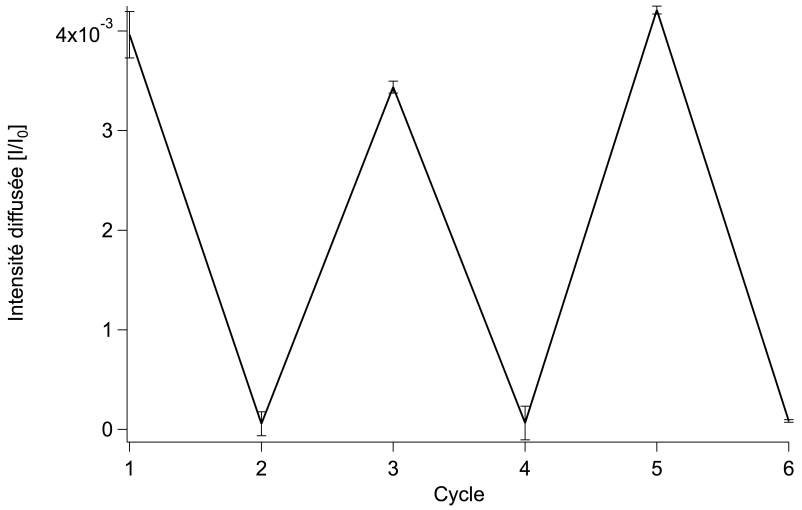

Figure 3.15 Evolution de l'intensité diffusée relative au cours d'une variation cyclique du pH pour une solution de PVOH$_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$ à 1g.L^{-1} et à pH 2

3.3.2 Influence de l'ajout d'ions divalents pour former des complexes métalliques

Un autre paramètre étudié dans cette partie est l'ajout de cations divalents dans les solutions basiques de copolymères $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{936}$. Ces cations vont jouer le rôle d'agent de complexation avec les fonctions carboxylates du polymère afin d'induire la formation de micelles par l'insolubilisation du complexe. Dans cette partie toutes les solutions ont un pH égal à 9.

3.3.2.1 Ajout de Calcium

Dans cette section, l'ajout d'ions calcium dans une solution basique à 1 $g.L^{-1}$ de copolymères a été étudié.

Afin de mettre en évidence la présence d'objets en solution, l'intensité diffusée de l'échantillon a été analysée en DLS en fonction de la quantité de calcium ajoutée dans la solution. L'addition de différentes concentrations d'ions calciums a été effectuée et l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de la concentration en calcium ajouté est représentée à la figure 3.16.

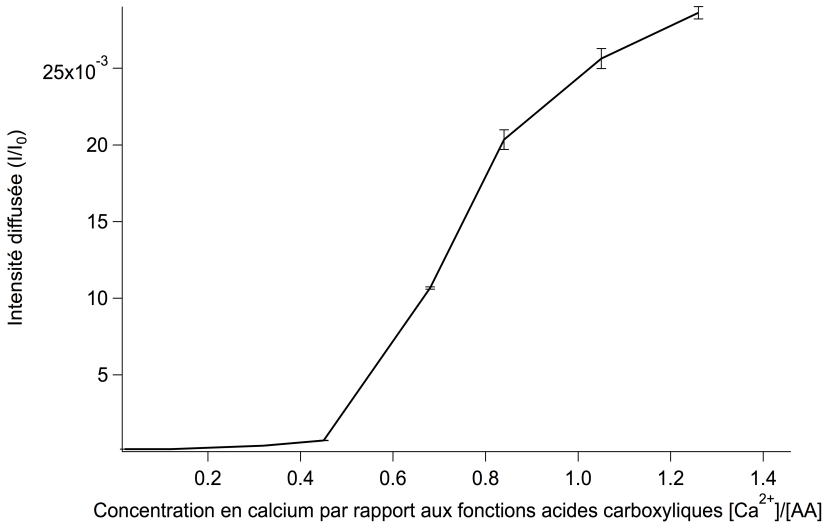

Figure 3.16 Evolution de l'intensité diffusée en fonction de l'augmentation de la concentration en ions calcium

La figure 3.16 montre qu'en augmentant la quantité d'ions calcium ajoutée dans la solution de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$, l'intensité de lumière diffusée augmente elle aussi, ce qui indique la formation d'objets en solution.

Les résultats des mesures DLS (Fig 3.17) indiquent la présence d'une seule population bien définie (Ip= 0,029) aux alentours de 61 nm qui correspond à des micelles formées par un cœur de complexe carboxylates/Ca^{2+} et une couronne de blocs PVOH.

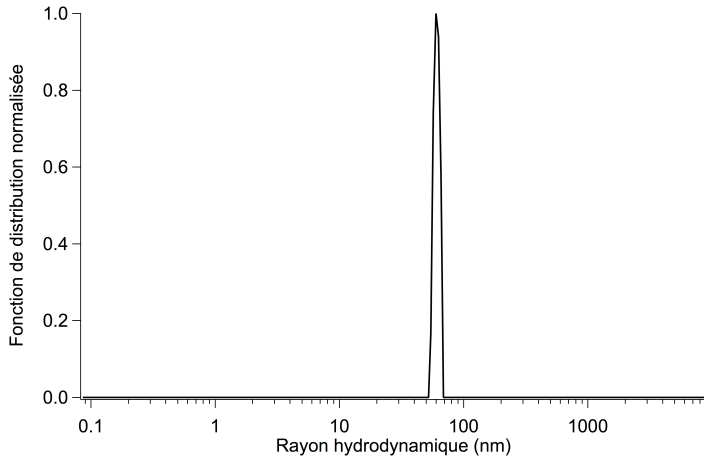

Figure 3.17 Distribution des rayons hydrodynamiques d'une solution de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 9 avec un rapport $[Ca^{2+}]/[AA]$=1,26 obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

Afin de confirmer les résultats obtenus en DLS, de l'imagerie par microscopie électronique à transmission a été effectuée sur la solution de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 9 avec un rapport $[Ca^{2+}]/[AA]$=1,26 (Fig 3.18). Cependant, les images obtenues ne révèlent pas des objets bien définis comme ce qui a pu être observé en DLS. Sur cette image, les micelles formées par la complexation du Ca^{2+} sont polydisperses en taille. Les micelles se sont très certainement agrégées lors de la préparation des échantillons.

Dans le but d'étudier la réversibilité de la complexation carboxylate-calcium, un échantillon de copolymère de concentration 1 $g.L^{-1}$ a été préparé en solution basique de pH 9. Une quantité stœchiométrique d'ions Ca^{2+} par rapport aux fonctions acides carboxyliques contenues dans le polymère a été ajoutée à cet

échantillon ($[Ca^{2+}]/[AA]=1$). Ce dernier a été analysé dans un premier temps tel quel, puis des quantités croissantes d'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) ont été additionnées. L'EDTA a été choisi car celui-ci possède d'excellentes propriétés de complexation des cations divalents. La formation préférentielle des complexes EDTA-Ca^{2+} s'explique par la différence entre les constantes de complexation. Un complexe EDTA-Ca^{2+} possède une constante de formation de 5.10^{10} M^{-2} tandis que celle d'un complexe carboxylate-Ca^{2+} est de 0,5 M^{-2}.[18]

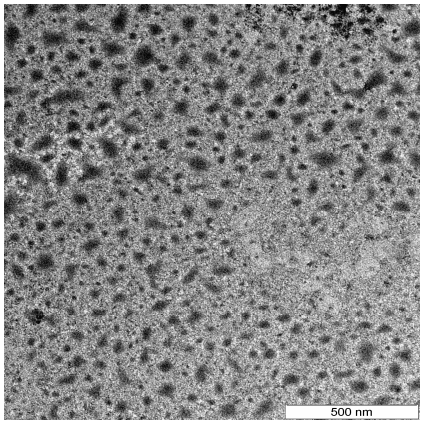

Figure 3.18 Image TEM de micelles formées par le copolymère $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 9 avec un rapport $[Ca^{2+}]/[AA]=1,26$

Une forte diminution de l'intensité diffusée a directement été constatée (Tableau 3.7), ce qui signifie que les molécules d'EDTA ont ôté le calcium des complexes carboxylates/Ca^{2+} et que les micelles se sont, de ce fait, désagrégées pour donner place à des unimères en solution.

	Avant ajout d'EDTA	Après ajout d'EDTA
Intensité diffusée I/I_0	$1,9.10^{-2}$	$1,4.10^{-4}$

Tableau 3.7 Intensité diffusée des solutions de polymères $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 9 en présence de Ca^{2+} avant et après ajout d'EDTA.

La figure 3.19 confirme les modifications qui se sont produites dans la solution. En effet, on constate que pour la solution composée de copolymères et de calcium, une seule population bien définie se situe aux alentours de 78 nm alors qu'après ajout de 1,2 équivalents d'EDTA, un pic très large apparaît. Celui-ci est similaire au signal donné par le copolymère seul à cette valeur de pH et est caractéristique d'une chaîne polyélectrolyte. Cette information couplée à la diminution d'intensité diffusée observée confirme que les micelles se sont désagrégées pour donner une solution d'unimères.

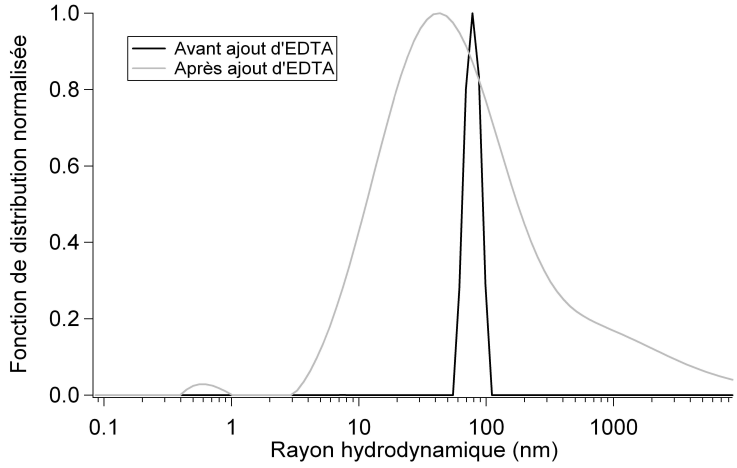

Figure 3.19 Distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 9 en présence d'ions Ca^{2+} avant et après ajout d'EDTA obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

3.3.2.2 Ajout d'ions cuivriques

Après avoir étudié l'influence de l'ajout d'ions calcium dans les solutions de copolymères $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$, il a semblé pertinent de s'intéresser à d'autres ions divalents tels que les ions cuivriques car les complexes avec les carboxylates formés dans

ce cas sont plus forts qu'avec les ions calciums[18]. Des solutions de copolymères ont donc été préparées pour y ajouter différentes quantités d'ions Cu^{2+} de la même manière que précédemment, mais le pH utilisé dans ce cas ci devait être différent de 9. En effet, comme la constante de solubilité du $Cu(OH)_2$ est de $2{,}2.10^{-22}$ M^3, les ions cuivriques précipitent directement sous forme d'hydroxyde de cuivre (II) à pH 9.[19] Il n'est donc pas possible de travailler à des pH très élevés.

Des essais de complexation des ions Cu^{2+} ont alors été réalisés à pH 5. A ce pH, la concentration en ions hydroxydes est de 10^{-9} M et la concentration en ions cuivriques choisie est inférieure à $2{,}2.10^{-4}$ M. Dans ces conditions, les fonctions acides carboxyliques sont déprotonées et il n'y a pas de précipitation d'hydroxyde de cuivre (II), il est donc possible d'envisager un effet visible d'une complexation par les ions carboxylates.

Malheureusement, l'addition de ces ions Cu^{2+} provoque quasi-instantanément la précipitation du copolymère. En effet, des complexes se forment entre les ions cuivriques et les fonctions carboxylates mais aussi avec les fonctions alcools du bloc PVOH entraînant probablement l'insolubilité des complexes formés.[20]

3.3.2.3 Réticulation des fonctions alcools via formation d'esters boroniques

L'objectif de cette étude est la réticulation de la chevelure de PVOH de micelles à cœur de complexe calcium-carboxylate par la

formation d'esters boroniques avec les fonctions alcools. Ces dernières réagissent avec les molécules de borax ($Na_2B_4O_7$) pour former des esters boroniques (Fig 3.20).[21,22] Dans le cas d'un copolymère constitué d'un bloc comprenant des fonctions alcools, l'ajout de borax en solution aqueuse permet la formation de liaisons esters boroniques et la réticulation du bloc en question. (Il en est de même entre un copolymère portant des fonctions acides boroniques et un diol.)

De ce fait, une diminution du rayon hydrodynamique des micelles formées est attendue si la réaction de réticulation d'estérification boronique se déroule de façon intramicellaire.

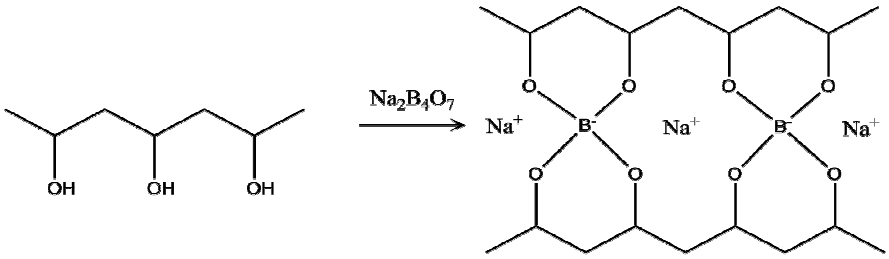

Figure 3.20 Réticulation d'alcool polyvinylique via formation d'esters boroniques

Pour cette expérience, un pH de 11 a été choisi afin d'assurer l'équilibre acide boronique-monoborate de sodium soit dépassé (pKa=9) (Fig 3.21).

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$$

Figure 3.21 Equilibre entre l'acide boronique et le monoborate

Après ajout d'une quantité de borax équivalente à 0,2 fonctions OH du PVOH ([borax]/[OH]=0,2) à une solution de copolymères à pH 11, aucune diminution du rayon hydrodynamique n'a été observée mais au contraire, une augmentation importante de celui-ci (Fig 3.22). De plus l'intensité diffusée a rapidement augmenté. Ce phénomène est très probablement dû à une réticulation inter-micellaire donnant lieu à la formation de particules de microgel voire d'un gel (Fig 3.23).

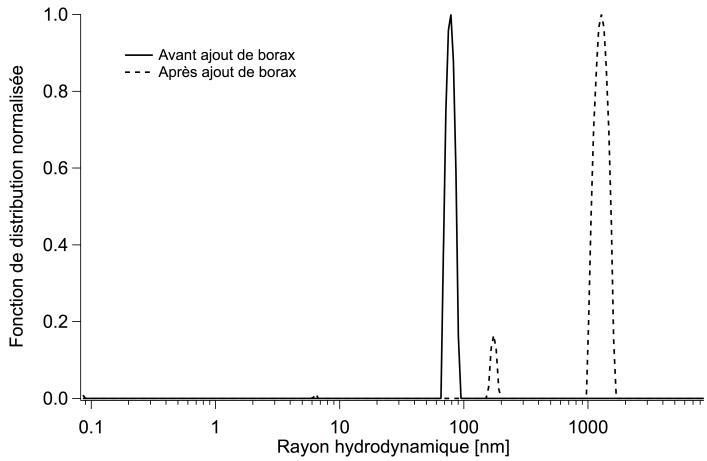

Figure 3.22 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ à pH 11 avant et après ajout de Borax obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

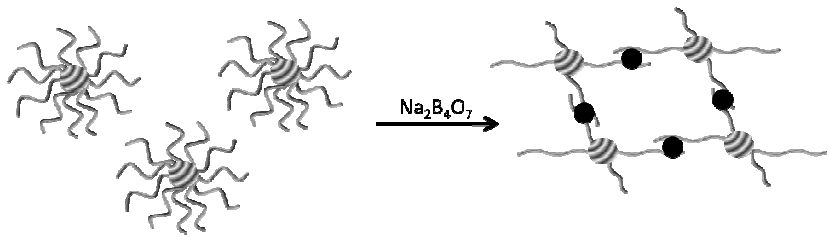

Figure 3.23 Formation d'un gel supra-moléculaire par réticulation intermicellaire de l'alcool polyvinylique via les esters boroniques

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) ont été étudiés. Tout d'abord, ils ont été caractérisés par différentes techniques et plus particulièrement par RMN, analyse élémentaire et spectroscopie infra-rouge. Il a été démontré que les fonctions nitriles du polymère de départ n'avaient pas été totalement hydrolysées en fonctions carboxylates. En effet, après hydrolyse, des fonctions amides sont toujours présentes dans le copolymère. Cette identification des fonctions chimiques présentes dans ce dernier a permis l'interprétation du comportement de celui-ci en milieu aqueux.

Après avoir défini la composition des copolymères, leur comportement a été étudié en solution aqueuse. Une première étude sur l'influence du pH a été effectuée. Celle-ci a permis de constater qu'en milieu acide, et plus précisément à pH inférieur à 3, les fonctions acides carboxyliques étant protonées, peuvent dimériser et également former des ponts hydrogènes avec les fonctions amides, ce qui induit la formation d'agrégats micellaires. Cependant, un pH inférieur à 1,5 mène quant à lui à la formation de gros agrégats qui s'accompagne de la précipitation du polymère.

Lorsque le pH est supérieur à 3, la déprotonation des acides mène à l'apparition de charges négatives sur le deuxième bloc du copolymère. Les interactions électrostatiques entre charges négatives créent alors une répulsion entraînant la disparition des agrégats

micellaires au profit des chaînes libres présentant un effet polyélectrolyte.

Enfin, il a été démontré que ce processus de formation d'objets en milieu acide était réversible. En effet, une augmentation du pH entraîne la solubilisation des agrégats alors qu'une diminution de ce pH conduit à la formation des micelles.

Le deuxième paramètre ayant été étudié est l'ajout de cations divalents en milieu basique. Deux cations ont été ajoutés, les premiers étant les ions calcium et les deuxièmes les ions cuivriques. L'ajout d'ions Ca^{2+} a permis la formation de micelles par la complexation de ces ions avec les fonctions carboxylates du polymère. Les micelles obtenues peuvent être désagrégées suite à l'addition d'un complexant puissant tel que l'EDTA ce qui prouve le caractère réversible de la formation de ces objets. Les résultats obtenus avec les ions cuivriques n'ont, quant à eux, pas été très concluants.

Pour terminer cette étude, du borax a été ajouté au copolymère en solution basique ce qui a conduit à la formation d'esters boroniques qui ont ouvert la voie vers de nouvelles structures supramoléculaires telles des gels micellaires.

Il a donc été montré que le polymère étudié ici est répondant à plusieurs stimuli. Ce type de contrôle est très intéressant dans l'étude de systèmes micellaires utilisables en médecine pour le relargage de médicaments ou de substances actives à des endroits très précis de l'organisme ou le pH est fixe par exemple. De ce fait, le caractère biocompatible du copolymère PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) devrait

être vérifié afin de pouvoir l'utiliser dans une application de ce type. De plus, une étude plus poussée sur le degré d'hydrolyse du copolymère est nécessaire afin de connaître la composition exacte de ce dernier. En effet, un changement dans le degré d'hydrolyse du copolymère pourrait avoir des conséquences sur son comportement en solution aqueuse.

Partie expérimentale

Matériel. L'acide chlorhydrique (HCl, Fischer Scientific), l'hydroxyde de sodium (NaOH, Fischer Scientific), le chlorure de calcium ($CaCl_2$, Janssen), le bromure de cuivre (II) ($CuBr_2$, Fluka, >99%), l'acétone (VWR, Analar Normapur, 100%), le diméthylformamide (DMF, Fischer Scientific, grade HPLC), l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA, Fluka) et le borax ($Na_2B_4O_7.7H_2O$, Riedel-De haên AG Seelze-Hannover) sont utilisés sans purification préalable. Le pH a été vérifié avec du papier pH et un pHmètre Merck®. Les polymères étudiés $PVOH_{342}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{936}$ et $PVOH_{237}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{77}$ ont été synthétisés par le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolecules de l'Université de Liège (CERM)[2,3].

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm). 2 mg de copolymères à bloc PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) sont dissouts par sonication dans 2 mL d'eau milliQ afin d'obtenir une solution de concentration 1 $g.L^{-1}$ en copolymères. Le pH est ensuite ajusté à l'aide d'une solution de HCl 1M et d'une solution de NaOH 1M. Les solutions sont ensuite filtrées sur filtre PET 0,2 µm avant analyse.

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) à cœur de complexes de calcium. Une solution de $CaCl_2$ de concentration 0,551M est préparée par dissolution de 1,53 g de $CaCl_2$ dans 25 mL d'eau milliQ. Le pH est ensuite ajusté à 8,5 à l'aide d'une solution de NaOH 1M. Deux solutions de concentrations 0,0551 M et 0,276 M sont obtenues par dilution de la solution mère de $CaCl_2$ dans des fioles

jaugées de 25 mL. Les solutions de chlorure de calcium sont ensuite filtrées sur filtres PET 0,2 µm avant d'être ajoutées aux solutions de copolymères.

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) à cœur de complexes de cuivre. Une solution de $CuBr_2$ de concentration 0,0179 M est préparée par dissolution de 10,21 g de $CuBr_2$ dans 50 mL d'eau milliQ. Le pH est ensuite ajusté à 5. Deux solutions de concentrations 0,00179 M et 0,0089 M sont obtenues par dilution de la solution mère de $CuBr_2$ dans des fioles jaugées de 50 mL. Les solutions de bromure de cuivre sont ensuite filtrées sur filtres PET 0,2 µm avant d'être ajoutées aux solutions de copolymères.

Complexation des ions Ca^{2+} par l'EDTA. Une solution de 0,229 M est préparée par dissolution de 1,88 g d'EDTA dans 25 mL d'eau milliQ. Cette solution est filtrée et différents volumes entre 15 et 150 µL sont ajoutés à des solutions de copolymères et de chlorure de calcium à pH 9.

Réticulation des micelles par les esters boroniques. Une solution de 0,132 M de borax est préparée par dissolution de 2,54 g de borax dans 50 mL d'eau milliQ. Cette solution est filtrée et différents volumes entre 20 et 250 µL sont ajoutés à des solutions de copolymères et de chlorure de calcium à pH 9.

Méthodes analytiques.

Spectroscopie Infra-Rouge. Les spectres infra-rouge (FT-IR) sont enregistrés sous forme de pastilles de KBr préalablement étuvées sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400S.

Analyse élémentaire. Les analyses élémentaires sont réalisées par la London University College.

Résonance magnétique nucléaire H^1 (RMN). Les spectres RMN H^1 sont enregistrés sur un appareil Bruker Avance II (300 MHz) et les spectres par corrélation inverse H^1-N^{15} 2D, sont mesurés sur un appareil Bruker Avance (500 MHz). Les déplacements chimiques sont reportés en partie par million (δ).

Diffusion dynamique de la lumière. Le rayon hydrodynamique, R_h, des objets formés en solution est mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DLS). La fonction d'autocorrélation expérimentale, *g(t)*, est communément exprimée sous la forme de l'expansion de cumulants :

$$g(t) = \exp\left[-\Gamma_1 t + \left(\frac{\Gamma_2}{2!}\right)t^2 - \left(\frac{\Gamma_3}{3!}\right)t^3 + \ldots\right]$$

où Γ_i est le ième cumulant et $\Gamma_1 = Dq^2$, où *D* est le coefficient de diffusion de translation et *q* est la valeur absolue du vecteur de diffusion. Le coefficient de diffusion est lié au rayon hydrodynamique R_h par l'équation de Stokes-Einstein:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et η est la viscosité du solvant.

Les mesures DLS sont effectuées sur un appareil Malvern CGS-3 équipé d'un laser He/Ne avec une longueur d'onde, λ, de 632,8 nm. La température est fixée à 25°C et les angles de mesure sont de 45°, 90° et 135°. L'indice de polydispersité (Ip) des micelles est estimé

grâce au rapport Γ_2/Γ^2_1 dans lequel Γ_1 et Γ_2 représentent respectivement le premier et le second cumulant.

Les données expérimentales sont aussi analysées par la méthode CONTIN qui est basée sur une transformation de Laplace inverse des données et qui donne accès à un histogramme de distribution de taille pour les solutions de micelles analysées.

Selon les échantillons, les mesures sont conduites sur des durées comprises entre 20 et 30 secondes et répétées au moins trois fois. Toutes les solutions micellaires ont une concentration de 1 $g.L^{-1}$ et sont filtrées sur filtres PET 0,2 µm avant les mesures DLS.

Microscopie électronique à transmission. La microscopie électronique à transmission (TEM) est effectuée sur un microscope Leo 922, fonctionnant à un potentiel d'accélération de 200kV. La méthode de préparation des échantillons à analyser au TEM consiste à déposer une goutte de solution sur une grille recouverte d'un film de carbone pendant quelques minutes. Lorsque la grille est sèche, un contrastage au RuO_4 est effectué pendant 15 minutes en plaçant une goutte de solution de RuO_4, préparée avec 6 mg d'oxyde de ruthénium dans 300 µL d'hypochlorite de sodium, à côté de la grille TEM dans une petite boîte fermée.

Fluorescence du pyrène. Les spectres sont enregistrés sur un appareil UV-Varian Carry Eclipse. Les molécules de pyrène sont excitées à une longueur d'onde de 336 nm et la fluorescence est observée entre 360 et 450 nm. La méthode de préparation des échantillons est la suivante : une solution de concentration $0{,}108.10^{-3}$ M est préparée par

dissolution de pyrène dans l'acétone. 15 µL de cette solution sont introduits dans des flacons laissés ouverts pendant au moins 2h afin de permettre l'évaporation de l'acétone à l'air libre. 2 mL de solution de copolymères de concentrations variables sont ensuite introduits afin d'obtenir une concentration finale en pyrène de $6{,}7.10^{-7}$ M. Les solutions de copolymères sont réalisées dans de l'eau milliQ. Chaque solution est laissée sous agitation durant 24h.

Références bibliographiques

[1] J.-F. Gohy, *Block copolymers in nanoscience*, *Wiley-VCH*, **2007**

[2] A. Debuigne, J. Warnant, R. Jérôme, I. Voets, A. de Keizer, M. A. Cohen Stuart, C. Detrembleur, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 2353-2360

[3] A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jérôme, R. Poli, C. Detrembleur, *Chemisty A European Journal*, **2008**, *14*, 4046-4059

[4] J. Rodríguez-Hernández, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Progress in Polymer Science*, **2005**, *30*, 691-724

[5] O. Sanli, *European Polymer Journal*, **1990**, *26*, 9-13

[6] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies; Tables and Charts*, 3rd ed, *Wiley*, **2006**

[7] J. A. Zurimendi, S. J. Guerrero, *Polymer*, **1984**, *25*, 1314–1316

[8] M. Chandra, *Introduction to polymer science and chemistry : A problem solving approach*, *CRC Press*, **2006**

[9] H. Kheradmand, J. François, V. Plazanet, *Polymer*, **1988**, *29*, 860-870

[10] N. D. Truong, J. C. Galin, J. François, Q. T. Pham, *Polymer*, **1986**, *27*, 459-466

[11] B. H. Meier, F. Graf, R. R. Ernst, *Journa of Chemical Physics*, **1982**, *76*, 767

[12] S. Holappa, *Ph.D. thesis*, **2005**

[13]: Y. Fang, P.-P. Pang, Z.-Y. Lai, *Chemical Letters*, **2011**, *40*, 1074-1076

[14] : V. V. Khutoryanskiy, G. A. Mun, Z. S. Nurkeeva, A. V. Dubolazov, *Polymer International*, **2004**, *53*, 1382-1387

[15] H. Morawetz, *ACS Symposium Series, American Chemical Society*, **2006**, *Vol. 937*, Chapter 1, pp 1-18, *doi :10.1021/bk-2006-0937.ch001*

[16] O. Anthony, R. Zana, *Macromolecules,* **1994**, *27*; 3885-3891

[17] C. Zhao, M. Winnik, G. Riess, M. Croucher, *Langmuir,* **1990**, *6*, 514-516

[18] J. W. Bunting, K. M. Thong, *Canadian Journal of Chemistry*, **1970**, *48*, 1654

[19] J.A. Dean, *Lange's handbook of chemistry, 15th ed.*, McGraw-Hill Inc, **1999**

[20] A. V. Volkov, I. V. Karachevtsev, M. A. Moskvina, A. V. Rebrov, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev, *Journal of inorganic and Organometallic Polymers,* **1995,** *5*, 296

[21] A. E. Ivanov, H. Larsson, I. Y. Galaev, B. Mattiasson, *Polymer*, **2004**, *45*, 2495-2505

[22] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Chemical Communications*, **2009**, 2106-2108

Chapitre 4

AUTO-ASSEMBLAGE DE TERPOLYMERES TRISEQUENCES PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP

Résumé

Dans ce chapitre, l'auto-assemblage de terpolymères triséquencés poly(alcool vinylique)-bloc-poly(acide acrylique)-stat-poly(acrylamide)-bloc-poly(4-vinylpyridine) (PVOH-b-(PAA-stat-PAAm)-b-P4VP) sera étudié. Ces polymères pouvant interagir via différentes interactions non covalentes (liaisons électrostatiques, ponts hydrogènes), leur comportement en solution donnera naissance à différents types de micelles. De plus, les blocs constitutifs du terpolymère pouvant répondre à différents stimuli tels que le pH, la force ionique ou encore l'ajout d'espèces chimiques, il sera possible d'induire la micellisation du PVOH-b-(PAA-stat-PAAm)-b-P4VP, ou de modifier les micelles préalablement formées par l'application de l'un ou l'autre de ces stimuli.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus par Elio Poggi qui a travaillé sur ce sujet lors de son mémoire.

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, le comportement en solution de terpolymères triséquencés de type poly(alcool vinylique)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide)-*bloc*-poly(4vinylpyridine) (PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP) sera étudié. Le comportement attendu sera assez complexe en raison de la présence possible d'un grand nombre d'interactions telles que des effets hydrophobes, des ponts hydrogènes entre certains blocs ou encore des interactions électrostatiques. De plus, ces interactions pourront être modifiées en faisant varier différents paramètres tels que le pH, la force ionique ou encore l'ajout d'autres espèces chimiques. Ceci ouvre la voie à un système stimuli répondant particulièrement riche et complexe.

Les polymères étudiés ont été synthétisés par le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) de l'Université de Liège.[1] Ceux-ci sont préparés en deux étapes. Des polymères précurseurs poly(acétate de vinyle)-*bloc*-polyacrylonitrile-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PVAc-*b*-PAN-*b*-P4VP) sont d'abord synthétisés par une combinaison de CMRP (Cobalt Mediated Radical Polymerisation) et de NMP (Nitroxide Mediated Polymerisation) (Fig 4.1) puis ces derniers sont hydrolysés pour obtenir les terpolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP (Fig 4.2).

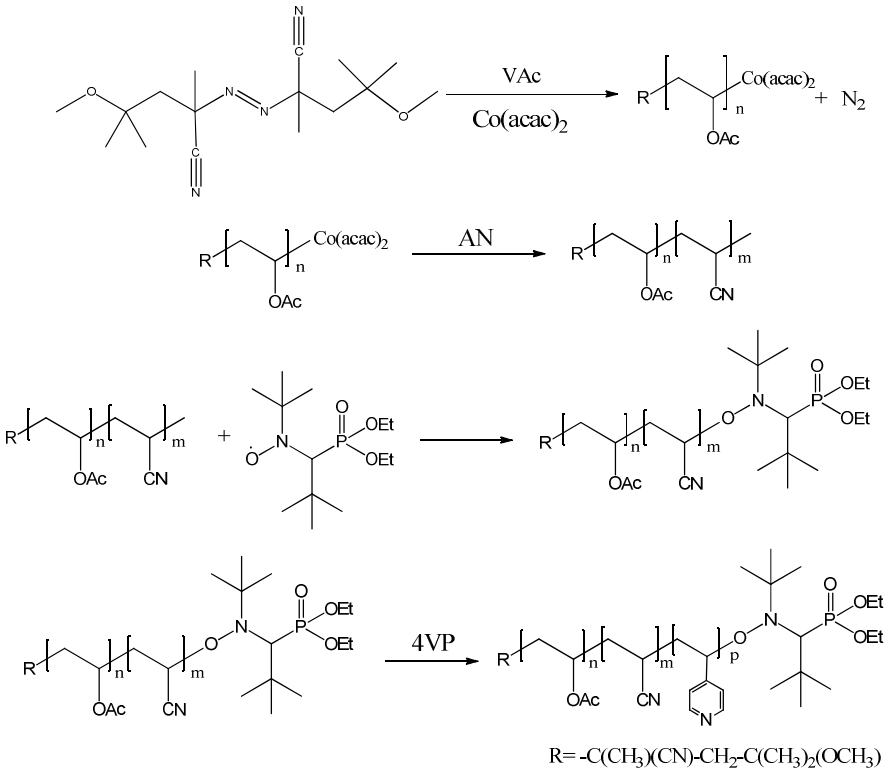

Figure 4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée CMRP et NMP du terpolymère $PVAc_n$-*b*-PAN_m-*b*-$P4VP_p$

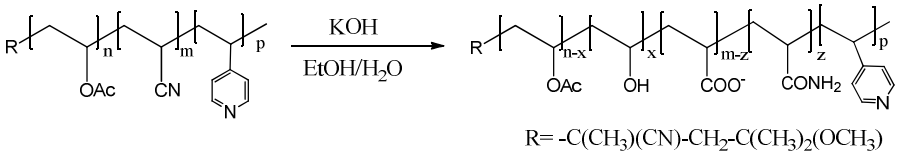

Figure 4.2 Hydrolyse en milieu alcalin des terpolymères $PVAc_n$-*b*-PAN_m-*b*-$P4VP_p$ précurseurs

Avant d'étudier le comportement en solution des copolymères utilisés, il nous a semblé intéressant, voire nécessaire, de s'assurer de leur composition. Pour cela, différentes techniques seront utilisées,

entre autres, l'analyse spectroscopique infra-rouge (FT-IR) ou encore l'analyse élémentaire.

Une fois cette étape effectuée, le comportement en solution aqueuse des copolymères en présence de divers stimuli sera étudié. Au vu de la structure des polymères, on peut s'attendre à obtenir des objets en solution en fonction des interactions apparaissant lors de l'application des différents stimuli. Ces interactions seront toutefois dépendantes des groupes fonctionnels présents sur le polymère.

Pour étudier et interpréter le comportement des polymères en solution, la principale méthode d'analyse utilisée sera la DLS et les résultats obtenus seront confirmés par différentes méthodes, en particulier par l'imagerie par analyse TEM ou encore la spectroscopie de fluorescence du pyrène.

4.2 Caractérisation des copolymères

Les polymères étudiés étant synthétisés par hydrolyse en milieu alcalin des copolymères précurseurs poly(acétate de vinyle)-*bloc*-polyacrylonitrile-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PVAc-*b*-PAN-*b*-P4VP), (Fig 4.2) il est important de connaître la composition exacte des copolymères obtenus sachant que cette hydrolyse peut n'être que partielle dans les conditions utilisées.[1] En effet, les interactions recherchées dans le but d'obtenir différents objets en solution aqueuse varieront en fonction des unités chimiques présentes dans les polymères étudiés. C'est pourquoi les analyses effectuées permettront de déterminer les degrés d'hydrolyse des blocs PVAc et PAN. Trois

terpolymères triblocs ont été étudiés dans ce chapitre, le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$, le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ (les nombres en indice indiquent le degré de polymérisation moyen des blocs respectifs).

4.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

La première analyse effectuée pour connaître de manière précise la composition chimique des copolymères étudiés est la spectroscopie infrarouge. Cette dernière permet de mettre en évidence la présence d'éventuelles fonctions amides, nitriles ou acétates résultantes de l'hydrolyse incomplète des terpolymères précurseurs.

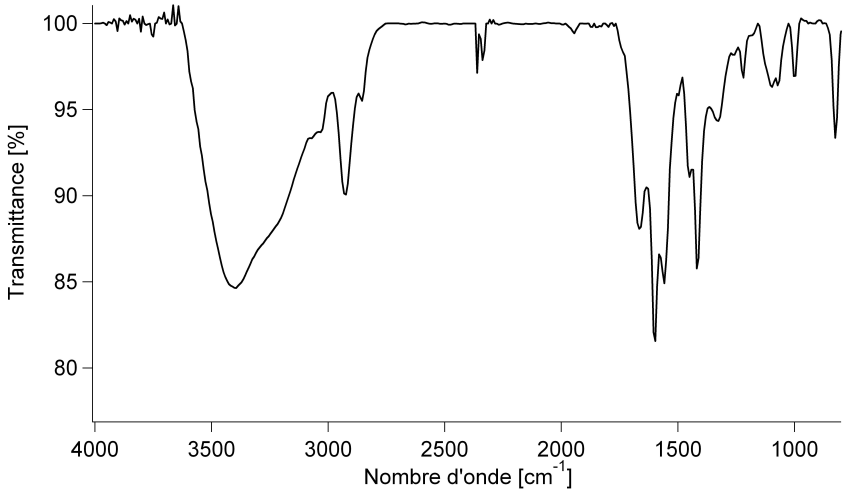

Figure 4.3 Spectre FT-IR du $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$

La figure 4.3 représente le spectre FT-IR du terpolymère $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$. Les résultats obtenus

pour les deux autres triblocs étant similaires, leurs spectres ne sont pas représentés ici. Sur ce spectre, on remarque la présence des bandes vibrationnelles caractéristiques de plusieurs groupes chimiques tels que les unités pyridines présentes dans le P4VP, les fonctions alcools du PVOH et les fonctions carboxylates de potassium du PAA (Tableau 4.1). On constate aussi l'absence du pic étroit et intense proche de 2240 cm^{-1}caractéristique des fonctions nitriles du PAN confirmant l'hydrolyse de ces fonctions au minimum en fonctions amides. En revanche, la présence d'un pic à 1666 cm^{-1} correspondant au stretching des fonctions amides du PAAm,[2] prouve que ces dernières n'ont pas été totalement hydrolysées. Enfin, le pic se situant vers 1740 cm^{-1} et correspondant à d'éventuelles fonctions acétates n'apparait pas sur le spectre. Ceci permet donc de confirmer l'absence de ces fonctions et donc l'hydrolyse des fonctions acétates en fonctions alcools.

Position du pic (cm^{-1})	Attribution
3373	Stretching OH et NH_2
2941	Stretching asymétrique CH_2
1668	Stretching C=O de CO-NH_2
1597	Vibration pyridine
1568	Stretching asymétrique C=O de CO-O^- K^+
1452	Vibration pyridine et stretching symétrique C=O de CO-O^- K^+
1413	Vibration pyridine et stretching C-NH_2
1328	Stretching C-O^- K^+
1097	Stretching C-OH
858	Stretching C-CO

Tableau 4.1 Analyse spectrométrique infrarouge des terpolymères $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$

Ces observations permettent de donner une composition qualitative des polymères étudiés, qui sont donc des poly(alcool

vinylique)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide)-*bloc*-poly(4vinylpyridine). Cependant, cette technique ne permet pas d'estimer le degré d'hydrolyse du bloc PAN. C'est pourquoi, une autre technique est utilisée pour connaître la composition chimique des terpolymères.

4.2.2 Analyse élémentaire

L'analyse par spectroscopie infrarouge ayant confirmé la présence de fonctions amides et carboxylates dans les terpolymères étudiés, il est important de pouvoir estimer le degré d'hydrolyse du bloc PAN en PAA. Pour cela, une analyse élémentaire de deux des trois triblocs à disposition a été effectuée. La quantité du troisième terpolymère n'étant pas suffisante, l'analyse élémentaire de celui-ci n'a pas été réalisée, cependant, on peut supposer que le pourcentage d'hydrolyse de ce dernier doit être comparable aux deux autres car seule la longueur du bloc P4VP varie.

Préalablement, les pourcentages massiques théoriques des différents éléments ont été calculés dans le cas d'une hydrolyse soit totale, soit nulle des fonctions amides en carboxylates de potassium. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.2.

Les résultats expérimentaux obtenus par analyse élémentaire sont quant à eux reportés dans le tableau 4.3 et on remarque que pour le tribloc $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ le pourcentage d'azote est compris dans l'intervalle de valeurs induisant la possibilité d'une hydrolyse partielle des fonctions amides. Cependant, pour le

terpolymère $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$, le pourcentage massique obtenu expérimentalement n'est pas compris dans l'intervalle de valeurs théoriques ce qui peut s'expliquer par la contamination de l'échantillon par des sels d'hydrolyse.[3] C'est pourquoi, de la même manière que pour le copolymère PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) décrit au chapitre précédent, la valeur de référence utilisée sera le rapport azote/carbone en espérant que cette valeur sera moins affectée par la présence de ces sels. De cette manière, le taux d'hydrolyse des deux terpolymères analysés sera estimé. Le rapport N/C est calculé cette fois ci pour une hydrolyse nulle et une hydrolyse totale et ces valeurs sont comparées aux résultats expérimentaux, ce qui nous permet de trouver le pourcentage d'azote hydrolysé (tableau 4.4). Les taux d'hydrolyse des fonctions amides en fonctions carboxylates de chacun des deux polymères correspondent donc à 71,5% pour le terpolymère $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et à 75,6% pour le tribloc $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$.

4.2.3 Conclusion de la caractérisation des polymères

Les deux analyses effectuées ont donc permis de connaître, dans un premier temps, la composition chimique des copolymères étudiés grâce à la spectroscopie infrarouge et l'analyse élémentaire a permis, quant à elle, d'estimer de manière semi-quantitative le degré d'hydrolyse du bloc PAN. Celui-ci n'a donc pas été totalement

hydrolysé en fonctions carboxylates. En effet, des fonctions amides restent présentes dans chacun des deux copolymères analysés et le taux d'hydrolyse de ces fonctions amides en unités carboxylates est de l'ordre de 70% pour les deux polymères $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ analysés. On peut donc penser que le taux d'hydrolyse du troisième terpolymère $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$ serait du même ordre de grandeur.

Copolymère	C (%w)	H (%w)	N (%w)	O (%w)	K (%w)
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	64,2-69,7	6,3-7,3	7,6-11,3	13,9-11,6	7,9-0
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	69,1-73,1	6,5-7,1	9,4-12,0	9,6-7,8	5,4-0

Tableau 4.2 Fractions massiques théoriques élémentaires des copolymères $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ pour une hydrolyse totale (première valeur) et nulle (seconde valeur)

Copolymère	C (%w)	H (%w)	N (%w)
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	61,65	7,74	8,78
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	50,88	8,06	6,67

Tableau 4.3 Fractions massiques élémentaires mesurées des copolymères $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$

	Hydrolyse nulle			Hydrolyse totale			Résultat mesuré		
	N/C	% N dans PAAm	% N hydrolysé	N/C	% N restant dans PAAm	% N hydrolysé	N/C	% N restant dans PAAm	% N hydrolysé
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	0,163	4,4	0	0,119	0	4,4	0,131	3,2	71,5
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	0,164	2,8	0	0,136	0	2,8	0,143	2,1	75,6

Tableau 4.4 Calcul du degré d'hydrolyse des fonctions amides par la valeur de référence du rapport carbone-azote pour une hydrolyse nulle pour les copolymères $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$

4.3 Etude du comportement en solution des copolymères à blocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP

Après avoir confirmé la composition chimique des terpolymères étudiés, le comportement en solution aqueuse de ces derniers sera abordé. Celui-ci sera caractérisé par différentes techniques et l'influence de différents stimuli tels que le pH ou l'ajout de composés chimiques sera mise en évidence.

4.3.1 Influence du pH dans les solutions aqueuses

Les terpolymères triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP contenant les blocs PAA-*stat*-PAAm et P4VP, on peut prédire qu'ils seront sensibles à une variation de pH.

En effet, la poly(4-vinylpyridine) est une polybase faible, qui, lorsqu'elle est déprotonée, c'est-à-dire en milieu basique, est hydrophobe et par conséquent insoluble dans l'eau. En revanche, sous sa forme acide, le bloc P4VP devient hydrophile en raison de la présence de charges positives le long de la chaîne. La transition entre la forme protonée et la forme déprotonée se produit en moyenne autour de pH 5, c'est-à-dire une valeur proche du pKa de la fonction pyridinium.[4]

Le poly(acide acrylique), quant à lui, est comme son nom l'indique, un polyacide faible avec un pKa apparent proche de 5.[5] De

ce fait, en milieu acide, les fonctions acides carboxyliques étant protonées, ces dernières peuvent dimériser en formant des ponts hydrogènes les unes avec les autres, rendant le complexe formé insoluble.[6] De plus, la présence des fonctions amides réparties de façon aléatoire dans le bloc PAA-*stat*-PAAm peut également donner lieu à la formation de ponts hydrogènes avec le PAA. Au contraire, en milieu basique, le PAA est chargé négativement ce qui le rend soluble dans l'eau.

Enfin, le troisième bloc PVOH est quant à lui soluble dans l'eau et son comportement n'est pas affecté par le pH de la solution. Néanmoins, par la présence des fonctions alcools, ce bloc peut éventuellement former des ponts hydrogènes avec lui-même ou encore avec le PAA protoné ou avec la P4VP.[6,7]

Ces caractéristiques propres à chacun des blocs du terpolymère PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP laissent présager un comportement particulier du tribloc impliquant potentiellement la formation de structures micellaires tant en milieu acide que basique et dont la structure du cœur variera en fonction du milieu dans lequel sont formés ces objets (Fig 4.4). En effet, en milieu acide, les micelles seraient constituées d'un cœur de PAA, voire de PVOH liés par ponts hydrogènes. Par contre, en milieu alcalin, le cœur des micelles serait composé de blocs P4VP.

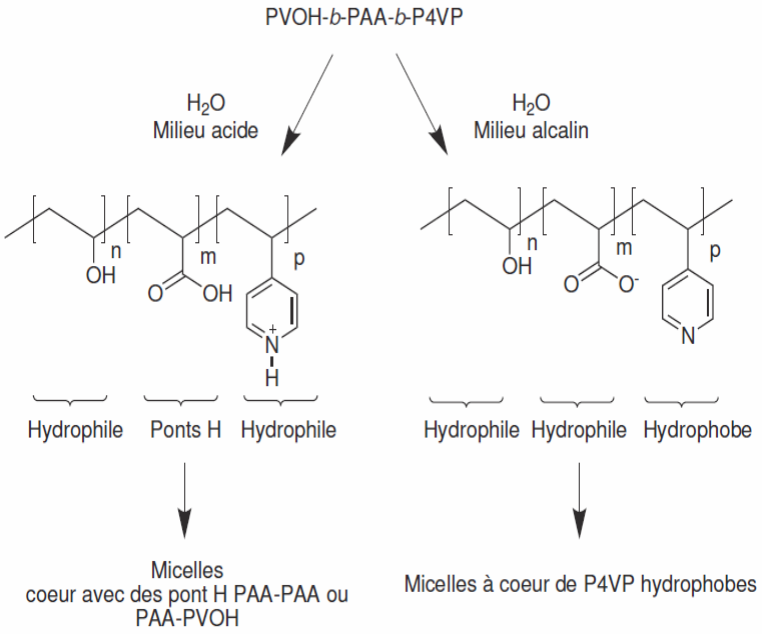

Figure 4.4 Comportement potentiel des triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en solution aqueuse en fonction du pH

4.3.1.1 Analyse par DLS

Afin de vérifier ces hypothèses et mettre en évidence la formation de micelles, des solutions de terpolymères triblocs à 1 $g.L^{-1}$ dans de l'eau à différents pH, compris entre 2 et 11, ont été préparées et analysées par DLS. La figure 4.5 présente l'intensité diffusée par les solutions contenant les triblocs à différents pH. Dans les trois cas, l'intensité diffusée par les solutions est très faible à des pH inférieurs à 5. Pas ou très peu d'objets sont donc formés dans ces conditions de pH. En revanche, pour des pH supérieurs ou égaux à 6, l'intensité diffusée est nettement plus importante, traduisant la présence d'objets denses ayant un indice de réfraction suffisamment différent du solvant. Ces

objets pourraient vraisemblablement être des micelles. Enfin, un pic d'intensité diffusée est observé entre pH 5 et 6 révélant la formation d'objets différents de ceux obtenus à des pH plus élevés.

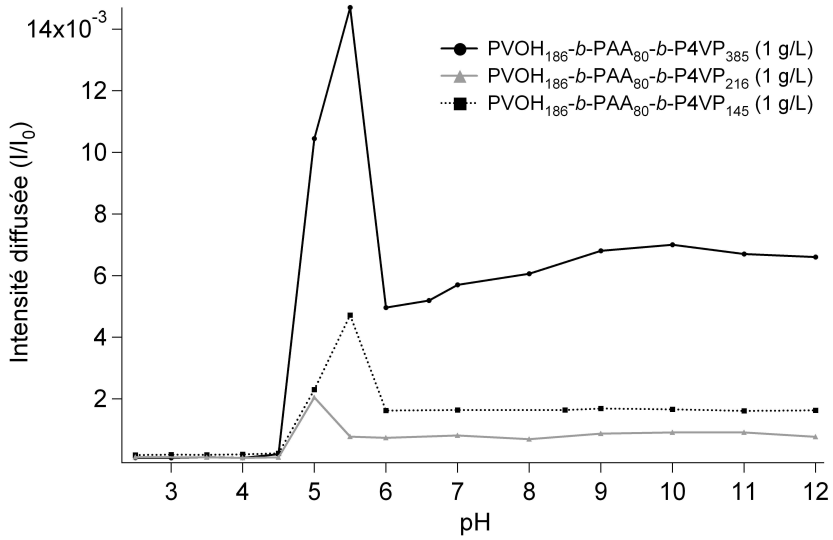

Figure 4.5 Evolution de l'intensité diffusée en fonction du pH pour les trois triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP étudiés

Après avoir observé l'intensité diffusée pour chacune des solutions de triblocs, il semble intéressant de s'intéresser aux trois situations particulières mises en évidence.

4.3.1.1.1 Comportement en solutions de pH inférieurs à 5

Dans des solutions de pH inférieurs à 5, une faible intensité diffusée par les objets en solution a été constatée. Dès lors, des solutions de tribloc à des pH de 2, 3 et 5 ont été préparées avec une concentration de 1 $g.L^{-1}$ en PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP. Les résultats obtenus étant similaires pour les trois pH, nous n'aborderons

ici, de manière plus approfondie, que la solution préparée à pH 3. Cette solution a été analysée par DLS à 25°C et à trois angles différents (45, 90 et 135°). La figure 4.6 représente les fonctions de distribution des rayons hydrodynamiques obtenue par la méthode CONTIN. On constate que, pour les trois triblocs, deux populations sont observées. La première aux environs de 5 nm et l'autre très large aux alentours de 100 nm. Les résultats étant quasiment identiques pour les trois triblocs, il est donc possible de conclure que la taille du bloc P4VP n'a pas d'influence sur les populations observées.

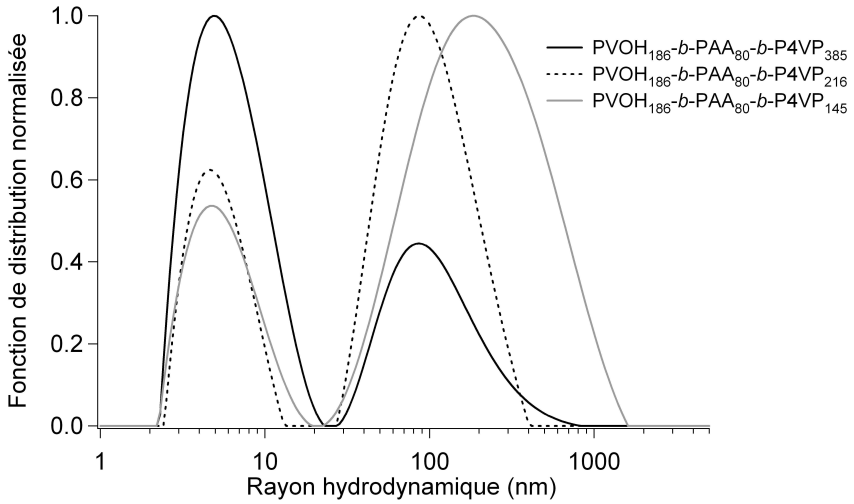

Figure 4.6 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en milieu acide à pH 3 obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

La population se situant à 5 nm correspond vraisemblablement à des unimères en solution. En effet, ce rayon est proche du rayon de giration des chaînes de polymères qui diffusent aussi un peu de

lumière et peuvent donc être observées en DLS même si elles ne sont pas agrégées.

La deuxième population, quant à elle, a un rayon hydrodynamique beaucoup plus important, proche de 100 nm. Ceci pourrait suggérer la présence de micelles en solution mais au vu de l'indice de polydispersité (Ip~0,5) obtenu pour la solution, il parait plus probable que ce pic soit dû à l'effet polyélectrolyte qui se produit uniquement en présence de chaînes chargées en solution. En effet, à pH 3, les blocs P4VP sont protonés et se trouvent donc chargés en solution ce qui expliquerait l'observation d'un effet polyélectrolyte à ce pH.

Ces résultats prouvent donc que même à des pH très faibles, les terpolymères triblocs restent sous formes d'unimères et ce malgré la présence des blocs PAA pouvant former des ponts hydrogènes entre eux ou avec le PVOH. Ceci peut s'expliquer par la faible longueur du bloc (PAA-*stat*-PAAm) (80 unités) par rapport à ceux de PVOH (186 unités) et P4VP (145, 216 ou 385 unités) ou encore par la protonation des fonctions amides à un pH inférieur à 3 rendant le bloc statistique PAA-*stat*-PAAm encore plus hydrophile.[8]

4.3.1.1.2 Comportement en milieu basique (pH>6)

L'intensité diffusée de ces solutions étant relativement importante, ceci indique la présence d'objets en solution. Afin d'obtenir la forme et la taille de ces objets des solutions de polymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP à 1 $g.L^{-1}$ ont été préparées à des

pH supérieurs à 6, et dans cette partie nous nous intéresserons plus particulièrement à la solution de pH 9.

La figure 4.7 représentant les distributions de rayons hydrodynamiques obtenues par analyse CONTIN des données de DLS montre la présence d'une seule population relativement bien définie aux alentours de 50 nm et ce quelque soit le tribloc (Tableau 4.5). La taille de ces objets en solution indique qu'il s'agit très certainement de micelles en solution constituées d'un cœur de P4VP déprotoné et d'une couronne de blocs PVOH et PAA-stat-PAAm chargés. Cependant, lors de certaines mesures, un deuxième pic nettement moins intense apparaît entre 5 et 10 nm pouvant correspondre à des unimères en solution.

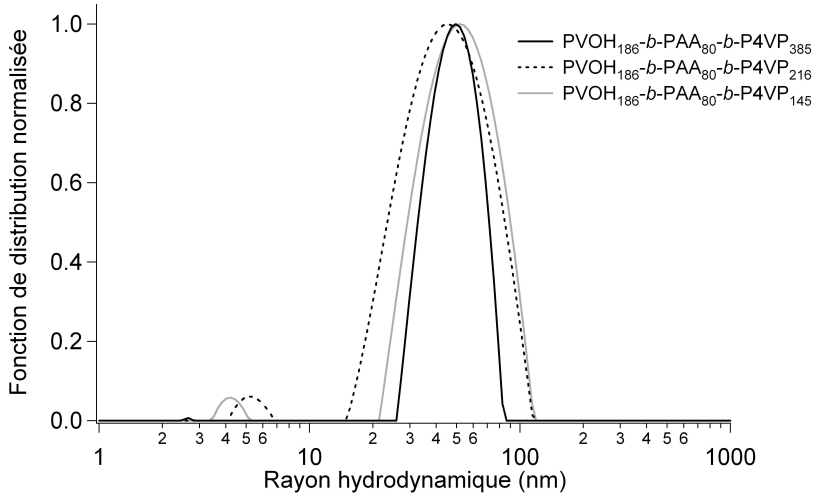

Figure 4.7 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en milieu basique à pH 9 obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

Copolymères	Rh (nm)	Ip
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$	48	0,25
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	51	0,21
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	50	0,12

Tableau 4.5 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus pour les solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP à pH 9 par la méthode des cumulants

Les mesures DLS ont été effectuées à trois angles (45, 90 et 135°) ce qui permet de vérifier la sphéricité des objets. En effet, si les tailles des populations en solution sont similaires aux trois angles, cela veut dire qu'il n'y a pas de dépendance angulaire pour le coefficient de diffusion des objets et il est donc possible de conclure quant au fait que les objets présents en solution sont sphériques. Dans le cas présenté ici, les résultats sont identiques ce qui suggère que les micelles obtenues sont sphériques.

Afin de confirmer la présence de ces micelles, de l'imagerie par cryo-TEM a été effectuée sur les solutions des trois triblocs étudiés à pH 9 (Fig 4.8). Cette analyse a permis de mettre en évidence la présence de micelles, dont les rayons des cœurs micellaires sont de 9 nm pour le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$, de 7 nm pour le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$, et de 10 nm pour le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ (Tableau 4.6). On constate une nette différence entre les résultats obtenus en cryo-TEM et en DLS mais cette différence de taille est due au fait que seul le cœur de la micelle est visible en cryo-TEM. De plus, on constate que la taille des objets est assez polydisperse, ce qui est cohérent avec les indices de polydispersité relativement élevés obtenus par DLS.

Copolymères	Rh (nm) DLS	R (nm) cryo-TEM
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$	48	9 ± 2
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	51	$6{,}8 \pm 0.8$
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	50	$9{,}5 \pm 3$

Tableau 4.6 Rayons des micelles formées dans les solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) -*b*-P4VP à pH 9 obtenus en cryo-TEM et en DLS

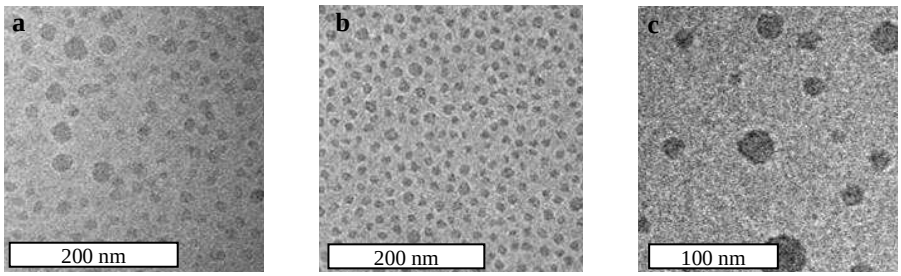

Figure 4.8 Images cryo-TEM de micelles formées par les copolymères a) $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$ b) $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et c) $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 9

Les résultats obtenus prouvent bien la présence de micelles en solution basique et plus précisément à un pH supérieur à 6. Ces micelles sont très certainement composées d'un cœur de P4VP (hydrophobe car non protoné) entouré d'une chevelure de PAA (chargée négativement dans ces conditions) et de PVOH (Fig 4.9).

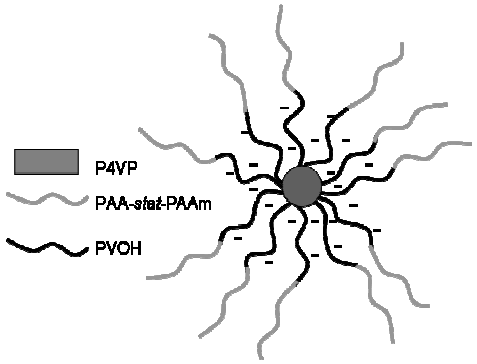

Figure 4.9 Structure des micelles formées à pH>6

4.3.1.1.3 Comportement en solutions dont le pH est compris entre 4,5 et 6

Pour les solutions dont le pH est compris entre 4,5 et 6, on a pu constater que l'intensité diffusée par les objets en solution était nettement supérieure à celle des objets présents dans des solutions de pH supérieur à 6. Afin d'étudier le comportement des polymères dans cette étroite fenêtre de pH, une solution à 1 $g.L^{-1}$ en terpolymère $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$ a été préparée à un pH de 5,5. Dans cette gamme de pH, la situation est plus complexe. En effet, outre le bloc P4VP qui commence à être déprotoné devenant ainsi insoluble, les fonctions carboxylates deviennent quant à elles chargées. Ceci peut alors induire des interactions électrostatiques entre le bloc PAA chargé négativement et le bloc P4VP encore partiellement chargé positivement.[9,10] De plus, la formation de ponts hydrogènes entre le P4VP déprotoné et le PAA encore protoné peut aussi être envisagée.[11,12]Il est donc difficile, dans cette situation, de déterminer avec certitude la nature des objets formés.

Les solutions préparées ont été analysées en DLS à trois angles différents et les mesures sont similaires pour ces trois angles, indiquant une sphéricité des objets formés. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.7 et les fonctions de distribution sont représentées dans la figure 4.10.

Copolymères	Rh (nm)	Ip
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$	26	0,08
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	31	0,14
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	34	0,05

Tableau 4.7 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus pour les solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP à pH 5,5 par la méthode des cumulants

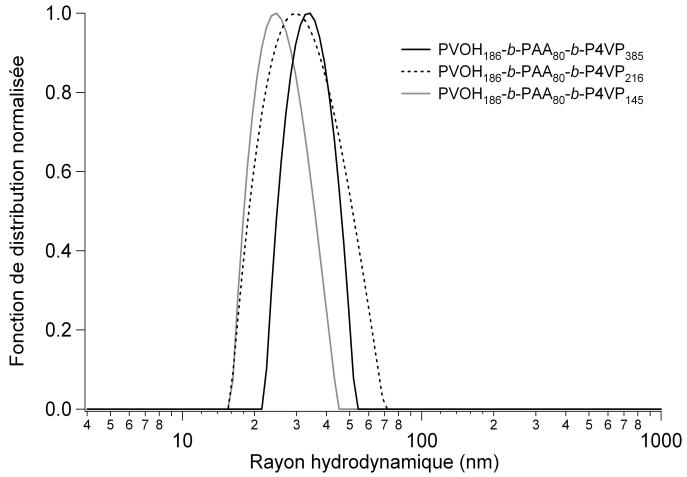

Figure 4.10 Distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en solution à pH 5,5 obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

D'après ces données, on constate que la taille des objets obtenus en solution peut correspondre à des micelles. On remarque également que les rayons des micelles augmentent avec la longueur du bloc P4VP ce qui suggère que ce dernier dicte le comportement auto-associatif du copolymère et joue donc le rôle de bloc insoluble constituant le cœur de la micelle. Il est en effet bien connu que les dimensions du cœur micellaire et donc de la micelle dépendent fortement de la longueur du bloc insoluble.[13] De plus, d'après les indices de polydispersité relativement faibles pour chacune des solutions, on peut avancer que les micelles obtenues sont bien

définies. Cependant, contrairement aux objets obtenus à un pH supérieur à 6, ceux-ci ne sont pas stables dans le temps. En effet, après quelques jours, le polymère tribloc commence à précipiter ce qui ne se produit pas aux autres pH.

Les résultats étant similaires aux trois angles, il est possible de dire que les micelles obtenues sont sphériques.

Afin de confirmer la présence de micelles sphériques en solution, de l'imagerie a été effectuée sur les échantillons. Les images obtenues par analyse cryo-TEM sont représentées dans la figure 4.11.

Grâce à ces images, on constate la présence d'objets sphériques de tailles bien définies. Les rayons des cœurs des micelles obtenues sont de l'ordre de 13 nm pour le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$ et de 19 nm pour le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ (Tableau 4.8). On remarque donc bien que dans une solution à un pH de 5,5, les rayons des cœurs des micelles sont plus grands que pour une solution de pH supérieur à 6. De plus les rayons observés sont différents en cryo-TEM et en DLS car en DLS le rayon prend en compte, non seulement le cœur mais aussi la chevelure alors qu'en imagerie par cryo-TEM, il n'y a que le cœur de la micelle qui est observé (Tableau 4.8).

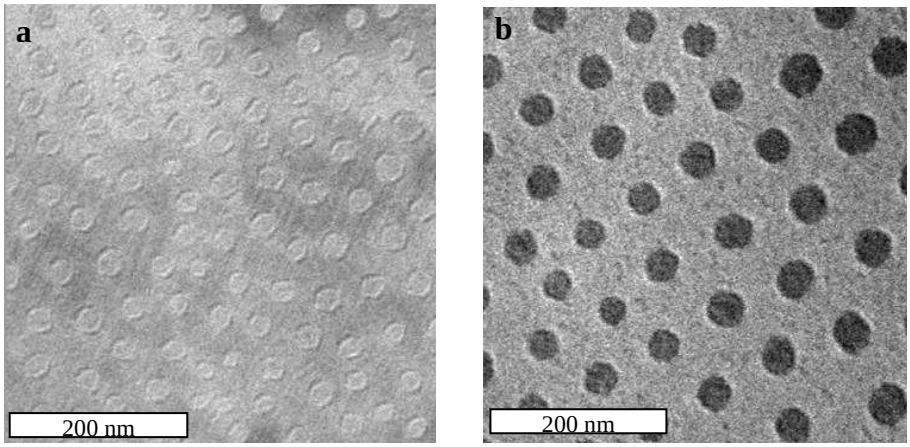

Figure 4.11 Images cryo-TEM de micelles formées par les copolymères $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$ a) et $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ b) à pH 5,5 (le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ n'est pas représenté car l'image est de mauvaise qualité)

Copolymères	Rh (nm) DLS	R (nm) cryo-TEM
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*sta*t-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$	26	$12,5 \pm 1$
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*sta*t-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	34	$19 \pm 2,4$

Tableau 4.8 Rayons des micelles formées dans les solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP à pH 9 obtenus en cryo-TEM et en DLS

Dans la gamme de pH comprise entre 4,5 et 6, les tailles des cœurs de micelles obtenues sont supérieures à celles des micelles formées à un pH supérieur à 6. De cette manière, il est donc possible de suggérer une structure de micelle constituée d'un cœur de P4VP déprotoné et d'une partie du PAA complexé au P4VP encore protoné et d'une couronne composée majoritairement de PVOH (Fig 4.12). De plus, la moins bonne stabilité des micelles peut aussi être expliquée par la plus petite taille de la couronne constituée essentiellement de PVOH, ce qui diminuerait leur stabilisation colloïdale en raison de la

diminution importante de sa composante électrostatique et donc pourrait expliquer la précipitation de ces micelles au cours du temps.

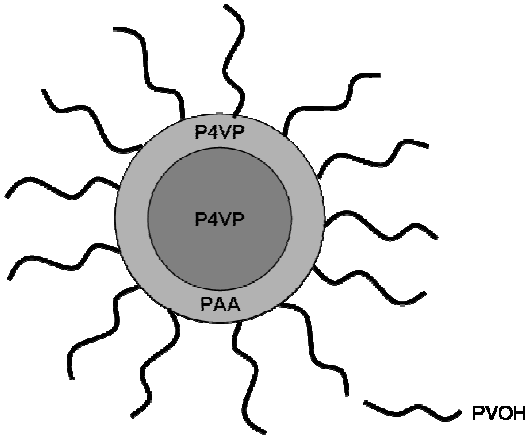

Figure 4.12 Structure des micelles formées dans une gamme de pH comprise entre 4,5 et 6

4.3.1.2 Analyse par fluorescence du pyrène

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par DLS, des analyses par une autre méthode analytique ont été effectuées sur les solutions de triblocs. Ces derniers ont été étudiés par spectroscopie de fluorescence du pyrène.

Les spectres d'émission et d'excitation du pyrène des solutions à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 et 10 ainsi que ceux d'une solution d'eau pure sont représentés dans la figure 4.13.

Sur les spectres d'émission, une modification importante du rapport des intensités des bandes I_I et I_{III} (I_I à 372 nm et I_{III} à 392 nm) s'effectue entre l'eau pure et les solutions contenant le tribloc. En effet, ce rapport, proche de 1,9 dans le cas de l'eau pure, diminue aux

alentours de 1 dans le cas des solutions de polymères. Cependant ce rapport d'intensité est similaire entre les solution de $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 et à pH 10. De plus, le rapport I_I/I_{III} à pH 3 est légèrement plus faible qu'à pH 10 (respectivement 0,95 et 1,17), ce qui signifierait qu'il y a formation de microdomaines apolaires aussi bien à pH 3 qu'à pH 10. Néanmoins, la valeur du rapport I_I/I_{III} à pH 10 est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des micelles contenant un cœur de P4VP en solution aqueuse (~1,2).[9]

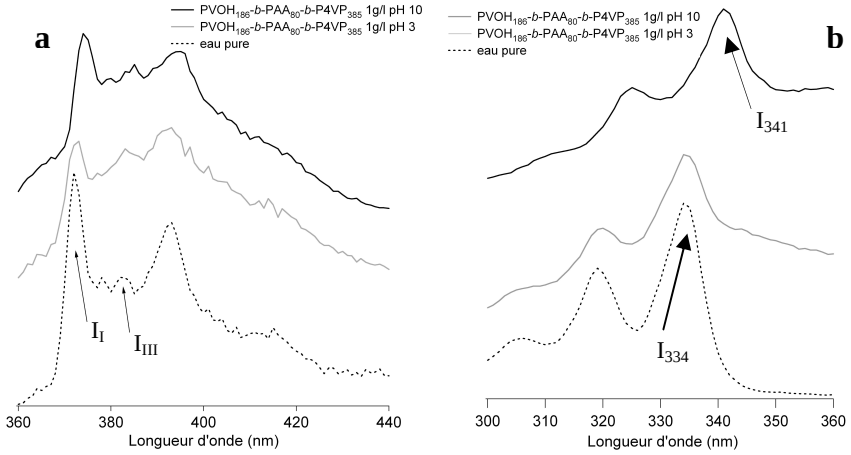

Figure 4.13 Spectres d'émission a) et d'excitation b) du pyrène dans l'eau pure et dans des solutions à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 et 10.

Sur les spectres d'excitation, quant à eux, on constate un décalage de la bande la plus intense qui passe de 334 nm dans le cas de l'eau pure et de la solution de tribloc $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3, à 341 nm pour le tribloc à pH 10. Ce décalage peut être utilisé pour mettre en évidence une modification de

la polarité du milieu.[14,15,16] De ce fait, les résultats obtenus ici sont cohérents avec ceux obtenus par la DLS. En effet, ces résultats montrent qu'à pH 3 il n'y a pas de changement par rapport à l'eau pure alors qu'à pH 10 il y a formation de micelles et donc de domaines hydrophobes. Les résultats obtenus au moyen des spectres d'émission et d'excitation du pyrène sont contradictoires, cependant, les données relevées en émission semblent moins fiables. En effet, on remarque un élargissement des pics d'émission du pyrène en présence du terpolymère ce qui rend la distinction entre les bandes plus complexe et explique sans doute en partie les valeurs obtenues en milieu acide. C'est pourquoi, pour la suite, la mise en évidence des domaines hydrophobes par l'utilisation des spectres d'excitation du pyrène sera privilégiée.

La figure 4.14 représente l'évolution du rapport entre l'intensité à 334 nm et celle a 341 nm (I_{341}/I_{334}) en fonction du pH pour des solutions contenant les trois terpolymères triblocs étudiés dans ce chapitre. D'après ces résultats, on observe qu'en dessous de pH 4,5-5, le rapport I_{341}/I_{334} est d'environ 0,7 alors qu'à des pH supérieurs à 6, celui-ci varie entre 1,4 et 1,65 selon le tribloc. Comme en DLS, une transition assez marquée est donc observée entre pH 4,5-5 et 6. De plus, il est intéressant de remarquer que les mesures dans la zone de transition ne figurent pas sur le graphique car celles-ci n'étaient pas concluantes en raison de la précipitation instantanée des terpolymères triblocs en présence des molécules de pyrène dans cette zone de pH.

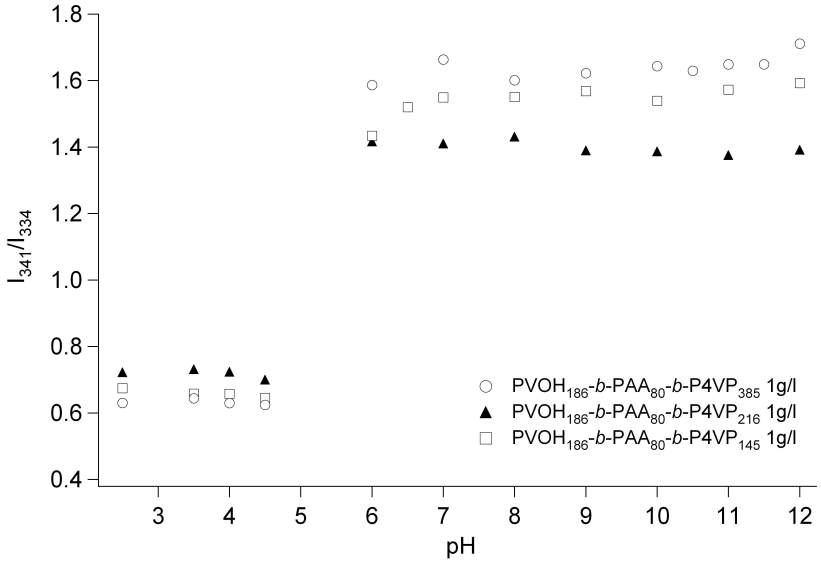

Figure 4.14 Evolution du rapport d'intensité I_{341}/I_{334} en fonction du pH des solutions à 1 g.L^{-1} en PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP

Pour terminer, une dernière manipulation a été effectuée afin de déterminer la concentration d'agrégation critique (CAC) des terpolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP. Pour cela, des solutions à pH 3 contenant des concentrations variables en terpolymères ont été préparées. Le pH de ces solutions a ensuite été porté à 10 afin d'induire la formation de micelles puis ces solutions ont été analysées par fluorescence du pyrène. En effet, quand la concentration en copolymères est inférieure à la CAC, les molécules de pyrène sont dans un environnement proche de l'eau pure car il n'y a pas encore de micelles en solution. Par contre, lorsque la CAC est atteinte, les micelles commencent à se former et des domaines hydrophobes apparaissent ce qui provoque une augmentation du rapport I_{341}/I_{334} du fait de la migration des molécules de pyrène dans le

cœur des micelles. Lorsque le nombre de micelles formées est suffisant pour accommoder l'entièreté des molécules de pyrène, ce rapport se stabilise, il est alors possible de déterminer la CAC du copolymère en regardant l'évolution du rapport I_{341}/I_{334} en fonction de la concentration en copolymère. La figure 4.15 et le tableau 4.9 représentent les résultats obtenus pour les trois triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP étudiés. La figure 4.15 montre une nette augmentation du rapport I_{341}/I_{334} lorsque la CAC est dépassée. Cette dernière est assez faible dans les trois cas et dépend de la longueur du bloc hydrophobe dans ce milieu, la P4VP. Plus la longueur du bloc hydrophobe P4VP est grande, plus la CAC est basse, en accord avec les résultats observés dans la littérature.[4]

Copolymères	CAC ($g.L^{-1}$)	CAC (mol/L^{-1})
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$	0,008	$2,5\times10^{-7}$
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	0,005	$1,3\times10^{-7}$
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	0,004	$7,0\times10^{-8}$

Tableau 4.9 CAC des triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP dans des solutions à pH 9 déterminées par fluorescence du pyrène

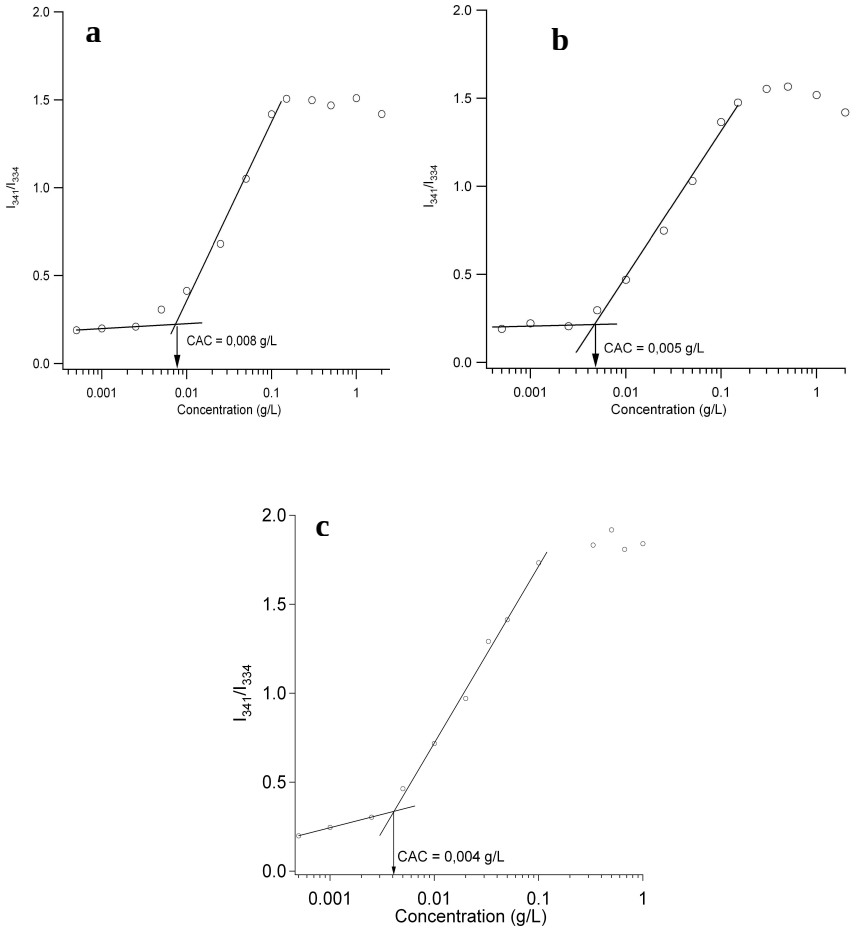

Figure 4.15 Evolution du rapport d'intesité I_{341}/I_{334} en fonction de la concentration en triblocs a) $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$, b) $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et c) $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ en solution à pH 9

4.3.1.3 Réversibilité du processus de formation d'objets en fonction du pH

Afin de mettre en évidence la réversibilité du processus de formation des micelles en milieu basique, des solutions à 1 $g.L^{-1}$ en terpolymères triblocs ont été soumises à des variations cycliques du

pH et analysées par DLS. Le pH de la solution a été modifié pour varier sucessivement de 3 à 10 et inversement. Après chaque variation de pH, l'intensité diffusée par l'échantillon est mesurée par DLS. La figure 4.16 montre les résultats obtenus lors de cette analyse. D'après ces derniers, on constate que le processus est réversible. En effet, on remarque que l'intensité augmente en milieu basique et inversement, celle-ci diminue en milieu acide, ce qui suggère une désagrégation lorsque les micelles formées en milieu basique sont soumises à un milieu acide.

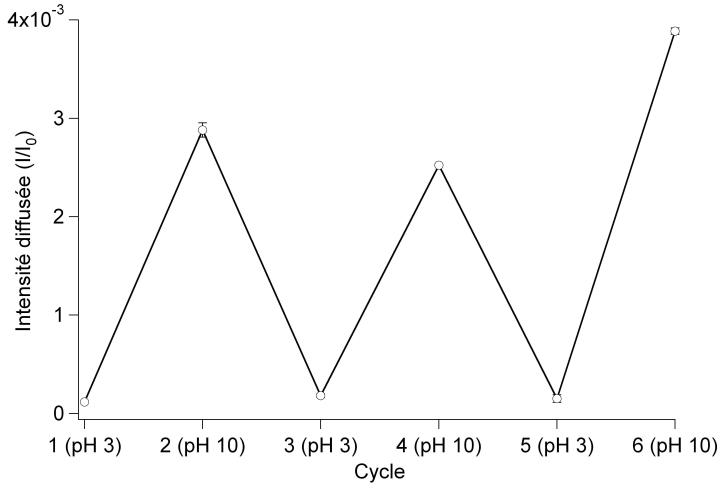

Figure 4.16 Evolution de l'intensité diffusée relative au cours d'une variation cyclique de pH pour une solution de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à 1g.L^{-1}de pH 3 à 10

4.3.1.4 Influence du mode de préparation des échantillons

Le mode de préparation des échantillons peut jouer un rôle non négligeable dans la formation des micelles ou sur la taille de celles-ci.[17] Or jusqu'à présent, les solutions de triblocs ont été préparées de la même manière, c'est à dire en dissolvant les copolymères PVOH-*b*-

(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP dans de l'eau milli-Q à un pH proche de 6 avant d'ajuster le pH de la solution avec une solution d'HCl 1M ou de NaOH 1M (méthode 1). C'est pourquoi, il semble intéressant de procéder autrement afin de discuter de l'influence de la méthode de préparation des solutions sur la formation ou la taille des micelles. La seconde méthode utilisée consiste à dissoudre les triblocs étudiés dans une solution à pH 3 et à ajuster ensuite le pH de la solution (méthode 2). De cette manière, le copolymère est directement dissout dans un solvant non ou peu sélectif et la variation de pH imposée induit la formation des micelles en rendant le solvant sélectif pour l'un ou l'autre des blocs du terpolymère. Ce qui n'est pas le cas pour la première méthode.

Les fonctions de distribution des solutions préparées par chacune des deux méthodes obtenues par analyse DLS sont représentées dans la figure 4.17. Les rayons hydrodynamiques obtenus par la méthode des Cumulants sont quant à eux reportés dans le tableau 4.10.

Copolymères	Rh (nm) (1)	Ip (1)	Rh (nm) (2)	Ip (2)
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$	48	0,25	23	0,18
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	51	0,21	34	0,09
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	50	0,12	40	0,07

Tableau 4.10 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus par la méthode des Cumulants pour les solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP à pH 9 préparées de deux façons différentes : (1) dissolution dans de l'eau milli-Q puis ajustement à pH 9, (2) dissolution dans de l'eau à pH 3 puis ajustement à pH 9

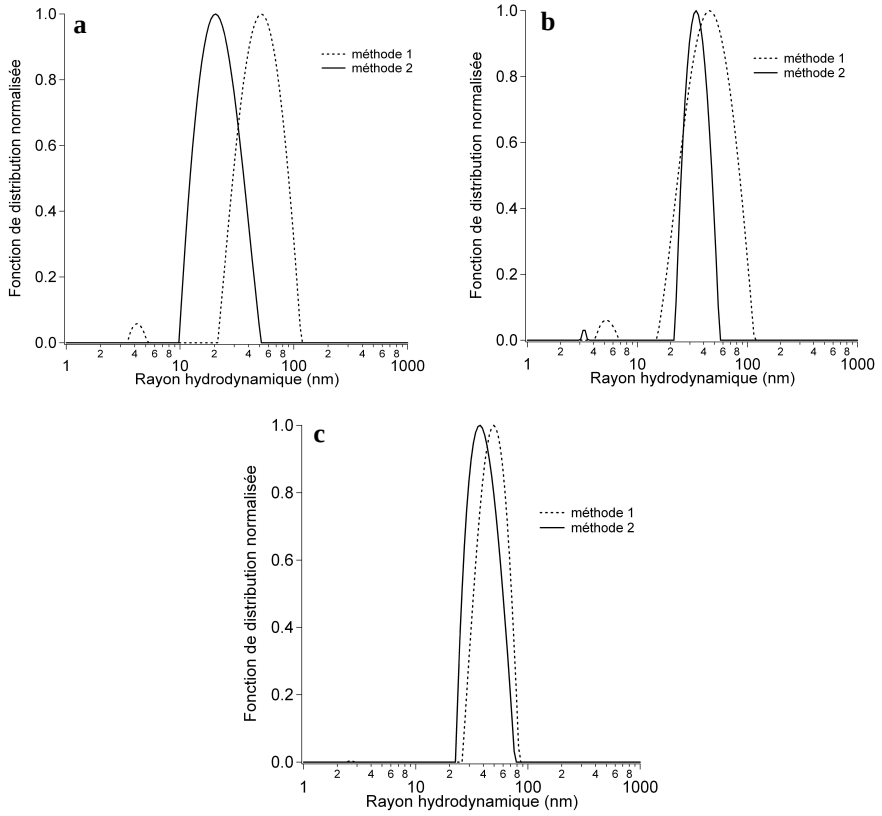

Figure 4.17 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions préparées de deux façons différentes à pH 9 de a) $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$, b) $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et c) $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

D'après les résultats obtenus, on constate que les objets obtenus en solution sont différents pour les deux méthodes alors que la solution finale est une solution aqueuse à 1 $g.L^{-1}$ de terpolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP à pH 9. En effet, il est possible de remarquer que les micelles formées avec la deuxième méthode sont mieux définies et plus petites, et plus particulièrement encore pour le tribloc dont le bloc P4VP est le plus court. Ceci permet donc de

conclure quant à l'influence importante de la méthode de préparation des échantillons sur la formation des micelles qui démontre que les structures observées ne sont pas des micelles à l'équilibre thermodynamique.[17]

4.3.2 Influence de l'ajout d'ions divalents pour former des micelles de type « core-shell-corona »

Du fait de la présence d'un bloc poly(acide acrylique) dans les triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP étudiés, il est possible d'envisager des interactions entre ce bloc PAA et des cations divalents tels que le calcium ou le cuivre (II). Ces interactions seront possibles moyennant l'influence de différents facteurs dont le plus important est le pH. En effet, les cations pourront se complexer avec le PAA si celui-ci contient des charges négatives et est donc au moins partiellement déprotoné. D'autres facteurs influençant la formation des interactions sont la nature et la concentration des cations utilisés. Dans le cas de copolymères statistiques P(AA-*stat*-AAm), soit une situation similaire à celle du second bloc des triblocs utilisés, il a été constaté que ceux-ci précipitaient à des ratios $[M^{2+}]/[COO^-]$ proches de 0,5.[18] Dès lors, il semble possible d'obtenir des micelles de type « core-shell-corona » avec un cœur compartimentalisé de type core-shell, par ajout de calcium à une solution basique de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP (Fig 4.18).

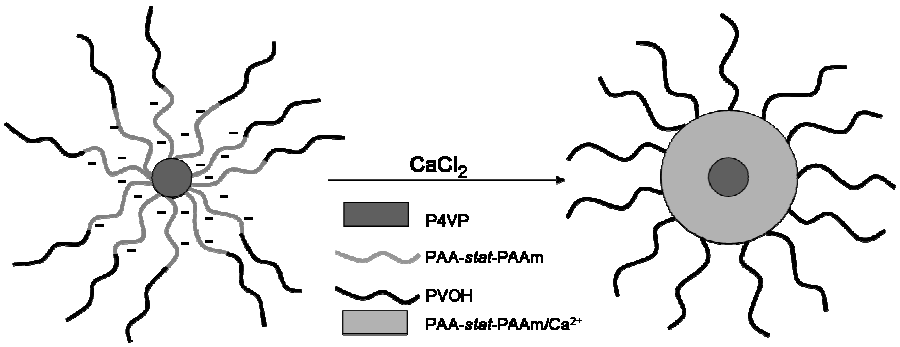

Figure 4.18 Formation de micelles contenant un cœur compartimentalisé par complexation du bloc PAA-*stat*-PAAm par ajout d'ions calcium

Afin de vérifier cette hypothèse, la formation de ces structures a été étudiée en ajoutant progressivement du chlorure de calcium à une solution contenant 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 9. Lors de l'ajout de Ca^{2+}, on constate une diminution du rayon hydrodynamique des objets en solution, et ce même pour de faibles concentrations en ions calcium (Fig 4.19 et 4.20). Cette diminution, d'environ 7 nm, est cohérente avec la formation de structure de type « coeur-couronne-chevelure » avec un cœur compartimentalisé. En effet, la complexation des ions Ca^{2+} avec le bloc PAA-*stat*-PAAm du tribloc provoque la contraction progressive de ce dernier autour du cœur de P4VP, entraînant ainsi une diminution du rayon hydrodynamique de la micelle. La taille de cette micelle se stabilise à une concentration d'environ $1{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ en Ca^{2+}, ce qui correspond à un rapport $[Ca^{2+}]/[COO^{-}]$ proche de 1. Les valeurs des rayons hydrodynamiques obtenues par analyse DLS des solutions de triblocs préparées à $1g.L^{-1}$ avec et sans ajout de Ca^{2+} sont regroupées dans le tableau 4.11.

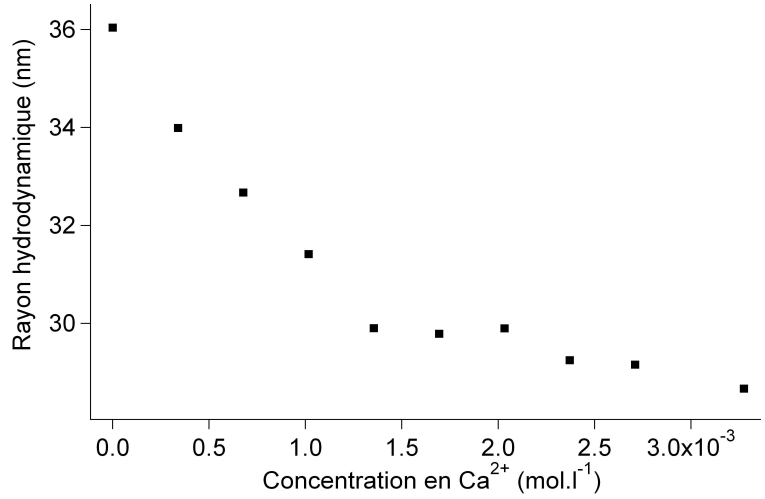

Figure 4.19 Evolution du rayon hydrodynamique (Cumulant) en fonction de la concentration en ions calcium ajoutés à une solution à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 9

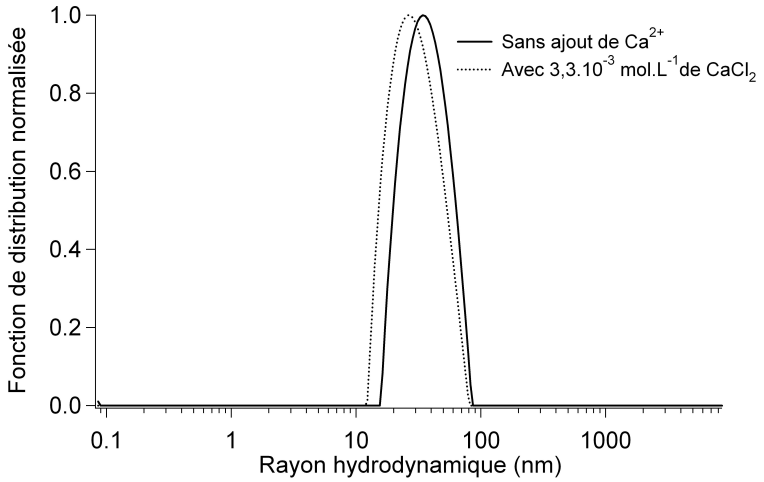

Figure 4.20 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions à pH 9 de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ avec et sans ajout d'ions Ca^{2+} obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

Afin de confirmer la présence de micelles dans la solution de triblocs à pH 9 après avoir ajouté les ions calcium, de l'imagerie par

cryo-TEM a été réalisée sur un échantillon. L'image obtenue montre cependant quelques différences par rapport à celle obtenue pour les solutions ne contenant pas de calcium. Les micelles sont toujours sphériques mais celles-ci sont beaucoup plus polydisperses et la taille des micelles majoritaires en nombre est plus petite. (Fig 4.21)

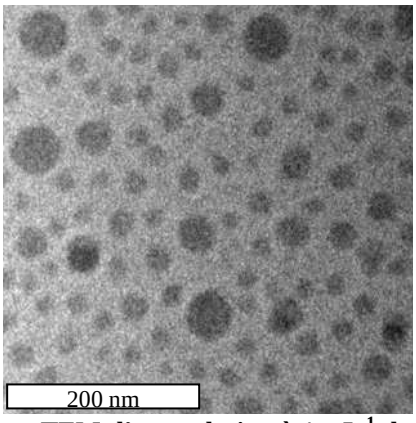

Figure 4.21 Image cryo-TEM d'une solution à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 9 contenant 3,3.10^{-3} mol de Ca^{2+}

Copolymères	Rh (nm) DLS	R (nm) cryo-TEM
PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$	34	$19 \pm 2{,}4$
PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ + 3,3.10^{-3} mol.L^{-1} de Ca^{2+}	29	$13{,}5 \pm 4.8$

Tableau 4.11 Rayons des micelles formées dans les solutions à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 9 sans et avec 3,3.10^{-3} mol de Ca^{2+} obtenus en cryo-TEM et en DLS

Une dernière expérience a été réalisée afin de vérifier le caractère réversible de ce processus. Pour cela, après avoir ajouté les ions calcium dans une solution à 1g.L^{-1} de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 9, un agent complexant des ions Ca^{2+} et plus fort que le bloc PAA-*stat*-PAAm (l'EDTA) a été additionné. Ceci

a permis de constater que les micelles retrouvent leur taille initiale lorsque le PAA-*stat*-PAAm n'est plus complexé aux ions calcium (Tableau 4.12).

Copolymères	Rh (nm)	Ip
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	36	0,09
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ + $3,3.10^{-3}$ mol.L^{-1} de Ca^{2+}	29	0,11
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ + $3,3.10^{-3}$ mol.L^{-1} de Ca^{2+} + 1,1 eq. d'EDTA	35	0,12

Tableau 4.12 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus par la méthode des cumulants pour les solutions de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 9 sans, avec ajout de calcium et après ajout d'EDTA

4.3.3 Influence de la force ionique

Les terpolymères triblocs étudiés étant composés de blocs pouvant, sous certaines conditions de pH, devenir chargés et donc présenter des effets polyélectrolytes, il semble intéressant d'étudier l'influence de l'ajout d'ions en solution sur la micellisation ou non des terpolymères. En effet, les ions en solution pourraient intéragir avec les blocs chargés et donc interférer dans la formation des micelles.[19] Il a été reporté dans une revue de Abetz et al. que l'ajout de sels en solution écrante les interactions électrostatiques et influence donc considérablement la conformation ainsi que les interactions des chaînes polyélectrolytes.[20] Lorsque la concentration en sel ajouté est plus grande que la concentration des contre-ions, le régime obtenu est alors appelé « salted brush ». Au contraire, lorsque la concentration en sels est inférieure à la concentration en contre ions, le régime est appelé « osmotic brush ». De plus il a été montré par Harihanan et al.,

qui ont étudié des copolymères poly(*tert*-butylstyrène)-*bloc*-poly(styrènesulfonate de sodium) (PtBS-*b*-PSSNa), que lorsque la concentration en sels dépasse une certaine limite, une faible diminution de l'épaisseur de la couronne est observée lorsque la concentration en sels augmente.[21,22] Pour évaluer ces effets, deux types d'expériences ont été réalisées. Dans un premier temps, des quantités variables de chlorure de sodium (NaCl) ont été ajoutées à une solution contenant déjà des micelles, puis, l'effet du NaCl a été étudié lorsque celui-ci est ajouté avant la formation des micelles.

4.3.3.1 Ajout de NaCl après formation des micelles

Dans ce chapitre, nous avons observé la formation de micelles dans des solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en milieu acide et basique. C'est pourquoi, l'ajout de sel a été réalisé dans des solutions micellaires obtenues à pH 9 et à pH 5,5.

Solutions micellaires à pH 9

Pour cette étude, du NaCl a été ajouté progressivement à des solutions à 1 $g.L^{-1}$ de triblocs à pH 9. Les terpolymères tribloc utilisés sont le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ et le $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$. Les solutions obtenues après chaque ajout de NaCl ont ensuite été analysées par DLS afin de mesurer l'influence de l'ajout de sel sur les micelles formées en milieu basique. On constate alors une diminution du rayon hydrodynamique des micelles formées (Fig 4.22 et tableau 4.13).

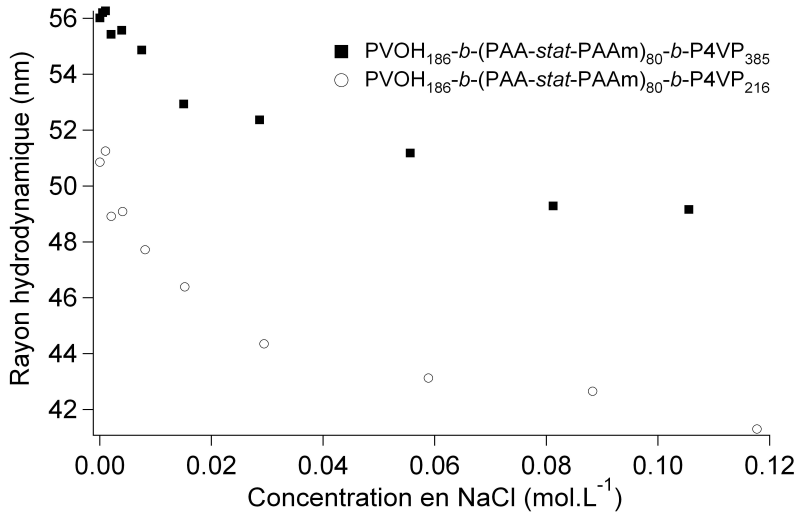

Figure 4.22 Evolution du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration en NaCl ajouté à une solution à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 9

Copolymères	Rh (nm) Sans NaCl	Ip Sans NaCl	Rh (nm) Avec NaCl	Ip Avec NaCl
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$	51	0,21	41	0,18
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$	56	0,14	49	0,12

Tableau 4.13 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus par la méthode des cumulants pour les solutions de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm) -*b*-P4VP à pH 9 sans et avec ajout de NaCl

Cependant, contrairement à l'étude réalisée avec l'ajout d'ions calcium, la concentration en NaCl doit être importante (environ 0,01 mol.L^{-1}) avant d'observer un impact sur la taille des micelles. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ce cas, la diminution de la taille des micelles est probablement liée à une diminution, par effet d'écran, des répulsions entre les charges négatives du PAA présentes dans la couronne et non aux interactions entre les ions Na^+ et COO^- comme dans le cas du calcium où une réelle complexation entre les ions Ca^{2+} et les carboxylates a lieu. Les chaînes de PAA-*stat*-PAAm sont alors libres d'adopter une conformation moins étirée, entraînant ainsi une diminution du rayon hydrodynamique des micelles (Fig 4.23). Ce type de phénomène a déjà été mis en évidence dans d'autres systèmes micellaires contenant des blocs polyélectrolytes dans leur chevelure.[23]

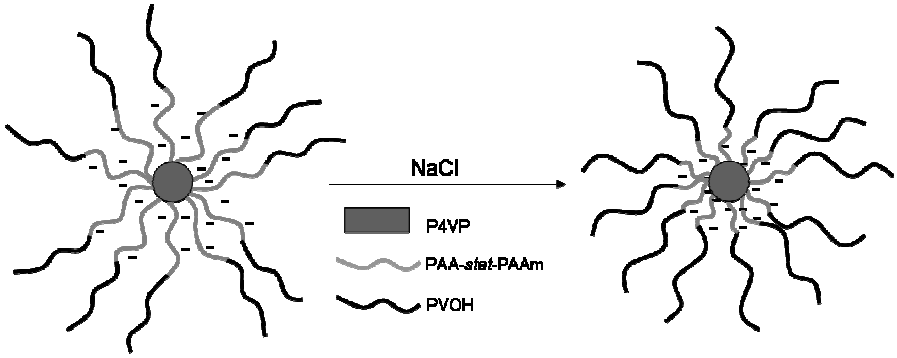

Figure 4.23 Effet de l'ajout de NaCl sur la structure des micelles formées à pH basique

Solutions micellaires à pH 5,5

Après avoir étudié l'effet de l'ajout de NaCl sur des solutions de terpolymères triblocs à pH 9, cette expérience a été réalisée sur des solutions à pH 5,5. Dans ce cas, les micelles sont constituées d'un cœur de P4VP et de complexes PAA (chargé négativement)/P4VP (protoné) et d'une couronne de PVOH.

Une solution à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 5,5 a été préparée et analysée en DLS après ajout de NaCl à différentes concentrations. La figure 4.24 représente l'évolution du rayon hydrodynamique des micelles en fonction de la concentration en NaCl ajoutée.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la taille des objets en solution. L'explication de ce phénomène semble être dû au fait que, en présence de sels dans le milieu, le complexe interpolyélectrolyte PAA/P4VP formant une partie du cœur se désagrège en raison de l'écrantage des interactions électrostatiques, provoquant ainsi une diminution de la taille du cœur mais une augmentation, plus importante, de celle de la couronne.

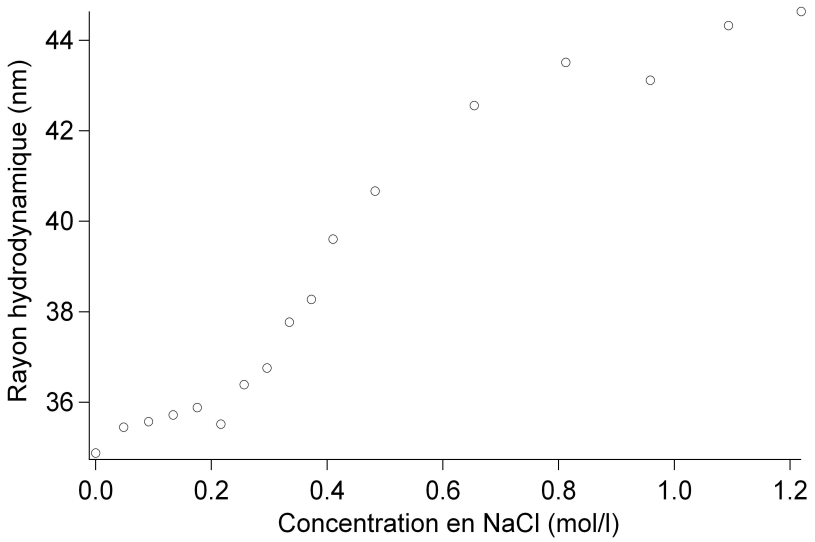

Figure 4.24 Evolution du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration en NaCl ajouté à une solution à 1 g.L^{-1} de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 5,5

4.3.3.2 Ajout de NaCl avant formation des micelles

Dans cette étude, le NaCl a été ajouté à une solution à 1 g.L^{-1} en PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à pH 3. Dans ces conditions, les polymères présents en solution sont sous forme d'unimères. Afin d'induire la micellisation des terpolymères tribloc, le pH de la solution a ensuite été progressivement ajusté à 9 par ajout de NaOH 1M. La figure 4.25 montre l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du pH de la solution avec et sans NaCl. Les résultats montrent une augmentation de cette intensité aux alentours de pH 5 d'autant plus forte lorsque la solution contient 0,1 mol.L^{-1} de sel.

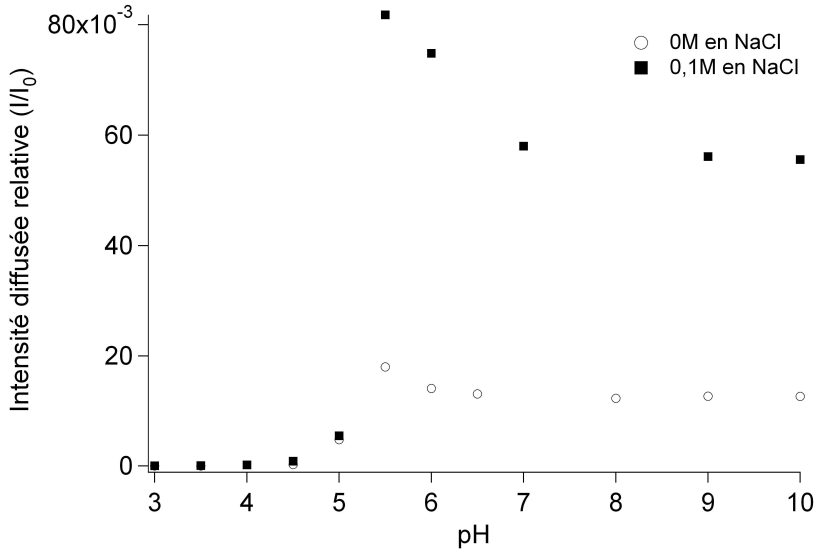

Figure 4.25 Evolution de l'intensité diffusée relative en fonction du pH d'une solution de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-P4VP à 1 $g.L^{-1}$ avec et sans 0,1 $mol.L^{-1}$ de NaCl

De plus, la distribution des rayons hydrodynamiques des solutions à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ avec et sans NaCL obtenue par DLS montre une nette différence de taille des micelles obtenues (Fig 4.26). En effet, lorsque la micellisation par ajustement du pH se fait en présence de NaCl, la taille des objets obtenus en solution est beaucoup plus grande que lorsque les micelles sont formées dans la solution exempte de sels. Les valeurs obtenues sont de 47 nm pour le rayon hydrodynamique des objets des solutions sans NaCl à presque 80 nm en présence de sels. Néanmoins, les mesures DLS étant identiques aux trois angles utilisés (45°, 90° et 135°), ceci confirme la sphéricité des particules en solution.

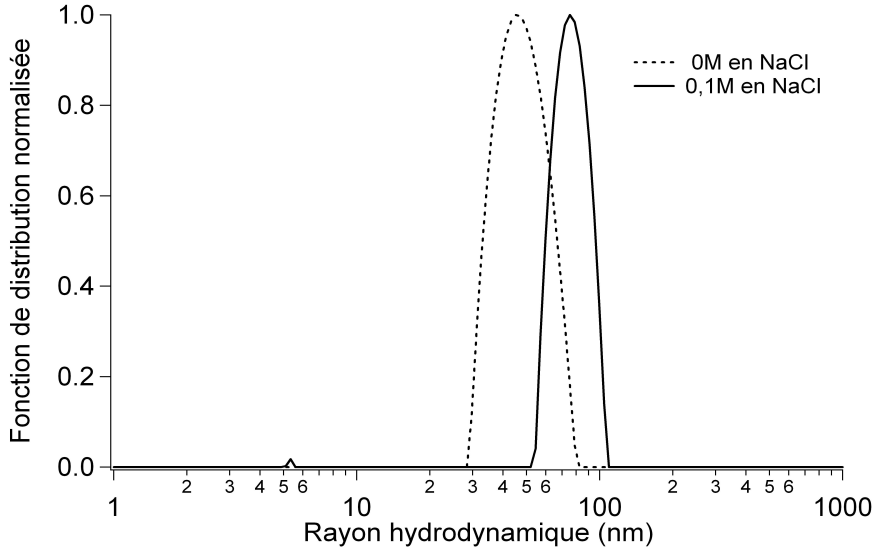

Figure 4.26 Distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH ajusté à 9 avec et sans NaCl obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

Les résultats obtenus ici semblent paradoxaux par rapport à ce qui a été vu précédemment. En effet, lorsque le NaCl est ajouté après la formation des micelles à pH 9 la taille de celles-ci diminue, alors que dans le cas où les micelles sont formées en présence de sel, leur rayon hydrodynamique augmente. Ceci est probablement dû à une augmentation du nombre d'agrégation. L'effet d'écran permet de minimiser les répulsions entre les chaînes porteuses de charges de mêmes signes lors de la formation des micelles ce qui induit la possibilité à un plus grand nombre de chaînes de s'agréger ensemble. En conséquence, des structures de plus grandes tailles sont formées.[23,24] Cet effet n'est pas observé lorsque le NaCl est ajouté à des micelles préexistantes car celles-ci, n'étant pas à l'équilibre

thermodynamique, sont « figées ». Leur nombre d'agrégation reste donc constant malgré les modifications de leur environnement.

4.3.4 Influence de l'ajout d'autres sels

L'ajout d'autres sels que le NaCl a également été étudié. Le sulfate de sodium et le perchlorate de lithium ont été ajoutés à des solutions de terpolymères tribloc à pH 3. Dans ces conditions de pH, les polymères en solution restent sous forme d'unimères et l'ajout de sels permettrait la formation de micelles en complexant les anions avec la P4VP protonée.

4.3.4.1 Ajout de sulfates dans des solutions à pH 3

Des concentrations variables en Na_2SO_4 ont été ajoutées à une solution à 1 g.L^{-1} de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3. Les solutions ainsi obtenues ont ensuite été analysées par DLS à 3 angles et à 25°C.

Comme le montre la figure 4.27, l'intensité diffusée par la solution augmente rapidement lorsque la concentration en SO_4^{2-} est supérieure à 0,007 mol.L^{-1}. Au-delà de 0,01 mol.L^{-1}, le polymère commence à précipiter. Néanmoins, à des concentrations comprises entre 0,007 et 0,01 mol.L^{-1}, des objets bien définis (Ip=0.08) et de tailles compatibles avec celles de micelles sont formés comme le montre la distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de polymères en présence de 0,007 mol.L^{-1} d'ion sulfates (Fig 4.28 et tableau 4.14).

Copolymères	Rh (nm)	Ip
$PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 +0,007 mol.l^{-1} de SO_4^{2-}	114	0,08

Tableau 4.14 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus par la méthode des cumulants pour les solutions de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$ -*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 après ajout de Na_2SO_4

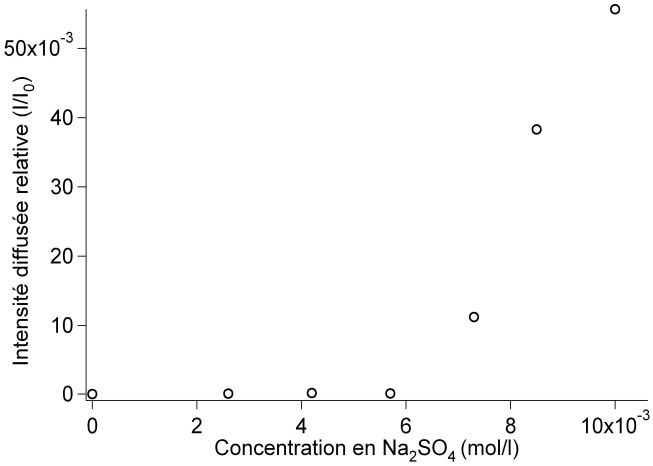

Figure 4.27 Evolution de l'intensité diffusée relative en fonction de la concentration en ions sulfates ajoutés, d'une solution de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à 1 g.L^{-1} à pH 3

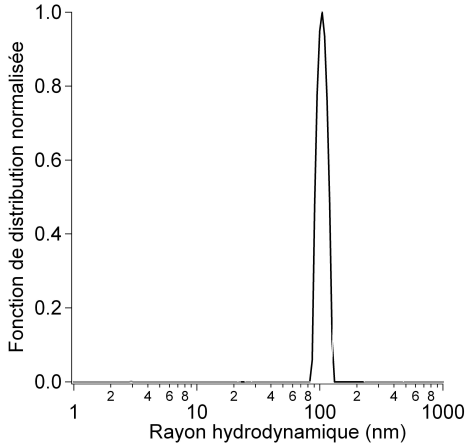

Figure 4.28 Distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 avec 0,007 mol.L^{-1} de SO_4^{2-} obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

Le comportement observé ici s'explique par la réticulation des blocs de P4VP, chargés positivement, par les anions sulfates divalents. La précipitation de P4VP chargée positivement en présence d'anions sulfates, ou de molécules contenant plusieurs fonctions sulfonates, a en effet déjà été décrite et utilisée pour former des micelles.[25,26] Dans le cas observé ici, cela permet d'obtenir des micelles avec un cœur de P4VP, réticulé par les anions SO_4^{2-} et une couronne, non chargée, de PAA et PVOH pouvant former des ponts hydrogènes entre eux-mêmes ou l'un avec l'autre. La taille de ces micelles est fonction de la concentration en SO_4^{2-} mais reste nettement supérieure à celle des objets formés en milieu basique.

4.3.4.2 Ajout de perchlorates dans des solutions à pH 3

De la même manière que précédemment, les anions perchlorates ont été ajoutés à une solution à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-$(PAA\text{-}stat\text{-}PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 et la solution a été analysée par DLS après chaque ajout de ClO_4^-. Les mesures DLS ont été effectuées à 3 angles différents (45°, 135° et 90°) et à 25°C.

L'évolution de l'intensité diffusée de la solution en fonction de la concentration en ClO_4^- montre une nette augmentation lorsque la concentration en $LiClO_4$ dépasse 0,1 $mol.L^{-1}$ (Fig 4.29). Cette valeur, supérieure à la valeur de concentration des ions sulfates, permet cependant de constater la formation d'objets en solution.

Les fonctions de distribution des rayons hydrodynamiques obtenues par DLS montrent la présence d'une seule population

lorsque 0,1 mol.L^{-1} d'ions perchlorates sont ajoutés (Fig 4.30). La taille de ces objets se situant aux alentours d'une centaine de nm, et ne variant pas en fonction des angles utilisés, on peut penser que les objets obtenus sont des micelles. De plus on peut aussi remarquer que plus la concentration en ions ClO_4^- augmente et plus la taille des objets diminue (Tableau 4.15).

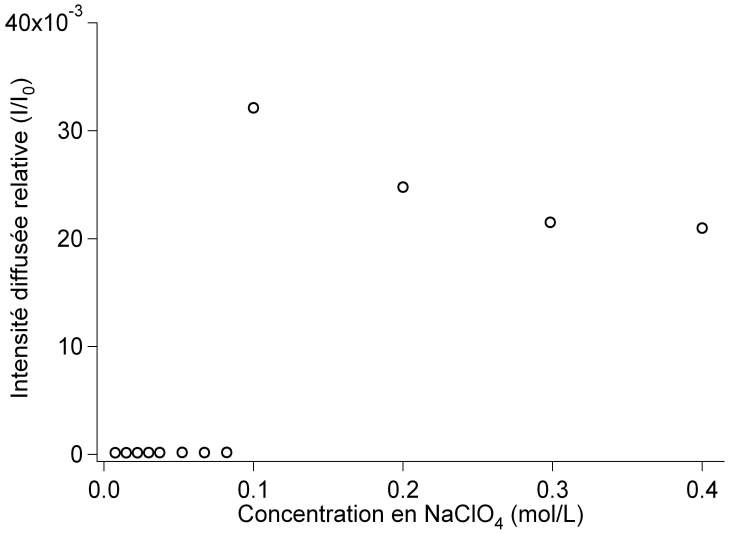

Figure 4.29 Evolution de l'intensité diffusée relative en fonction de la concentration en ions perchlorates ajoutés, d'une solution de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ à 1 g.L^{-1} à pH 3

Copolymères	Rh (nm)	Ip
PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$	157	0,53
PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ + 0,1 mol.L^{-1} de ClO_4^-	111	0,08
PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ + 0,2 mol.L^{-1} de ClO_4^-	47	0,06
PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-P4VP$_{385}$ + 0,4 mol.L^{-1} de ClO_4^-	43	0,07

Tableau 4.15 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des objets obtenus par la méthode des cumulants pour les solutions de PVOH$_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$ -*b*-P4VP$_{385}$ à pH 3 après ajout de $LiClO_4$

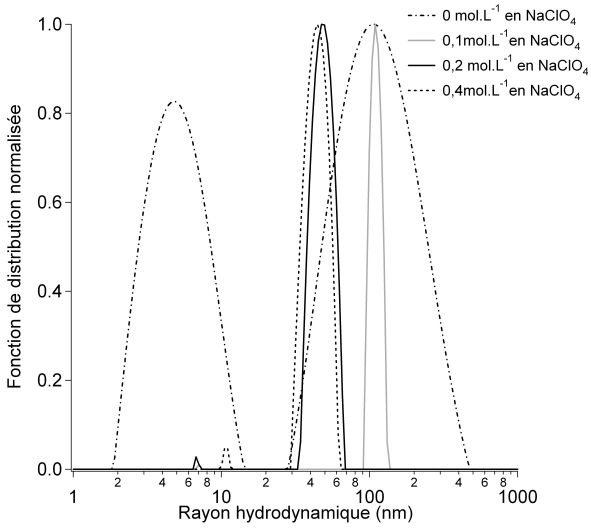

Figure 4.30 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3 avant et après ajout de ClO_4^- obtenues par analyse CONTIN des données de DLS

Le ClO_4^- n'étant pas un ion divalent comme le SO_4^{2-}, on peut difficilement penser à la réticulation de la P4VP par les anions. Cependant, une explication de ce comportement pourrait être la complexation du bloc P4VP, chargé positivement, par les anions perchlorates qui ont une forte affinité pour la P4VP protonée.[27] L'utilisation de cette dernière a d'ailleurs été envisagée pour enlever les ions perchlorates de l'eau.[28] Le produit de cette complexation deviendrait alors insoluble, induisant ainsi la formation de micelles. De plus, la différence de concentration nécessaire entre les ions sulfates et perchlorates peut s'expliquer par la capacité des anions à insolubiliser les molécules. D'après la série de Hofmeister, les sulfates, très efficaces, insolubilisent plus facilement les molécules que les perchlorates qui se trouvent à l'autre bout de l'échelle par

rapport aux sulfates. Ceci expliquent la concentration plus élevée en anions perchlorates nécessaire pour complexer les blocs P4VP chargés.[29] La micellisation du tribloc pourrait aussi s'expliquer par la présence des ions perchlorates qui diminueraient les répulsions électrostatiques. Ceci permet alors aux chaînes de PVOH et de PAA de se rapprocher ce qui permet la formation de ponts hydrogènes et donc la formation de complexes entre ces deux blocs. Ces complexes deviendraient alors insolubles et formeraient le cœur de micelles constituées d'une chevelure de blocs P4VP protonés.

4.3.5 Réticulation des fonctions alcools via formation d'esters boroniques

Une dernière étude effectuée sur ces terpolymères triblocs est l'ajout de borax à une solution basique à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ contenant des micelles. Le but de cet ajout est de réticuler les fonctions alcools du bloc PVOH présent dans la chevelure avec les molécules de borax. En effet, en milieu alcalin, les fonctions alcools peuvent réagir avec le borax pour former des esters boroniques comme il a été vu dans le chapitre précédent.

Des quantités variables de borax ont été ajoutées à la solution de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$. Le pH de la solution a été ajusté à 11 à l'aide de NaOH 1 M afin de favoriser la formation de monoborate de sodium en solution. Comme pour les copolymères PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm), les résultats attendus après analyse par DLS étaient une diminution du rayon hydrodynamique des micelles.

Cependant, aucune modification significative de la taille des micelles n'a été observée. Ceci est probablement dû au fait que les blocs P4VP constituant le cœur de la micelle ont une taille très supérieure aux blocs PVOH présents dans la chevelure et pouvant réagir avec le borax ajouté. Dès lors, une modification éventuelle des dimensions de la chevelure n'est pas détectable.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des terpolymères triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP ont été étudiés. Tout d'abord, afin de connaître précisément leur composition chimique, les polymères ont été caractérisés par différentes techniques. La spectroscopie infrarouge a permis de démontrer la présence de fonctions amides, les fonctions nitriles du polymère précurseur n'ayant pas été totalement hydrolysées en fonctions acides acryliques. L'analyse élémentaire quant à elle a permis de quantifier le nombre de fonctions amides restantes dans le polymère.

Après avoir défini la composition des triblocs, leur comportement en solution aqueuse a été étudié. Ces terpolymères étant susceptibles de réagir différemment en fonction du pH, la première étude effectuée était de voir l'influence du pH sur leur comportement en solution. Il a été démontré qu'à un pH inférieur à 4,5, le bloc P4VP du polymère se trouvant protoné et les blocs PVOH et PAA-*stat*-PAAm étant solubles dans ces conditions, les chaînes de polymères restaient sous la forme d'unimères en solution. A un pH

supérieur à 6, le bloc P4VP devient insoluble dans l'eau et les blocs PVOH et PAA-*stat*-PAAm chargés négativement restent solubles dans ces conditions. De cette façon, des micelles constituées d'un cœur de P4VP et d'une couronne mixte de PVOH et PAA-*stat*-PAAm sont formées. Enfin, dans la zone de transition, c'est à dire entre pH 4,5 et 6, des micelles de tailles plus petites que celles obtenues à un pH supérieur à 6 sont observées. Ceci est probablement dû à la présence d'interactions électrostatiques ou ponts hydrogènes entre les blocs PAA-*stat*-PAAm et P4VP. Dans ce contexte, un modèle cœur de P4VP, couronne de complexes P4VP/PAA-*stat*-PAAM et chevelure de PVOH a été proposé pour la structure des micelles. De plus, il a été démontré que le processus de formation des micelles était réversible, par contre, il a aussi été constaté que le mode de préparation des échantillons avait une influence sur les caractéristiques des micelles obtenues confirmant la formation de micelles n'étant pas à l'équilibre thermodynamique.

Une autre étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence de différents stimuli sur le comportement des copolymères en solution aqueuse. Tout d'abord, en milieu basique, il a été démontré que l'ajout d'ions calcium à une solution de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP provoque une diminution de la taille des micelles. En effet, le Ca^{2+} étant divalent, celui-ci réticule le PAA qui est chargé négativement. De cette manière, des structures de type « coeur-couronne-chevelure » avec un cœur formé de P4VP, d'une couronne de PAA-*stat*-PAAm réticulé au Ca^{2+} et une chevelure de PVOH sont formées.

Afin de constater l'influence de la force ionique sur les micelles obtenues en milieu basique, du NaCl a été ajouté aux solutions. Le sel a été ajouté de deux manières différentes. Soit il a été ajouté dans des solutions contenant déjà les micelles soit il a été additionné avant la formation de celles-ci. Il a été démontré que la taille des objets micellaires augmente lorsque le sel est ajouté avant la formation des objets alors que celle-ci est diminuée quand le NaCl est ajouté lorsque les micelles sont déjà formées.

Dans les solutions acides, l'influence de deux anions a été mise en évidence. En effet, l'ajout de perchlorate ou de sulfate a permis la formation d'objets en solution. Ceux-ci résultent vraisemblablement d'interactions entre les anions et les fonctions pyridinium de la P4VP. Enfin, du borax a été ajouté aux solutions micellaires obtenues à pH 9 dans le but d'obtenir des liens esters boroniques entre le borax et le bloc PVOH qui induiraient la diminution de la taille des micelles. Néanmoins, aucune différence significative n'a été observée après ajout de Borax.

L'étude des terpolymères triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP a donc permis de mettre en évidence le comportement auto-associatif des polymères répondant à différents stimuli. Afin de compléter cette étude, de l'imagerie devrait être réalisée pour les micelles obtenues en solution acide après ajout des anions sulfates ou perchlorates. Il pourrait aussi être intéressant d'étudier le comportement de triblocs PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP ayant

un bloc PAA-*stat*-PAAm plus long et/ou parfaitement hydrolysé. Le comportement de ceux-ci pourrait induire la formation de micelles en milieu acide résultant d'interactions de types ponts hydrogènes entre les blocs PAA et PVOH.

Pour clore ce chapitre, on peut remarquer que le caractère stimuli répondant du système étudié permet d'envisager l'encapsulation et le relargage d'espèces actives hydrophobes. L'affinité de la P4VP protonée avec le sulfate pourrait elle aussi être exploitée pour encapsuler des molécules porteuses de plusieurs fonctions sulfonates.

Partie expérimentale

Matériel. L'acide chlorhydrique (HCl, Fischer Scientific), l'hydroxyde de sodium (NaOH, Fischer Scientific), le chlorure de calcium ($CaCl_2$, Janssen), le chlorure de sodium (NaCl, VWR), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$, Alfa Aesar, 99,5%), le sulfate de sodium ($Na_2SO_4.10H_2O$, Sigma Aldrich), l'acétone (VWR, Analar Normapur, 100%), l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA, Fluka) et le borax ($Na_2B_4O_7.4H_2O$, Riedel-De haên AG Seelze-Hannover) sont utilisés sans purification préalable. Le pH a été vérifié avec du papier pH et un pHmètre Merck®. Les polymères étudiés $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{145}$, $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ et $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ ont été synthétisés par le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules de l'Université de Liège (CERM).[1]

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP. 2 mg de terpolymère PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP sont dissouts dans 2 mL d'eau milliQ afin d'obtenir une solution de concentration 1 $g.L^{-1}$ en copolymère. Le pH est ensuite ajusté à l'aide d'une solution de HCl 1M et d'une solution de NaOH 1M. Les solutions sont ensuite filtrées sur des filtres PET 0,2 µm avant analyse.

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP de type « coeur-couronne-chevelure » par ajout de calcium. Une solution de $CaCl_2$ de concentration 0,111M est préparée par dissolution de 1,232 g de $CaCl_2$ dans de l'eau milliQ. La solution obtenue est filtrée sur PET 0,2 µm. Des quantités variables, allant de 0

mL à 50 mL, de cette solution sont progressivement ajoutées à 1 mL d'une solution 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 9. Après chaque ajout, la solution est laissée au repos pendant 10 minutes avant d'être analysée par DLS. La solution d'EDTA 0,202 M, utilisée pour évaluer la réversibilité de l'effet du Ca^{2+} est préparée en dissolvant 0,188 g du sel disodique de l'EDTA dans 25 mL d'eau milliQ et filtrée sur PET 0,2 µm. 18 mL de cette solution sont ajoutés à 1 mL de solution contenant $3,3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ et 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 9.

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en ajoutant du NaCl

Des quantités variables d'une solution de NaCl 1M, préalablement filtrée sur filtre PET 0,2 µm et dont le pH a été ajusté à 9, sont ajoutées progressivement à l'aide d'une micropipette à une solution à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 9. Après chaque ajout de NaCl, la solution est laissée au repos pendant 10 minutes avant d'être analysée par DLS. L'opération est répétée avec une solution à 1$g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{216}$ à pH 9.

Des quantités variables d'une solution de NaCl 4,65M, préalablement filtrée sur filtre PET 0,2 µm et dont le pH a été ajusté à 4,5, sont ajoutées progressivement à l'aide d'une micropipette à une solution à 1 $g.L^{-1}$ de $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)$_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 5,5. Après chaque ajout de NaCl, la solution est laissée au repos pendant 10 minutes avant d'être analysée par DLS.

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en milieu acide par ajout de sulfate.

Une solution 0,502 M en Na_2SO_4 est préparée en dissolvant 1,782 g de Na_2SO_4 dans 25 ml d'eau milliQ. La solution est ensuite filtrée sur filtre PET 0,2 µm et son pH est ajusté à 3 à l'aide d'une solution de HCl 1M. Des quantités variables sont ensuite ajoutées à 1 mL d'une solution à 1 $g.L^{-1}$ en $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3. Après chaque ajout, la solution est laissée au repos pendant 15 minutes avant d'être analysée par DLS.

Préparation des micelles de PVOH-*b*-(PAA-*stat*-PAAm)-*b*-P4VP en milieu acide par ajout de perchlorate.

Une solution 1,14 M en $LiClO_4$ est préparée en dissolvant 3,032 g de $LiClO_4$ dans 25 mL d'eau milliQ. La solution est ensuite filtrée sur filtre PET 0,2 µm et son pH est ajusté à 3 à l'aide d'une solution de HCl 1M. Des quantités variables sont ensuite ajoutées à 1 mL d'une solution à 1 $g.L^{-1}$ en $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 3. Après chaque ajout, la solution est laissée au repos pendant 15 minutes avant d'être analysée par DLS.

Réticulation des micelles par les esters boroniques. Une solution de 0,125 M de borax est préparée par dissolution de 1,71 g de borax dans 50 mL d'eau milliQ. Cette solution est filtrée sur filtre PET 0,2 µm et son pH est ajusté à 11 à l'aide de NaOH 1 M. Des quantités variables de cette solution sont ensuite ajoutées à une solution à 1 $g.L^{-1}$ en $PVOH_{186}$-*b*-(PAA-*stat*-$PAAm)_{80}$-*b*-$P4VP_{385}$ à pH 11. La solution est laissée au repos pendant 30 minutes avant d'être analysée par DLS.

Méthodes analytiques.

Spectrocopie Infra-Rouge. Les spectres infra-rouge (FT-IR) sont enregistrés sur des échantillons sous forme de pastilles de KBr séchées sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400S.

Analyse élémentaire. Les analyses élémentaires sont réalisées par l'entreprise MEDAC Ltd (Royaume-Uni, Chobham).

Diffusion dynamique de la lumière. Confer chapitre 3.

Microscopie électronique à transmission. Les images cryo-TEM ont été réalisées par la Friedrich-Schiller-Universität Jena en Allemagne sur un appareil Philips CM120 opérant à une tension de 120 kV.

Fluorescence du pyrène. Les spectres sont enregistrés sur un appareil UV-Varian Carry Eclipse. Les molécules de pyrène sont excitées à une longueur d'onde de 336 nm et la fluorescence est observée entre 360 et 450 nm. La méthode de préparation des échantillons est la suivante : une solution de concentration $0{,}108.10^{-3}$ M est préparée par dissolution de pyrène dans l'acétone. 15 µL de cette solution sont introduits dans des flacons laissés ouverts pendant au moins 2h afin de permettre l'évaporation de l'acétone à l'air libre. 2 mL de solution de copolymères de concentrations variables sont ensuite introduits afin d'obtenir une concentration finale en pyrène de $6{,}7.10^{-7}$ M. Les solutions de copolymères sont réalisées dans de l'eau milliQ. Chaque solution est laissée sous agitation durant 24h.

Références bibliographiques

[1] C. Detrembleur, A. Debuigne, C. Jerome, T. N. T. Phan, D. Bertin, D . Gigmes, *Macromolecules*, **2009,** *42*, 8604-8607

[2] G. Socrates, *Infrared and Raman charcteristic group frequencies : tables and charts*, *Wiley*, **2004**

[3] J. A. Zurimendi, S. J. Guerrero, *Polymer*, **1984**, *25*, 1314–1316

[4] J. F. Gohy, Block copolymer micelles. *Block copolymers II*, **2005**, 65-136

[5] A. Laguecir, S. Ulrich, J. Labille, N. Fatin-Rouge, S. Stoll, J. Buffle, *European Polymer Journal*, **2006**, *42*, 1135-1144

[6] Z. Nurkeeva, G. Mun, A. Dubolazov, V. Khutoryanskiy, *Macromolecular Bioscience*, **2005**, *5*, 424-432

[7] A. Battacharya, P. Ray, *Journal of applied polymer science*, **2004**, *93*, 122-130

[8] Y. Fang, P.-P. Pang, Z.-Y. Lai, *Chemical Letters*, **2011**, *40*, 1074-1076

[9] Q. Bo, Y. Zhao, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, **2006,** *44*, 1734-1744

[10] D. Pergushov, I. Babin, F. Plamper, A. Zezin, A. Muller, *Langmuir*, **2008**, *24*, 6414-6419

[11] S. Kuo, *Polymer International*, **2009**, *58*, 455-464

[12] N. Hameed, Q. Guo, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **2009**, *47*, 1192-1202

[13] G. Riess, *Progress in Polymer Science*, **2003**, *28*, 1107–1170

[14] M. Wilhelm, C. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. Winnik, J. Mura, G. Riess, M. Croucher, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1033-1040

[15] J. Cheon, Y. Jeong, C. Cho, *Polymer*, **1999**, *40*, 2041-2050

[16] X. Li, J. Ji, X. Wang, Y. Wang, J. Shen, *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, *28*, 660-665

[17] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Macromolecular Rapid Communications*, **2009**, *30*, 1871–1888

[18] J. François, N. Truong, G. Medjahdi, M. Mestdagh, *Polymer*, **1997,** *38*, 6115-6127

[19] T. Rager, W. H. Meyer, G. Wegner, M. A. Winnik, *Macromolecules*, **1997,** *30*, 4911-4919

[20] S. Förster, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Advances in Polymer Science*, **2004**, *166*, 173-210

[21] R. Hariharan, C. Biver, J. W. Mays, W. B. Russell, *Macromolecules*, **1998,** *31*, 7506

[22] R. Hariharan, C. Biver, W. B. Russell, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7514

[23] A. Lee, V. Butun, M. Vamvakaki, S. Armes, J. Pople, A. Gast, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8540-8551

[24] O. Borisov, E. Zhulina, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4472-4480

[25] K. Wu, L. Shi, W. Zhang, Y. An, X. Zhu, X. Zhang, Z. Li, *Soft Matter*, **2005**, *1*, 455-459

[26] L. Junbo, Z. Junkai, L. Pu, L. Ju, F. Shuxiao, *Colloid and Polymer Science*, **2011**, *289*, 193-198

[27] J. Cook, D. Riley, *Advances in colloid and interface science*, **2009**, *147*, 67-73

[28] J. Roach, R. Lane, Y. Hussain, *Water research*, **2011**, *45*, 1387-1393

[29] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2006**, *10*, 658

Chapitre 5

AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMERES A BLOCS
PMMA-*b*-PMAA ET PS-*b*-P4VP

Résumé

Dans ce chapitre, l'étude du comportement d'un mélange de copolymères, dans des solvants non sélectifs pour chacun d'eux, a été abordée. Les copolymères étudiés sont le poly(méthacrylate de méthyle)-bloc-poly(acide méthacrylique) (PMMA-b-PMAA) et le polystyrène-bloc-poly(4-vinylpyridine) (PS-b-P4VP) qui peuvent interagir via liaisons hydrogènes entre les blocs PMAA et P4VP. Le complexe pont hydrogène formé devenant insoluble dans les solvants utilisés, des micelles constituées d'un cœur de complexe PMAA/P4VP et d'une couronne hétérogène composée des blocs PS et PMMA solubles sont obtenues. De plus, l'influence de certains paramètres sur la morphologie et la taille des micelles, a été étudiée. Ces paramètres sont le solvant, la longueur de chacun des blocs ainsi que le rapport stœchiométrique des blocs complexants.

5.1 Introduction

Cette partie sera consacrée à la formation de micelles obtenues en mélangeant deux copolymères à blocs : le poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PMMA-*b*-PMAA) et le polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP). Le but de ce travail est d'obtenir des micelles constituées d'une couronne hétérogène structurée de type « patchy » ou Janus. Les deux polymères ont été synthétisés par polymérisation anionique. Le premier a été fourni par le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) de l'Université de Liège[1] et le second est un polymère commercial, obtenu chez Polymer Source. Les deux copolymères étant totalement solubles dans les solvants utilisés, ces derniers ne sont pas considérés comme des solvants sélectifs de l'un des blocs et les copolymères seuls ne peuvent donc pas former de systèmes micellaires.

En effet, les copolymères à blocs conduisent, par auto-association, à la formation de systèmes micellaires lorsqu'ils sont solubilisés dans un solvant sélectif d'un des deux blocs.[2,3] Cette micelle est alors formée d'un cœur constitué du bloc insoluble et d'une couronne formée du bloc soluble.

a b

Figure 5.1 Structure des copolymères à blocs PS-*b*-P4VP (a) et PMMA-*b*-PMAA (b)

Le but de cette étude est de former des complexes pont hydrogène entre le bloc poly(acide méthacrylique) et le bloc poly(4-vinylpyridine) (Fig 5.2).[4,5] Un nouveau système assimilable à un tribloc de type PS-*b*-(P4VP+PMAA)-*b*-PMMA sera alors obtenu. Par ailleurs, dans certains solvants, le complexe peut devenir insoluble alors que les copolymères seuls y sont solubles. Il est donc possible de former des micelles constituées d'un cœur résultant de l'agrégation des complexes PMAA+P4VP insolubles et d'une couronne hétérogène contenant les blocs PMMA et PS (Fig 5.3).

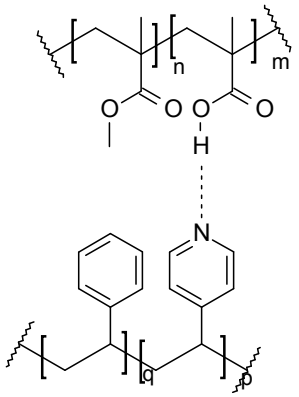

Figure 5.2 Formation de ponts hydrogènes entre les blocs PMAA et P4VP.

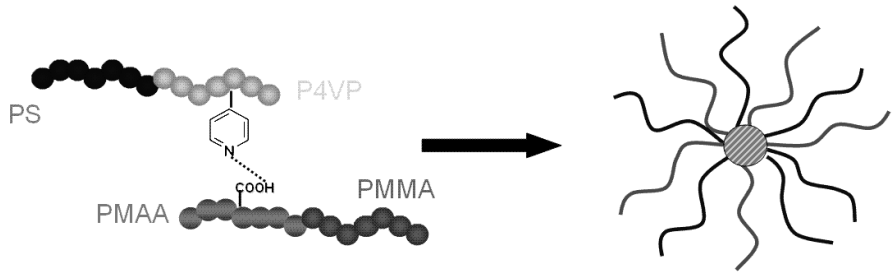

Figure 5.3 Formation de micelles par complexation via liaison hydrogène des blocs PMAA et P4VP

Pour cette étude, différents paramètres ont été modifiés afin de déterminer leur influence sur la formation ou non d'objets ou encore sur la forme et taille de ceux-ci. Dans un premier temps, les longueurs des blocs ainsi que les solvants ont été changés, et pour cette étude, le rapport stœchiométrique des blocs complexants a été fixé à un (il a en effet été démontré précédemment que les micelles les mieux définies se formaient dans ces conditions[6]). Dans un deuxième cas, ce sont les rapports stoechiométriques des blocs complexants qui sont modifiés. Par conséquent, différents mélanges de PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP avec différentes longueurs de blocs ont donc été étudiés dans différents solvants et avec des rapports stoechiométriques des blocs complexants différents.

5.2 Etude du comportement en solution des copolymères PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP

5.2.1 Influence du solvant

Pour cette étude, les copolymères à blocs PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP ont été mélangés en gardant un rapport stœchiométrique de 1 pour les unités 4VP et MAA complexantes dans deux solvants : le tétrahydrofurane (THF) et le diméthylformamide (DMF). Le choix de ces solvants s'explique par le fait que ceux-ci n'ont pas la même polarité ni la même capacité à former des liaisons hydrogènes avec les unités 4VP et MAA et donc à entrer en compétition avec les complexes 4VP/MAA.

Les différents copolymères étudiés sont regroupés dans le tableau 5.1.

	DP premier bloc	DP deuxième bloc
PMMA-*b*-PMAA	79	26
	54	27
	48	27
	47	48
	48	89
	71	82
PS-*b*-P4VP	33	50
	31	178
	192	180
	100	182
	115	90

Tableau 5.1 Composition des différents polymères utilisés.

Afin de caractériser le comportement des copolymères et des mélanges de copolymères dans le THF ou le DMF, des solutions à 1g/L de copolymères (pour les solutions de copolymères seuls) ou de

complexes ont été préparées et ont ensuite été analysées par DLS à 25°C. Les copolymères seuls en solution ne forment pas de micelles. En effet, les mesures DLS ont montré que l'intensité diffusée par les solutions de copolymères seuls est très faible indiquant une absence d'objets. Les résultats obtenus par analyse CONTIN ou cumulants des données de DLS pour chacun des mélanges de PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP sont quant à eux regroupés dans les tableaux 5.2 et 5.3.

Ces tableaux montrent que dans le THF, des objets sont formés. En effet, l'analyse CONTIN des données DLS révèle la présence d'une seule population, excepté pour certaines solutions qui elles en comportent deux. Lorsque les solutions comportent une seule population d'objets dont l'indice de polydispersité est faible, ceci indique la présence de micelles constituées d'un cœur de complexe PMAA/P4VP et d'une couronne de blocs PS et PMMA. Ces micelles peuvent avoir un rayon hydrodynamique apparent allant de 8 nm pour la solution de $PMMA_{79}$-*b*-$PMAA_{26}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ à 30 nm pour la solution de $PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{89}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$. Pour les solutions comportant deux populations, la plus petite correspond probablement à des micelles alors que la deuxième, de taille bien plus grande correspondrait quant à elle à des agrégats de micelles.

Dans le DMF, en revanche, la micellisation n'a pas lieu. Deux hypothèses sont alors possibles. Comme les mesures DLS obtenues pour les copolymères seuls en solution sont similaires à celles des mélanges de polymères dans le DMF, soit les polymères restent sous forme d'unimères, soit des complexes solubles sont formés. En effet,

même si ces derniers sont formés, les tailles des complexes constitués des deux chaînes de polymères sont du même ordre de grandeur que les polymères seuls du fait de la superposition des deux blocs complexants. Le terme complexe soluble désigne une situation intermédiaire entre la formation d'unimères, où il n'y a que des interactions polymères/solvant, et la formation de complexes 4VP/MAA où il y a des interactions polymères/polymères mais qui sont insuffisantes pour mener à leur insolubilisation et donc à la formation de micelles[7] (Fig 5.4). Ce terme montre ainsi une situation où quelques chaînes peuvent interagir mais où le solvant participe aussi aux interactions. Le système est alors très dynamique, les blocs PMAA et P4VP s'associent et se dissocient rapidement, empêchant l'agrégation des chaînes et donc la formation de micelles. Ceci est dû au fait que le DMF est un très bon accepteur de ponts hydrogène et peut donc entrer en compétition avec le P4VP pour la formation des liaisons hydrogène avec le PMAA.[8]

	PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$	PS_{31}-*b*-$P4VP_{178}$	PS_{192}-*b*-$P4VP_{180}$	PS_{100}-*b*-$P4VP_{182}$	PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$
$PMMA_{79}$-*b*-$PMAA_{26}$	8,5 nm 80 nm	11 nm 80 nm	18 nm (Ip=0,1)	14 nm (Ip=0,15)	10 (Ip=0,08)
$PMMA_{54}$-*b*-$PMAA_{27}$	8 nm (Ip=0,03)	12 nm (Ip=0,1)	19 nm (Ip=0,08)	13 nm (Ip=0,2)	12 nm (Ip=0,04)
$PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{27}$	7,3 nm (Ip=0.06)	10 nm (Ip=0,1)	18 nm (Ip=0,1)	13 nm (Ip=0,08)	10 nm (Ip=0,1)
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$	10 nm (Ip=0,04)	22 nm (Ip=0,15)	21 nm (Ip=0,04)	15 nm (Ip=0,07)	13 nm (Ip=0,07)
$PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{89}$	31 nm (Ip=0,15)	72 nm	26 nm (Ip=0,05)	23 nm (Ip=0,1)	18 nm (Ip=0,06)
$PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$	13 nm (Ip=0,07)	11 nm 48 nm	23 nm (Ip=0,04)	18 nm (Ip=0,03)	15 nm (Ip=0,07)

Tableau 5.2 Rayons hydrodynamiques apparents et indices de polydispersité obtenus en DLS par la méthode des cumulants ou par analyse CONTIN des micelles issues des solutions à 1g/L de PMMA-*b*-PMAA+ PS-*b*-P4VP dans le THF

	PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$	PS_{31}-*b*-$P4VP_{178}$	PS_{192}-*b*-$P4VP_{180}$	PS_{100}-*b*-$P4VP_{182}$	PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$
$PMMA_{79}$-*b*-$PMAA_{26}$	_	3,6 nm	6,7 nm	4,9 nm	4,1 nm
$PMMA_{54}$-*b*-$PMAA_{27}$	_	3,2 nm	4,6 nm	4,5 nm	3,5 nm
$PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{27}$	_	3,5 nm	4,5 nm	4,8 nm	2,9 nm
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$	2,8 nm	2,9 nm	5 nm	3,7 nm	3,1 nm
$PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{89}$	2,0 nm	2,8 nm	8,3 nm	4,6 nm	3 nm
$PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$	_	3 nm ~100 nm	4,5 nm	4,6 nm	3,5 nm

Tableau 5.3 Rayons hydrodynamiques apparents obtenus en DLS par la méthode des cumulants des micelles issues des solutions à 1g/L de PMMA-*b*-PMAA+PS-*b*-P4VP dans le DMF.
_ : Aucune mesure obtenue (intensité diffusée trop faible)

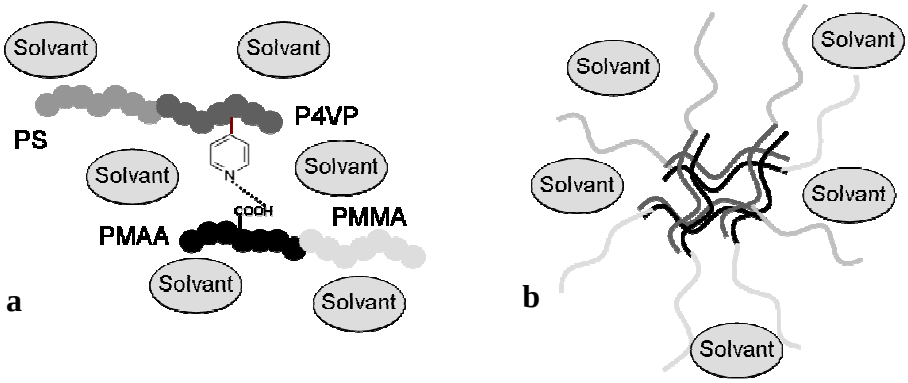

Figure 5.4 Formation de complexes solubles a) et insolubles induisant la formation de micelles b)

Les graphiques représentant les distributions de taille CONTIN des micelles des solutions dans le THF de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ et de $PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ + PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$ sont représentés dans les figures 5.5 et 5.6.

Les résultats des mesures DLS effectuées à 3 angles (45°, 90° et 135°) montrent que des objets sphériques sont formés en solution, sans agrégation, excepté pour les systèmes comportant plusieurs populations.[9,10] En effet, lorsqu'il n'y a pas de dépendance angulaire, ceci signifie que les objets en solution diffusent de la même façon dans toutes les directions indiquant leur sphéricité.

Pour les solutions ne contenant qu'une seule population, les rayons hydrodynamiques associés au maximum du pic dans les graphiques CONTIN sont similaires aux rayons hydrodynamiques déterminés par la méthode des cumulants, en accord avec la formation d'objets monodisperses bien définis. Ceci est encore confirmé par les

faibles valeurs des indices de polydispersité calculés par la méthode des cumulants (Tableau 5.2).

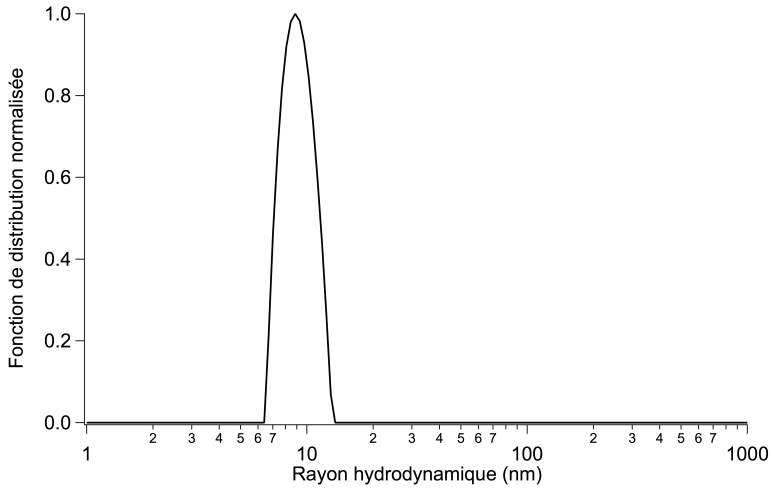

Figure 5.5 Distribution des rayons hydrodynamiques d'une solution de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ dans le THF obtenue par analyse CONTIN des données de DLS

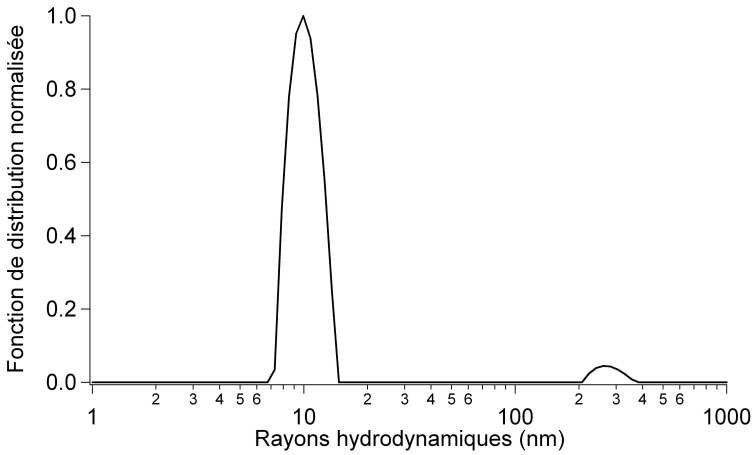

Figure 5.6 Distribution des rayons hydrodynamiques d'une solution de $PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{27}$ + PS_{31}-*b*-$P4VP_{178}$ dans le THF obtenue analyse CONTIN des données de DLS

Afin de confirmer les résultats obtenus par DLS, des solutions de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ et de $PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ + PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$ dans le THF ont été analysées par TEM.

Les images obtenues (Fig 5.7) confirment la présence de micelles en solution. On peut constater que les rayons hydrodynamiques obtenus par imagerie et ceux obtenus par DLS sont pratiquement identiques (Tableau 5.4). En effet, le contrastage des échantillons analysés par imagerie permet d'observer le cœur mais aussi la chevelure ce qui explique les tailles de micelles similaires pour les analyses DLS et TEM. Cependant, on aurait pu imaginer que les tailles obtenues en TEM soient plus faibles que celles obtenues en DLS car les échantillons TEM sont analysés après séchage de la solution sur des grilles. De ce fait, la couronne des micelles devrait alors être effondrée sur le cœur ce qui diminuerait le rayon des micelles par rapport à celui obtenu en DLS.[11,12]

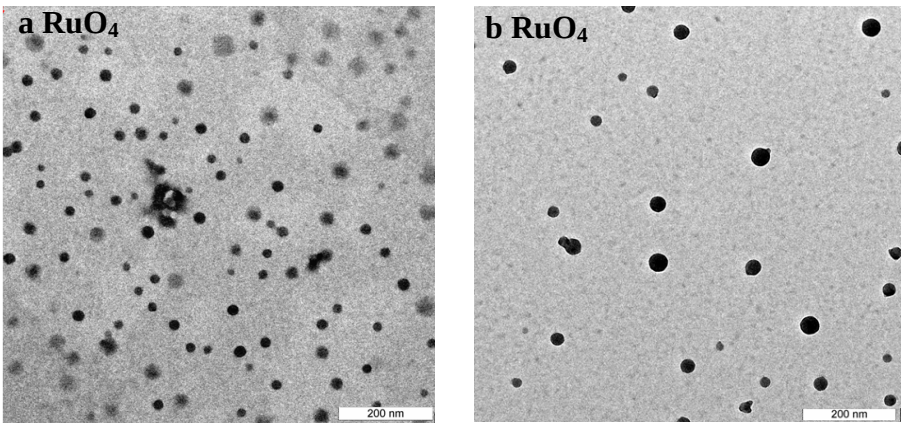

Figure 5.7 Images TEM de micelles formées par les complexes a) $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ et b) $PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ +PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$ dans le THF.

	R (nm) TEM	Rh (nm) DLS
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$	$9 \pm 1{,}5$	10
$PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ +PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$	14 ± 3	14,9

Tableau 5.4 Rayons des micelles formées par les complexes $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ et $PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ +PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$ dans le THF obtenus en TEM et en DLS

Les solutions de ces deux systèmes dans le DMF ont été analysées par imagerie TEM. Conformément aux résultats obtenus précédemment, aucune structure n'a été visualisée confirmant la présence de complexes solubles ou d'unimères pour ces systèmes.

5.2.2 Influence de la longueur des blocs.

Après avoir constaté que le solvant utilisé était important pour la formation des micelles, la longueur des blocs a été modifiée afin de voir son influence sur la taille ou la forme des micelles obtenues.

Des solutions de différents complexes de copolymères ont été préparées dans le THF, en gardant le rapport stœchiométrique de 1 entre les blocs complexants, et analysés en DLS à 25°C (Tableau 5.2). Plusieurs solutions contenant des mélanges de copolymères PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP, où seule la longueur d'un bloc des copolymères varie, ont été comparées.[13] Les résultats obtenus sont présentés dans les graphiques des figures 5.8 et 5.9.

D'après ces graphiques (Fig 5.8 et 5.9), on remarque qu'une augmentation de la longueur de chacun des blocs augmente la taille des micelles. Ceci devrait être d'autant plus marqué lorsqu'il s'agit d'une augmentation de la taille des blocs PMAA et P4VP qui sont les

blocs complexants c'est-à-dire constituant le cœur de la micelle.[4] En effet, les prédictions théoriques et les observations expérimentales sur d'autres systèmes micellaires démontrent que la taille globale des micelles ainsi que leur nombre d'agrégation dépendent beaucoup plus fortement de la taille des blocs formant le cœur que de ceux formant la chevelure de la micelle.[14] Cependant, cela ne semble pas totalement vérifié pour le système étudié. En s'attardant sur le copolymère PS-*b*-P4VP, on remarque que l'augmentation des blocs PS et P4VP entraîne une augmentation de la taille des micelles mais le bloc PS, constituant la couronne, entraîne une augmentation plus importante que le bloc de cœur P4VP. En revanche, le bloc complexant du copolymère PMMA-*b*-PMAA (PMAA) induit quant à lui une augmentation de la taille des micelles quand sa longueur augmente contrairement au bloc PMMA. De plus, le bloc PMAA, par la présence de protons sur ses fonctions acides carboxyliques, peut facilement former des liaisons hydrogènes que ce soit avec le bloc P4VP ou avec lui-même alors que le bloc P4VP quant à lui serait « passif » dans la formation de ponts hydrogènes. Dans cette hypothèse, le bloc PMAA dicterait le processus d'assemblage des complexes insolubles et imposerait la taille du cœur micellaire final. Néanmoins, il faut remarquer que la taille et l'augmentation de la longueur des blocs ne sont pas identiques pour chacun des blocs des copolymères. En effet, bien que les longueurs des blocs du copolymère PMMA-*b*-PMAA soient bien plus faibles que celles du copolymère PS-*b*-P4VP, on remarque que les longueurs des blocs PS et P4VP sont multipliées par 2 alors que les

longueurs des blocs PMAA et PMMA sont elles multipliées par 3. C'est pourquoi les résultats obtenus montrent une plus faible augmentation de la taille des micelles avec l'augmentation des blocs PMMA qu'avec les blocs PS. En revanche, on constate également que la taille des micelles est plus fortement augmentée lors de l'augmentation du bloc PMAA par rapport à celle du bloc P4VP dû au fait que le bloc PMAA est plus que multiplié par 3 alors que le bloc P4VP est quant à lui multiplié par 2.

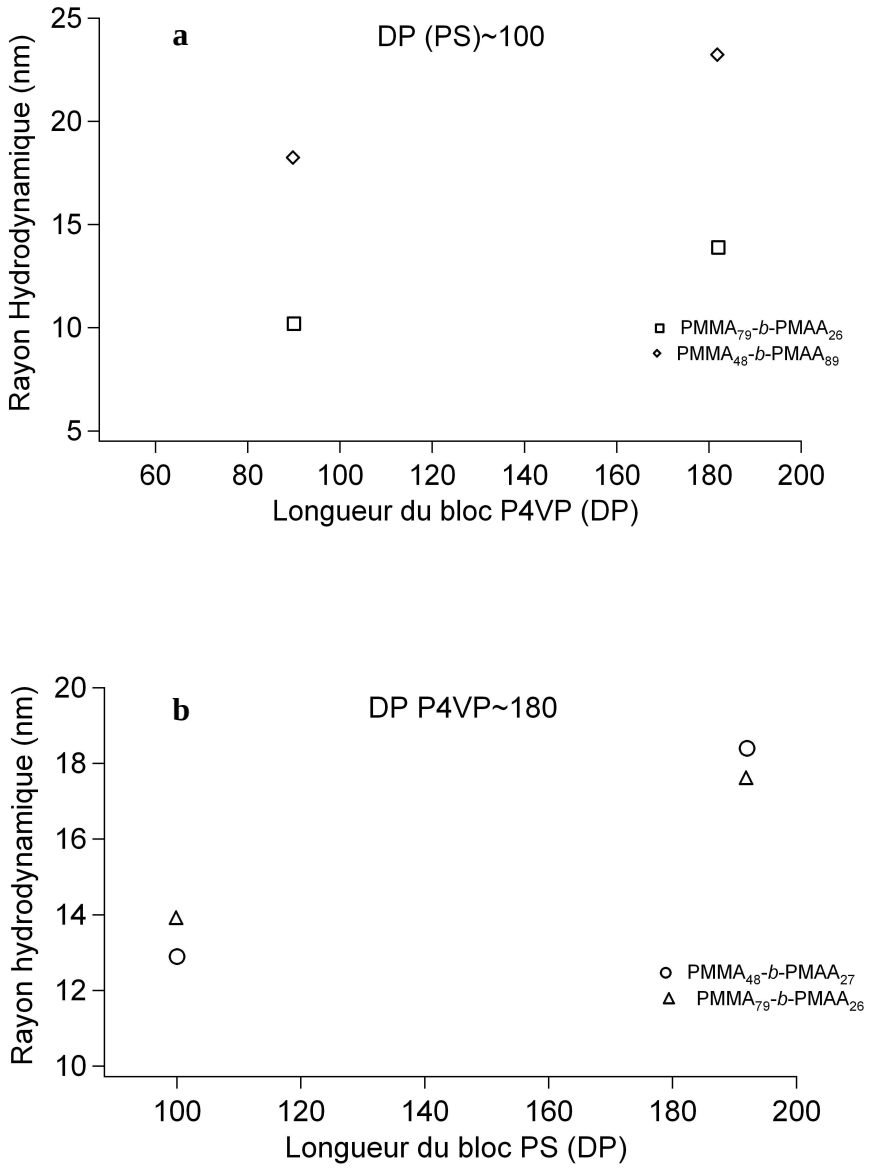

Figure 5.8 Influence de la longueur des blocs sur la taille des micelles : a) variation de la longueur du bloc P4VP, b) variation de la longueur du bloc PS.

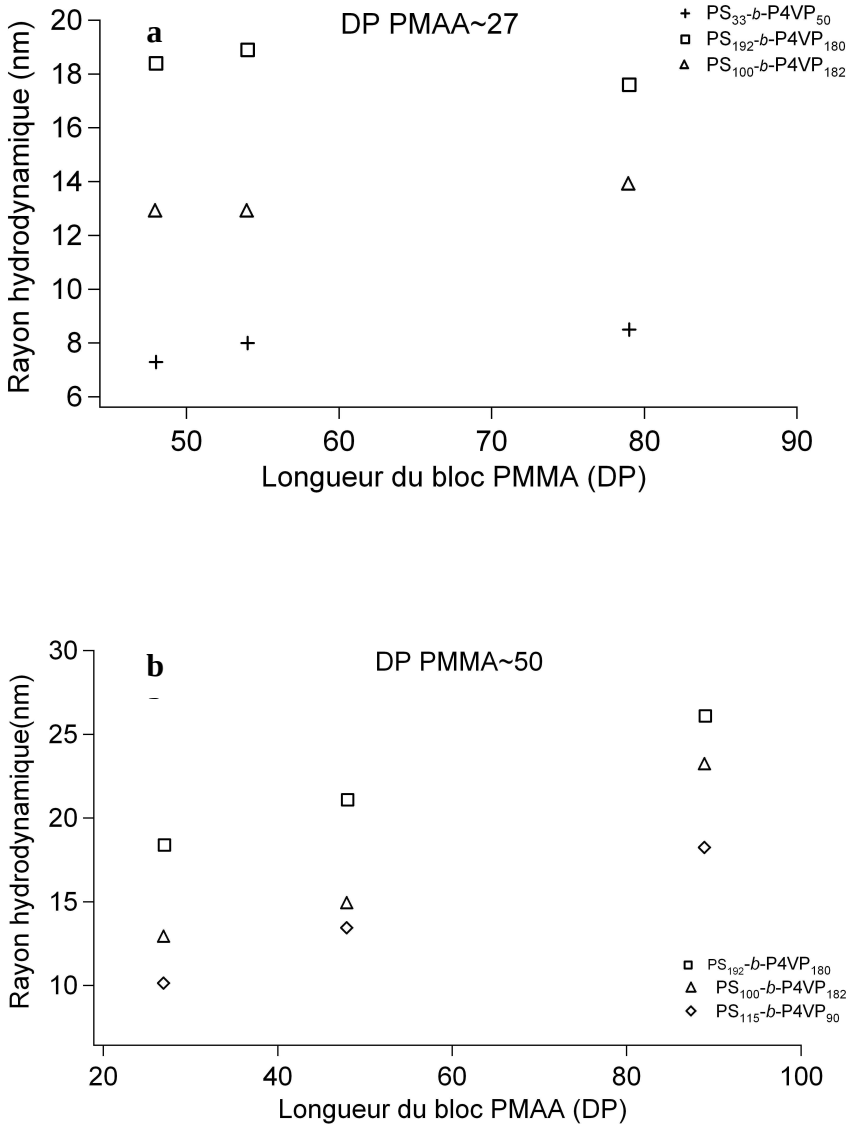

Figure 5.9 Influence de la longueur des blocs sur la taille des micelles : a) variation de la longueur du bloc PMMA, b) variation de la longueur du bloc PMAA.

5.2.3 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexant

Afin de déterminer si le rapport entre les blocs complexants modifie la taille ou la morphologie des micelles obtenues, la quantité de l'un des deux blocs constituant le complexe a été modifiée.[15]

Trois solutions ont été étudiées. Ces solutions sont les mélanges des copolymères $PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ + PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$; $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ et $PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{27}$ + PS_{31}-*b*-$P4VP_{178}$. Les échantillons ont été préparés avec 2 fois plus de PMAA (en moles par rapport au P4VP) ou 2 fois plus de P4VP (en moles par rapport au PMAA) dans les solvants THF et DMF puis ont été analysés par DLS. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux 5.5 et 5.6.

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que l'ajout d'une plus grande quantité de l'un ou l'autre bloc n'a eu aucun effet sur les objets obtenus dans les solutions de THF (Tableau 5.5). Pour les solutions de DMF, on remarque qu'en ajoutant 2 fois plus de PMAA, il semble que de nouveaux objets soient formés.[15] Cependant on constate qu'il reste encore majoritairement des unimères (Tableau 5.6).

Les mesures ayant été effectuées à trois angles (45°, 90° et 135°) et les résultats obtenus étant similaires aux trois angles, on peut affirmer que les solutions ne contenant qu'une seule population contiennent uniquement des objets sphériques.[9,10]

THF	Rh de départ	Rh avec 2 fois plus de PMAA	Rh avec 2 fois plus de P4VP
$PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ +PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$	15 nm	14 nm	14 nm
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$	10 nm	9,5 nm	8,1 nm
$PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{27}$ +PS_{31}-*b*-$P4VP_{178}$	10 nm	9,1 nm (85%) 60 nm (15%)	8,3 nm

Tableau 5.5 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexants sur les rayons hydrodynamiques des micelles issues des solutions à 1g/L de PMMA-*b*-PMAA+PS-*b*-P4VP dans le THF.

DMF	Rh de départ	Rh avec 2 fois plus de PMAA	Rh avec 2 fois plus de P4VP
$PMMA_{71}$-*b*-$PMAA_{82}$ +PS_{115}-*b*-$P4VP_{90}$	3,5 nm	~100 nm	4 nm
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$	2,8 nm	2,3 nm (35%) 75,8 nm (65%)	–
$PMMA_{48}$-*b*-$PMAA_{27}$ +PS_{31}-*b*-$P4VP_{178}$	3,5 nm	2,4 nm (20%) 62,6 nm (80%)	–

Tableau 5.6 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexants sur les rayons hydrodynamiques des micelles issues des solutions à 1g/L de PMMA-*b*-PMAA+PS-*b*-P4VP dans la DMF.

Les graphiques représentant les distributions de taille CONTIN des micelles des solutions dans le THF et dans le DMF de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ avec deux fois plus de PMAA et deux fois plus de P4VP sont représentés dans les figures 5.10 et 5.11. D'après ces résultats on remarque une deuxième population de grande taille dans les solutions de DMF lorsqu'on ajoute deux fois plus de PMAA Cependant, celle-ci semble aussi présente dans le graphique représentant la distribution de taille pour le mélange de copolymères avec un rapport de 1 pour les blocs complexants. Bien qu'une deuxième population soit observée, le pic d'intensité de la plus petite population (qui diffuse donc moins) n'étant pas négligeable par rapport à celui de la plus grande, il est possible d'affirmer que la

quantité d'objets de petites tailles est plus importante que celle des objets de grandes tailles.

Cet effet n'est cependant pas observable avec l'ajout de deux fois plus de P4VP dans le DMF ni dans les solutions de THF. Ceci suggère que, dans le THF, des interactions via ponts hydrogènes relativement fortes s'établissent entre les blocs PMAA et P4VP des copolymères mélangés. Ces interactions se forment certainement via un mécanisme coopératif en visant une stœchiométrie 1:1 entre unités MAA et 4VP en interaction. Le respect de cette stœchiométrie permet de maximiser l'interaction entre les blocs PMAA et P4VP au détriment des interactions avec le solvant (THF). Le résultat est l'insolubilisation de ces complexes PMAA/P4VP menant à la formation de cœurs micellaires denses et de micelles bien définies.

L'ajout d'un excès d'unités 4VP ou MAA par rapport à cette stœchiométrie idéale n'ayant pas d'effet sur les caractéristiques des micelles, on peut donc penser que l'excès de copolymères PS-*b*-P4VP ou PMMA-*b*-PMAA n'est pas incorporé dans les micelles « idéales » de stœchiométrie 4VP/MAA 1 :1. Ces chaînes en excès existeraient donc comme unimères en solution.

La situation est totalement différente dans le DMF où les interactions MAA/4VP ne sont pas suffisamment fortes pour contrebalancer les interactions polymères/DMF. Dès lors, dans le DMF, les polymères restent sous forme d'unimères.

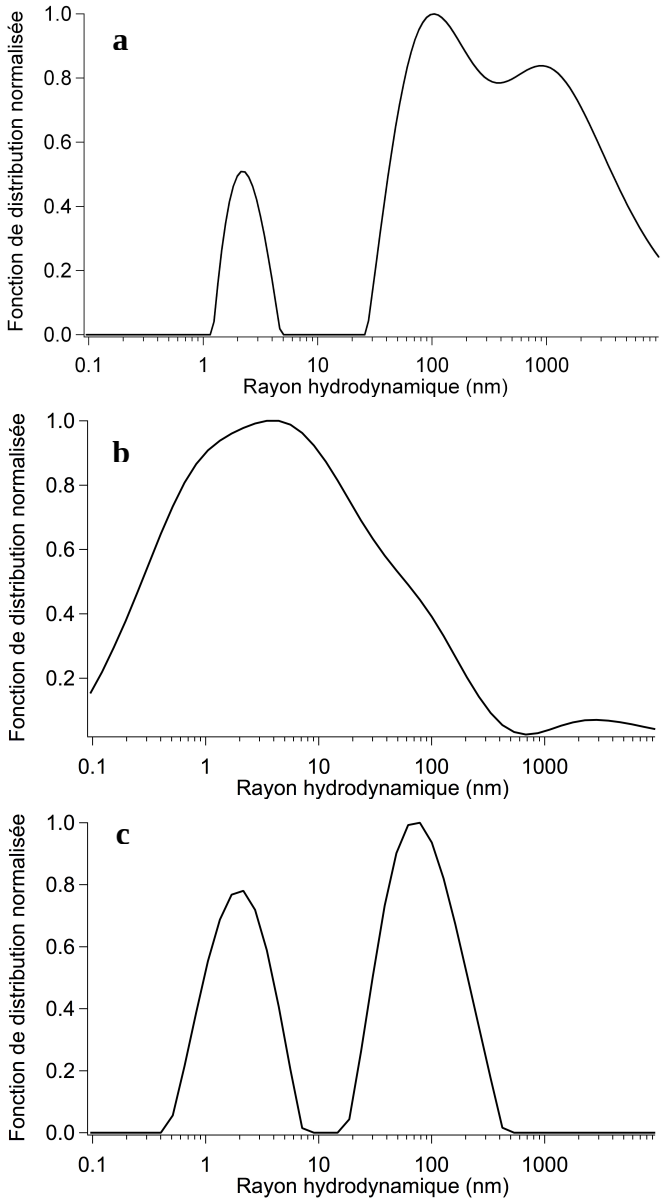

Figure 5.10 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ a) à la stoechiométrie, b) avec 2 fois plus de P4VP, c) avec 2 fois plus de PMAA dans le DMF obtenues par analyse CONTIN des données de DLS.

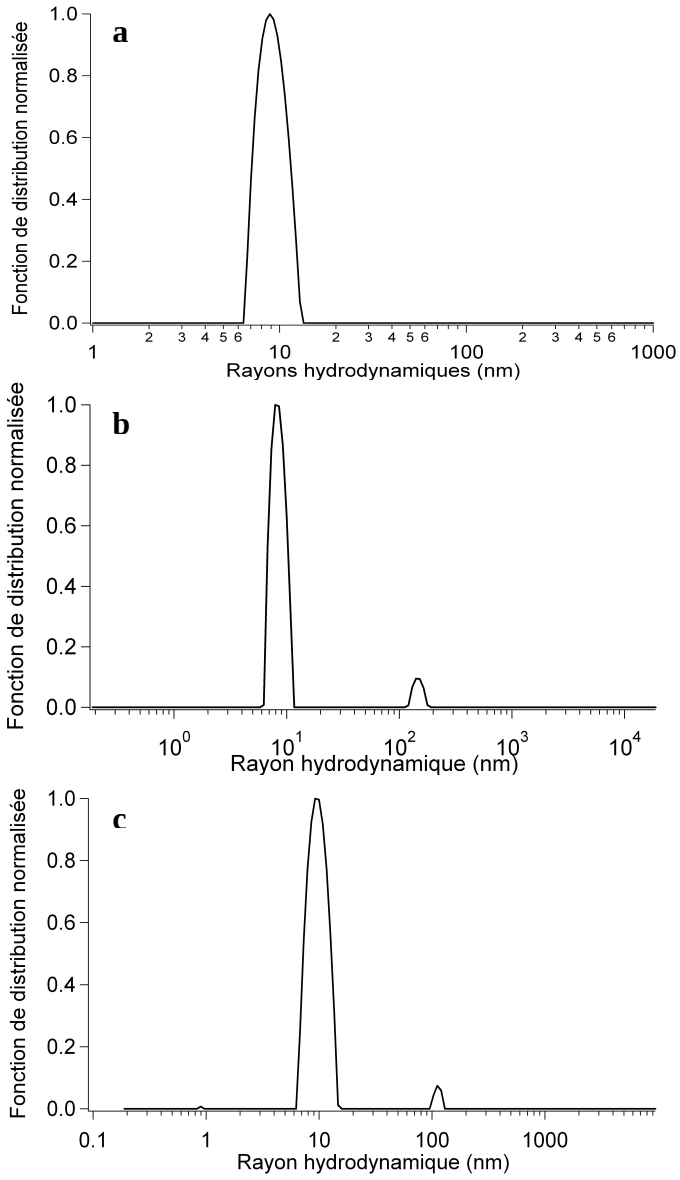

Figure 5.11 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ a) à la stoechiométrie, b) avec 2 fois plus de P4VP, c) avec 2 fois plus de PMAA dans le THF obtenues par analyse CONTIN des données de DLS.

L'ajout d'un excès d'unités 4VP ou d'unités MAA ne semble pas permettre de changer cette situation. On aurait pu penser, dans le cas de l'ajout de 2 fois plus de MAA, que la dimérisation via ponts hydrogènes entre unités MAA en excès agirait comme une force motrice supplémentaire qui permettrait d'insolubiliser les complexes. Si cette dimérisation se réalisait de manière inter-complexes, on aboutirait à la limite à un cœur micellaire de complexes stabilisés par réticulation via dimérisation des unités MAA (Fig 5.12)

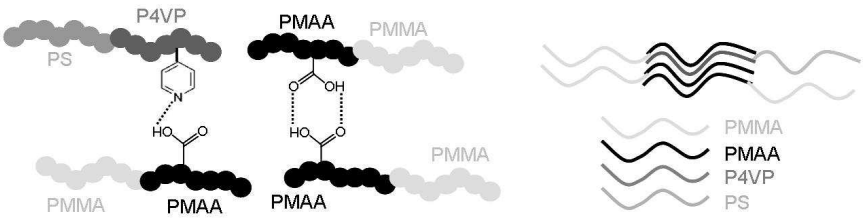

Figure 5.12 Représentation schématique de complexes stabilisés par réticulation via dimérisation des unités MAA.

Enfin, une dernière méthode pour infirmer la présence d'objets dans la solution de DMF avec deux fois plus de PMAA est l'imagerie. Une solution de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ dans le DMF avec deux fois plus de PMAA a été analysée par cryo-TEM. La figure 5.13 montre les images obtenues. Ces images étant très floues, elles ne nous permettent pas de conclure quant à la présence ou non d'objets en solution, bien que l'utilisation du cryo-TEM permette de figer les objets en solution afin d'observer les micelles sans que celles-ci ne soient altérées par un séchage de l'échantillon. La taille des objets observés sur les images obtenues par cryo-TEM est relativement

similaire à celle obtenue en DLS[16]. Cependant, comme la couronne des hypothétiques micelles n'est pas contrastée, celle-ci n'est pas visible sur les images obtenues. Du fait de la forte concentration en objets et de la présence d'objets plus ou moins grands, un intervalle de tailles des objets plutôt qu'une taille précise est reporté dans le tableau 5.7. On remarque alors que la taille des micelles obtenues serait supérieure aux tailles de la plus petite population d'objets obtenues en DLS mais elle serait aussi inférieure à la taille de la plus grande population. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'en DLS, les rayons des objets correspondent à la fois au cœur et à la couronne alors qu'en cryo-TEM, la couronne n'est pas visible, ce qui empêche de la prendre en compte pour la mesure du diamètre des objets présents en solution. Le cœur, probablement gonflé de solvant, serait alors le seul à être visible sur les images obtenues. Cependant, le résultat le plus plausible concernant cet échantillon serait l'absence d'objets définis en solution.

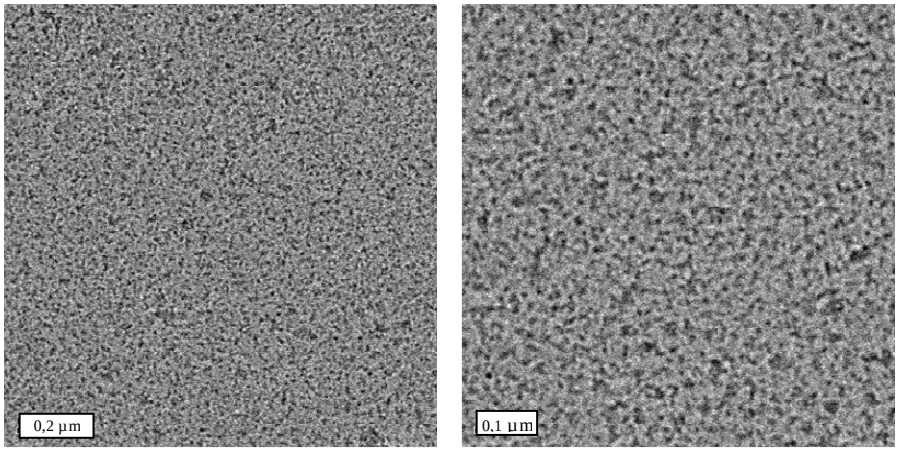

Figure 5.13 Image cryo-TEM de micelles formées par les complexes $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ dans le DMF avec deux fois plus de PMAA.

	Rh (nm) TEM	Rh (nm) DLS
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ avec 2 fois plus de PMAA	[10-35]	2,3 nm (35%) 75,8 nm (65%)

Tableau 5.7 Rayons des micelles formées par les complexes $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ dans le DMF avec deux fois plus de PMAA obtenus en cryo-TEM et en DLS.

5.3 Conclusion

L'étude des solutions de PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP a montré que ces deux copolymères pouvaient former des micelles en solution. Celles-ci sont constituées d'un cœur de complexes formés entre les blocs PMAA et P4VP grâce à des liaisons hydrogènes, et d'une couronne hétérogène contenant les blocs PS et PMMA.

Il a été montré que ces micelles ne sont pas obtenues systématiquement. En effet leur formation est influencée par différents paramètres qui ont été étudiés dans ce chapitre.

Le choix du solvant est important. Ainsi, dans le THF des micelles sont formées alors que dans le DMF, soit il y a formation de complexes solubles, soit les chaînes polymériques restent sous forme d'unimères. L'influence du rapport stœchiométrique des blocs complexants n'est quant à elle pas observable que ce soit pour les solutions de THF ou de DMF.

Enfin, la longueur des blocs a une influence non négligeable sur la taille des micelles. Cette étude effectuée dans les solutions de THF a montré que plus on augmente la taille des différents blocs, plus la taille du rayon des micelles augmente et ce phénomène est d'autant

plus marqué pour les blocs de PMAA constituant le cœur de la micelle et fournissant les protons pour la formation de liaisons hydrogènes.

L'objectif de cette étude était de former des micelles de type Janus ou « Patchy » et d'investiguer le comportement de mélange de copolymères en variant différents paramètres afin de former des micelles. Ces polymères pouvant interagir par interactions non-covalentes, ceci permet d'éviter la synthèse d'un terpolymère tribloc qui est plus complexe que la synthèse de deux diblocs. Il a été montré que des micelles ont donc été formées et que la longueur des blocs avait une influence non négligeable sur la taille des micelles. Cependant, il n'a pas été possible d'observer la formation de domaines dans la couronne de celles-ci. Ceci étant certainement dû au fait que la longueur des blocs non complexants est trop petite pour observer une possible ségrégation dans la chevelure. Néanmoins, il est intéressant de constater que le choix d'un système de diblocs permet d'avoir à la fois le cœur mais aussi la couronne qui sont hétérogènes, contrairement à un tribloc seul en solution. De plus, le fait de pouvoir changer le rapport stœchiométrique entre les blocs complexants est un bon exemple de l'utilité de l'utilisation d'un mélange de diblocs à la place d'un tribloc. Cependant, il a été vu que, pour ce système, ce paramètre n'avait pas d'influence sur la taille ou la formation de micelles dans des solvants non sélectifs, mais ce n'est pas le cas pour tous les mélanges de diblocs. Dans le cas d'un tribloc seul en solution, le rapport stœchiométrique du bloc insoluble ne peut bien évidemment

pas être modifié, du fait qu'il n'y a qu'un seul bloc, sans synthétiser un autre terpolymère tribloc. Cependant, il est aussi possible de synthétiser un terpolymère tribloc pouvant lui aussi réagir via interactions non covalentes avec un homopolymère ou un copolymère. Dans ce cas, les micelles obtenues auront elles aussi un cœur et une couronne hétérogènes et le rapport stœchiométrique des blocs complexants pourra lui aussi être modifié pour voir son influence sur la formation ou la taille des micelles.

De fait, pour compléter les résultats obtenus dans ce chapitre, le comportement d'un terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS mélangé à du PAA et similaire au système de complexe PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP étudié ici sera investigué. De cette manière, il sera possible de comparer les objets formés en solution dans les mêmes solvants pour ces deux différents systèmes.

Pour cela, la synthèse de ce terpolymère tribloc sera abordée au chapitre 6 et la caractérisation de ce polymère mélangé à un homopolymère PAA sera vue au chapitre 7.

Partie expérimentale

Matériel. Le diméthylformamide (DMF, Fischer Scientific, grade HPLC) et le tétrahydrofurane (THF, VWR chemicals) sont utilisés sans purification préalable. Les polymères polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) ont été achetés chez Polymer Source Inc. et les poly(méthacrylate de méthyle)-*bloc*-poly(acide méthacrylique) (PMMA-*b*-PMAA) ont été synthétisés dans le laboratoire de C. Detembleur.

Préparation des micelles. Les solutions des systèmes PS-*b*-P4VP et PMMA-*b*-PMAA sont préparées en mélangeant les copolymères PS-*b*-P4VP et PMMA-*b*-PMAA pour former des complexes par liaisons hydrogènes entre les blocs PMAA et P4VP. La quantité de chacun des polymères et le volume du solvant sont ajustés pour obtenir une concentration totale de complexes de $1 g.L^{-1}$ après le mélange. Les solutions de micelles sont obtenues en dissolvant les copolymères dans les solvants appropriés (THF ou DMF) puis en ajoutant l'une des deux solutions dans la deuxième.[17] Ces solutions sont soumises aux ultra-sons pendant une heure puis filtrées sur des filtres de porosité de 0,2µm avant de procéder aux mesures.

Méthode analytique.

Diffusion dynamique de la lumière. Voir chapitre 3

Microscopie électronique à transmission. Voir chapitre 3.

Références bibliographiques

[1] N. I. Georgiev, R. Bryaskova, R. Tzoneva, I. Ugrinova, C. Detrembleur, S. Miloshev, A. M. Asiri, A. H. Qusti, V. B. Bojinov, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **2013**, *21*, 6292-9302

[2] S. H. Kim, M. J. Misner, T. P. Russel, *Advanced Materials*, **2008**, *20*, 4851

[3] G. Riess, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107

[4] K. Fujimori, G. T. Trainor, M. J. Costigan, *Journal of Polymer Science*, **1984**, *22*, 2479-2487

[5] N. Hameed, Q. Guo, *Journal of Polymer Science Part B,* **2009**, *47*, 1192.

[6] J. F. Gohy, S. K. Varshney, S. Antoun, R. Jérôme, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 9298

[7] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, , J.-F. Gohy, *Langmuir*, **2007**, *23*, 4618–4622

[8] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, S. K. Varshney, J.-F. Gohy, *Polymer*, **2007**, *48*, 2306-2311.

[9] R. Ja-Hyoung., K. Ho-Joong, H. Zhegang, L. Eunji, L. Myongsoo *Angewandte Chemie International Edition,* **2006**, *45*, 5304-5307

[10] T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. W. M. Dress, A. Müller, *Nature,* **2003**, *426*, 59-62

[11] P. S. Mohanty, H. Dietsch, L. Rubatat, A. Stradner, K. Matsumoto, H. Matsuoka, P. Schurtenberger, *Langmuir* **2009,** *25*, 1940-1948

[12] A. Walther, M. Hoffmann, A. H. E. Müller, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *120*, 723-726

[13] M. Moffit, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Accounts of Chemical Research*, **1996,** *29*, 95-102

[14] J. F. Gohy, *Advances in Polymer Science*, **2005**, *190*, 65-136

[15] N. Lefèvre, C.A. Fustin, J.F. Gohy, *Macromolecular Rapid Communications*, **2009,** *30*, 1871-1888

[16] R. Erhardt, M. Zhang, A. Böker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Journal of American Chemical Society*, **2003**, *125*, 3260-3267

[17] J. Rodriguez-Hernandez, F. Checot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Progress in Polymer Science*, **2005**, *30*, 691-724

Chapitre 6

SYNTHESE ET AUTO-ASSEMBLAGE D'UN TERPOLYMERE TRIBLOC PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS

Résumé

Dans ce chapitre, la synthèse et l'auto-assemblage d'un terpolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-bloc-poly(4-vinylpyridine)-bloc-polystyrène (PMMA-b-P4VP-b-PS) bien défini est abordée. Le but est de comparer le comportement du nouveau terpolymère en solution à celui du système de diblocs (PMMA-b-PMAA+PS-b-P4VP) abordé au chapitre précédent. L'auto-assemblage de ce nouveau polylmère a ensuite été étudié en solution organique (THF et DMF). Pour cela, des solutions de terpolymère seul ainsi que de mélanges de terpolymère et poly(acide acrylique) (PAA) ont été préparées. L'ajout de PAA dans les solutions de PMMA-b-P4VP-b-PS permet la formation de complexes entre l'homopolymère et le bloc central P4VP du tribloc. De cette manière des micelles constituées d'un cœur de complexe PAA/P4VP et d'une couronne hétérogène de blocs PS et PMMA sont formées, et celles-ci ont été comparées à celles obtenues par le système de PMMA-b-PMAA + PS-b-P4VP.

6.1 Introduction

La synthèse d'un terpolymère tribloc de type PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS n'a encore jamais été réalisée et celle-ci est très intéressante afin de pouvoir observer le comportement de ce polymère en solution.

En effet, le but de cette synthèse était de préparer un terpolymère tribloc comparable au système PMMA-*b*-PMAA + PS-*b*-P4VP vu au chapitre 5. De cette manière il sera possible de comparer les objets formés en solution par un mélange de copolymères AB + CD formant un complexe entre les blocs B et D constituant le cœur des micelles et ceux obtenus par un système ABC + D formant également un complexe avec les blocs B et D. En effet les systèmes constitués de triblocs ou de mélanges de diblocs ne forment pas obligatoirement les mêmes objets en solution.[1,2,3] En effet, Abetz et al. ont montré que le mélange de deux copolymères à blocs font apparaître de nouvelles morphologies à l'état solide par rapport à celles obtenues par une solution de copolymères ou de terpolymères triblocs seuls. Ces nouvelles morphologies peuvent être, par exemple, de type structures lamellaires non centro-symétriques ou composées d'interfaces gyroides multiples.[2] Par contre, il n'existe, à notre connaissance, aucune étude comparant les caractéristiques des micelles formées par un tribloc et un mélange de diblocs en solution.

Dans cette partie, le terpolymère PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS est étudié seul et mélangé à un homopolymère PAA qui jouera le rôle du bloc PMAA dans le système AB + CD. Le choix du PAA ne pose pas de problème car l'intérêt est d'induire la formation de ponts

hydrogènes entre le bloc P4VP et le bloc PAA. De plus, l'utilisation du PMAA ou du PAA a le même effet sur la taille ou sur la morphologie des objets micellaires obtenus. En effet, Wang et al. ont montré que lorsque du PAA ou du PMAA étaient ajoutés à des solutions de PS-*b*-PEO dans le DMF, des liaisons hydrogènes entre le bloc PEO et les blocs PAA ou PMAA sont formées.[4] Les micelles constituées d'un cœur de bloc PS et d'une couronne de blocs PEO sont alors modifiées induisant la formation de complexes PEO/PAA ou PEO/PMAA dans la couronne. Les auteurs ont montré que le comportement des mélanges lors de l'ajout de PAA ou de PMAA était similaire. Cependant, ils ont aussi mis en évidence que la concentration critique en eau, c'est-à-dire la concentration en eau au-delà de laquelle des micelles sont formées, était plus basse lors de l'ajout de PAA et plus élevée avec du PMAA en comparaison avec le système PS-*b*-PEO dans un mélange DMF/eau.

Le tribloc peut former des liaisons hydrogènes via son bloc central P4VP avec l'homopolymère PAA. Les micelles obtenues seront alors constituées d'un cœur de complexe P4VP/PAA insoluble et d'une couronne hétérogène formée de PS et de PMMA (Fig 6.1).[5]

Ce système sera étudié dans différents solvants avec des concentrations en complexe de 1 $g.L^{-1}$.

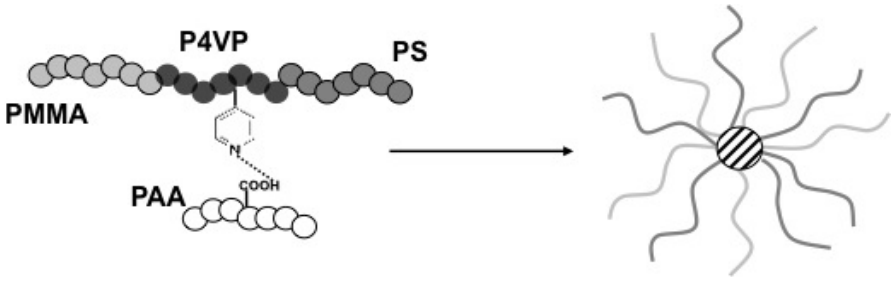

Figure 6.1 Formation de micelles par complexation via liaisons hydrogènes des blocs PAA et P4VP

6.2 Synthèse du tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS

Afin de synthétiser le terpolymère tribloc désiré, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome a été privilégiée. L'ATRP semble être une bonne méthode à adopter du fait qu'un terpolymère similaire, le poly(*tert*-butyl méthacrylate)-*bloc*-polystyrène-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (P*t*BMA-*b*-PS-*b*-P4VP) constitué des blocs PS et P4VP mais dans un ordre différent a déjà été synthétisé par cette technique.[4]

La synthèse de ce tribloc a pour but de comparer le comportement de ce polymère avec le comportement du mélange de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ et PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ étudié dans le chapitre précédent. C'est pourquoi il est nécessaire que les degrés de polymérisation des blocs du terpolymère soient du même ordre de grandeur pour chacun des blocs identiques au système de dibloc.

Cette synthèse sera effectuée en utilisant les trois étapes suivantes:

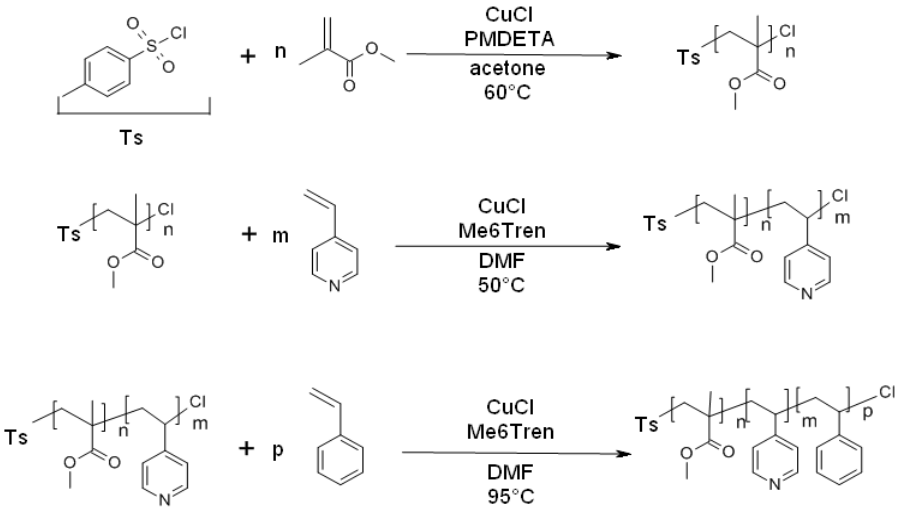

Figure 6.2 Synthèse du terpolymère triséquencé PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS

6.2.1 Synthèse du premier bloc PMMA-Cl

La synthèse du polyméthacrylate de méthyle a été réalisée par ATRP du méthacrylate de méthyle. Le but était d'obtenir un degré de polymérisation pour ce bloc de 30 et de garder le chlore terminal afin d'utiliser ce polymère comme macroamorceur. Pour cela, le système catalytique utilisé est le chlorure de cuivre avec le PMDETA à 60°C dans l'acétone. Le choix de ce ligand, une amine linéaire, permet d'obtenir une polymérisation du méthacrylate bien contrôlée.[7-8] L'amorceur utilisé est le chlorure de para-toluène sulfonyle.[9-10]

Après un travail d'optimisation pour trouver les conditions idéales de synthèse, nous avons synthétisé ce premier bloc dans les

conditions suivantes : $[MMA]_0/[Ts\text{-}Cl]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0$ = 135/1/0.5/0.5 à 60°C, dans 50% en volume d'acétone.

L'objectif était d'obtenir un DP de 30 avec un taux de conversion maximum de 30% pour limiter les réactions de terminaisons irreversibles.

Le degré de polymérisation du PMMA a été vérifié par RMN ^1H et son indice de polydispersité par GPC (Fig 6.3 et 6.4).

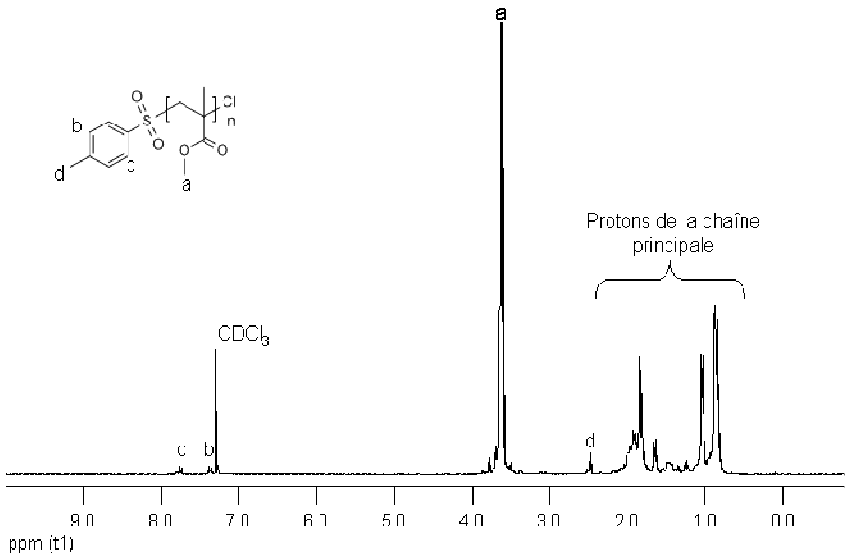

Figure 6.3 Spectre RMN ^1H du PMMA-Cl synthétisé dans les conditions $[MMA]_0/[Ts\text{-}Cl]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0$ = 135/1/0.5/0.5 à 60°C, dans 50% en volume d'acétone.

Le spectre RMN ^1H obtenu (Fig 6.3) permet de déterminer la composition molaire de l'homopolymère synthétisé. Pour cela, il faut donc observer les intensités relatives attribuées aux protons de la fonction $–O\text{-}CH_3$ du PMMA qui se trouvent à 3,6 ppm et celles à 2.5 ppm qui correspondent aux protons du méthyle de l'amorceur Ts-Cl.

Le PMMA obtenu présente une masse molaire moyenne en nombre calculée par RMN Mn_{calc} de 4400 g.mol^{-1}, une masse molaire moyenne en nombre par GPC Mn_{GPC} = 6500 g.mol^{-1}, un degré de polymérisation de 38 et un indice de polydispersité de 1.09.

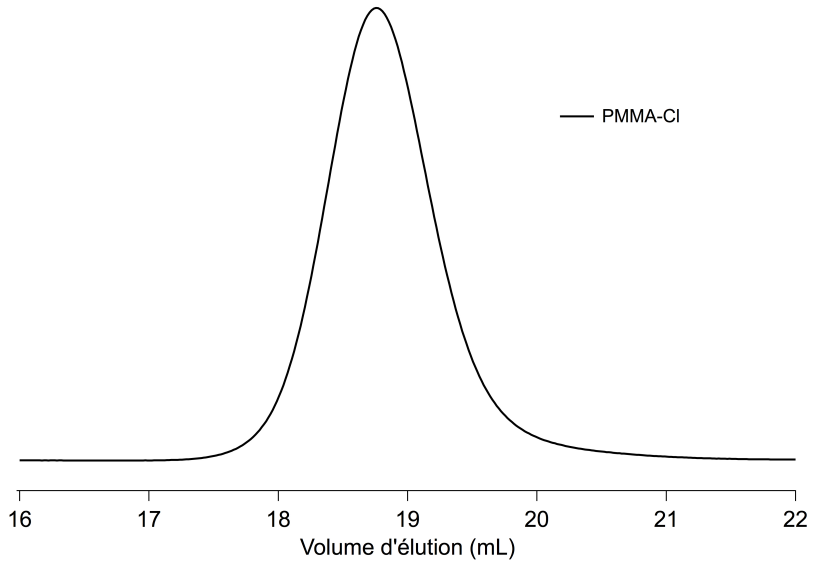

Figure 6.4 Chromatogramme GPC du PMMA-Cl synthétisé dans les conditions $[MMA]_0/[Ts\text{-}Cl]_0/[CuCl]_0/[PMDETA]_0$ = 135/1/0.5/0.5 à 60°C, dans 50% en volume d'acétone.

6.2.2 Synthèse du copolymère dibloc PMMA-*b*-P4VP-Cl

La synthèse du deuxième bloc du terpolymère tribloc a été amorcée par le PMMA synthétisé précédemment dans les conditions suivantes : $[4VP]_0/[PMMA\text{-}Cl]_0/[CuCl]_0/[Me6Tren]_0$= 400/1/1/0.5 à 50°C dans le DMF (Fig 6.5). Le Me6TREN a été sélectionné comme ligand car celui-ci diminue la compétition entre le ligand et la 4VP. En effet, à la fois la 4VP et la P4VP sont des ligands de coordination qui

peuvent interagir, dans ce système, avec le catalyseur métallique CuCl. [7-11-12]

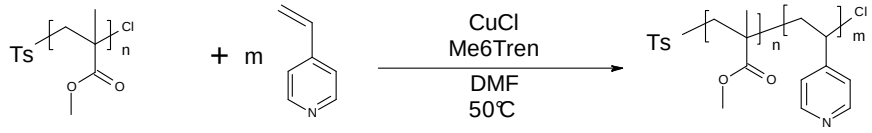

Figure 6.5 Réaction de synthèse pour le copolymère PMMA-*b*-P4VP.

Afin d'obtenir un polymère avec un faible indice de polydispersité et un degré de polymérisation proche de 30, plusieurs expériences ont été réalisées pour optimiser la synthèse du second bloc du polymère.

Le taux de conversion, et donc le degré de polymérisation du polymère, ont été obtenus par RMN ^{1}H. Le spectre obtenu montre la présence de 2 signaux correspondant aux protons de la P4VP, le premier à 6.5 ppm et le deuxième à 8.4 ppm (Fig 6.6).

Le copolymère PMMA-*b*-P4VP-Cl a également été caractérisé par GPC. La figure 6.7 a montré la présence d'un épaulement qui correspond à un reste de PMMA ce qui est dû a des chaînes de PMMA-Cl qui n'ont pas réamorcé ou qui ont perdu leur fonctionnalité Cl terminale. Une purification par GPC préparative (colonne Biobeads 5×1) a donc été effectuée pour enlever le PMMA restant. Sur le chromatogramme, le déplacement entre le pic de PMMA et le pic de PMMA-*b*-P4VP confirme la croissance de la chaîne. Le PMMA-*b*-P4VP obtenu (à 8.5% de conversion) présente une M_{ncalc}=8300 g/mol, une masse molaire moyenne en nombre par GPC M_{nGPC}=15200 g/mol,

un indice de polydispersité après purification de 1.17 et un degré de polymérisation de 34.

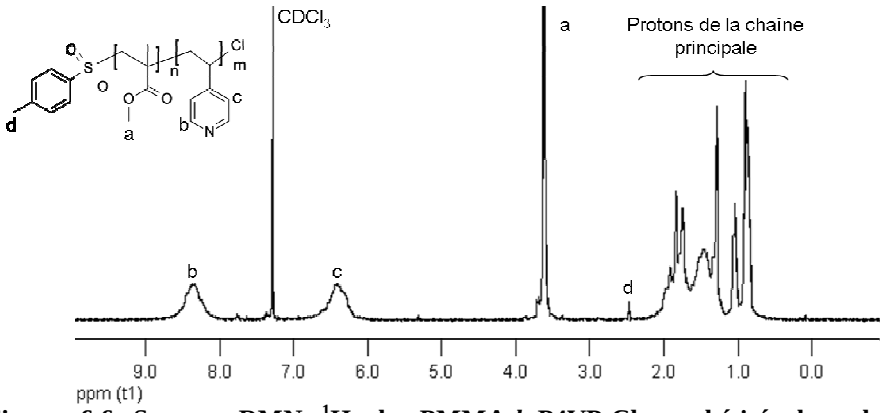

Figure 6.6 Spectre RMN ^{1}H du PMMA-*b*-P4VP-Cl synthétisé dans les conditions $[4VP]_0/[PMMA\text{-}Cl]_0/[CuCl]_0/[Me6Tren]_0$= 400/1/1/0.5 à 50°C, dans 50% de DMF.

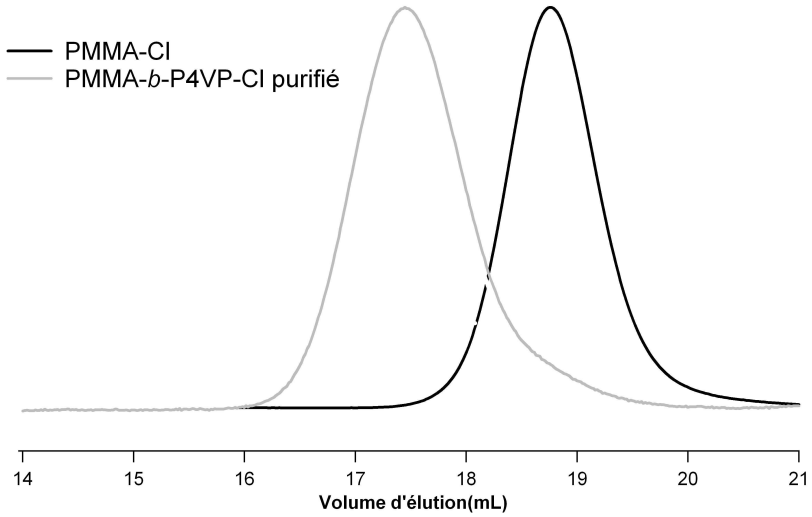

Figure 6.7 Superposition des chromatogrammes GPC du PMMA-Cl et du PMMA-*b*-P4VP-Cl purifié

6.2.3 Synthèse du terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS

Après avoir synthétisé le dibloc PMMA-*b*-P4VP-Cl, celui-ci a été utilisé comme macroamorceur pour la polymérisation du styrène.[13] De cette manière, un terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS a pu être obtenu.

Ce troisième bloc a été synthétisé dans les conditions suivantes : $[St]_0/[PMMA\text{-}b\text{-}P4VP\text{-}Cl]_0/[Cu(I)Cl]_0/[Me6Tren]_0$ = 300/1/1/1 à 95°C dans 75% de DMF (Fig 6.8).

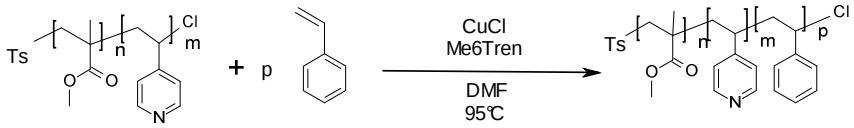

Figure 6.8 Synthèse du terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS.

Afin d'optimiser la polymérisation du bloc polystyrène, plusieurs expériences ont été réalisées. L'objectif était d'obtenir un bloc PS avec un DP d'environ 30 et un indice de polydispersité le plus faible possible.

Les résultats des expériences ont montré que plus la température est basse et plus l'indice de polydispersité diminue. En effet, les polymérisations à 95°C ont donné les meilleurs résultats, c'est-à-dire les polymères les mieux définis avec de faibles indices de polydispersité. De fait, à plus haute température, l'homopolymérisation du styrène est favorisée.[14] Après la

purification du polymère, nous avons pu obtenir le degré de polymérisation du polystyrène grâce au spectre RMN ^{1}H du polymère précipité. Celui-ci montre la présence de signaux à 6.6 ppm et 7.2 ppm qui correspondent aux protons aromatiques du polystyrène (Fig 6.9).

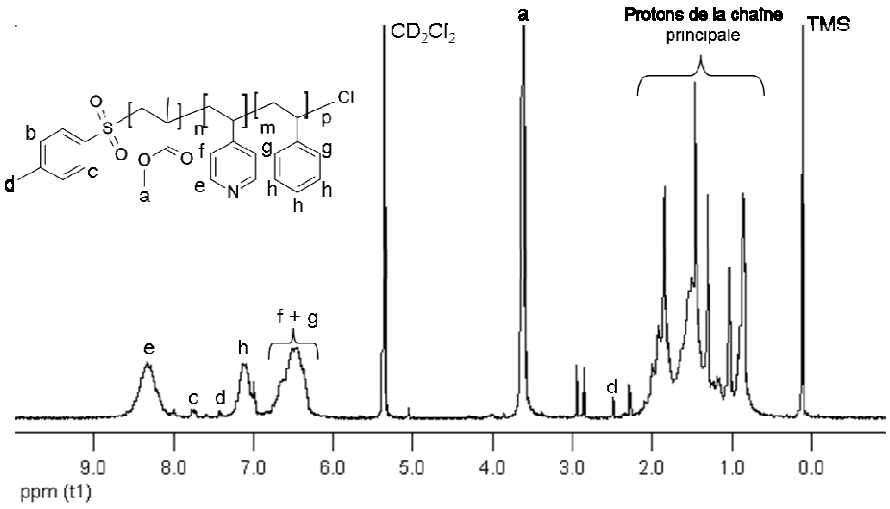

Figure 6.9 Spectre RMN ^{1}H du PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS synthétisé dans les conditions $[St]_0/[PMMA\text{-}b\text{-}P4VP\text{-}Cl]_0/[CuCl]_0/[Me6Tren]_0$= 300/1/1/1 à 95°C, dans 75% de DMF.

Le PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS a été caractérisé en GPC (Fig 6.10). Le déplacement entre le pic du PMMA-*b*-P4VP et le pic du PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS indique une croissance de la chaîne. Le terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS obtenu présente une masse molaire moyenne en nombre calculée à partir des résultats des analyses RMN M_{ncalc}= 10900 g.mol^{-1} et une masse molaire moyenne en nombre par GPC M_{nGPC}=25400g.mol^{-1}, un indice de polydispersité de 1.3 et un degré de polymérisation du styrène de 20.

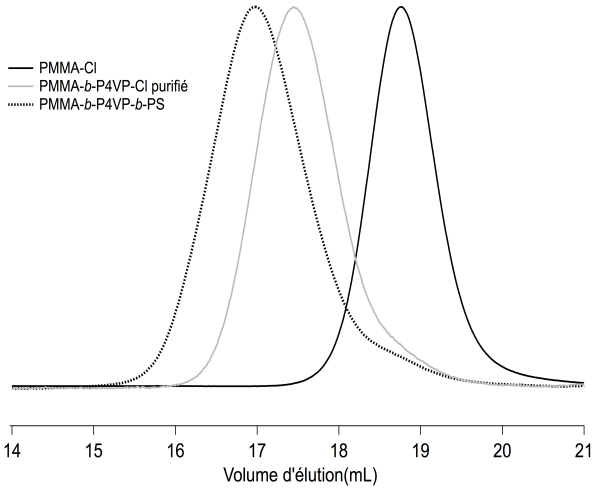

Figure 6.10 Superposition des chromatogrammes GPC du PMMA-Cl, du PMMA-*b*-P4VP-Cl et du PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS

Finalement, un terpolymère $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} bien défini a été obtenu et celui-ci peut convenir pour l'étude d'auto-assemblage.

6.3 Etude du comportement en solution du PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS et du mélange PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS/PAA

6.3.1 Influence du solvant

Dans cette étude, une solution de terpolymère tribloc ainsi qu'une solution d'un mélange de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA ont été préparées dans deux solvants différents, le THF et le DMF afin de voir l'influence du choix du solvant sur la formation ou non d'objets en solutions.[5-15]

Dans toutes les expériences présentées dans cette section, le rapport molaire unités 4VP/AA a été maintenu à 1. Il est en effet bien connu que les micelles les plus denses et les mieux définies sont obtenues dans ces conditions.[16]

Deux homopolymères PAA ont été utilisés, un PAA_{25} et un PAA_{160} (les nombres en indice représentent les degrés de polymérisation moyen des blocs correspondants). Ceux-ci ont été achetés chez Aldrich et ont été synthétisés par polymérisation anionique.

Les solutions ont été analysées en DLS et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.1.

	DMF		THF	
	Rh (nm)	Ip	Rh (nm)	Ip
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20}	-	-	-	-
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25}	4.6	0.318	30	0.108
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{160}	-	-	35	0.113

Tableau 6.1 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des micelles issues des solutions à 1g/L de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA dans le DMF et le THF obtenus en DLS par la méthode des cumulants.
-: Aucune mesure obtenue (intensité diffusée trop faible)

D'après ces résultats, on remarque que le tribloc $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} seul ne conduit pas à la formation d'objets en solution alors que mélangé au PAA, des micelles sont formées dans les solutions de THF. Ceci s'explique par le fait qu'un complexe insoluble dans le THF formé via des liaisons hydrogènes entre les blocs PAA et P4VP induit la formation de micelles constituées d'un cœur de complexes et d'une couronne hétérogène de blocs PS et PMMA.

De plus, il est aussi possible de constater un effet du choix du solvant sur la formation ou non de micelles. En effet, comme pour le système de PMMA-*b*-PMAA + PS-*b*-P4VP étudié au chapitre 5, dans le DMF, les polymères ne forment pas de complexes du fait de la capacité du solvant à former des ponts hydrogènes et entrant donc en compétition avec les blocs complexants. Ceci explique donc l'absence de micelles dans les solutions de DMF.

Afin d'obtenir une première information sur la morphologie des micelles formées, des mesures à différents angles ont été réalisées. En effet, une non-sphéricité des objets en solution se traduira par une dépendance angulaire du signal DLS en raison d'une distribution spatiale inhomogène des modes de diffusion.[17,18] Les mesures étant similaires à trois angles différents 45°, 90° et 135°, il est donc possible d'affirmer que les objets obtenus dans les solutions de THF sont sphériques. De plus la droite obtenue dans le graphique représentant la fonction $\Gamma=f(q^2)$ (ou Γ représente les cumulants et q la valeur absolue du vecteur de diffusion) confirme qu'il n'existe pas de dépendance angulaire pour cet échantillon (Fig 6.11).

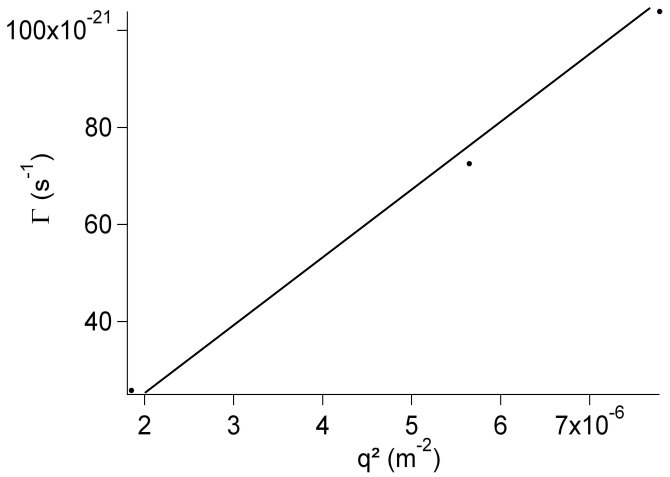

Figure 6.11 Relation linéaire de dépendance entre Γ et q² pour la solution de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA dans le THF

Le graphique représentant la distribution de taille CONTIN des micelles de la solution dans le THF de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} est représenté dans la figure 6.12.

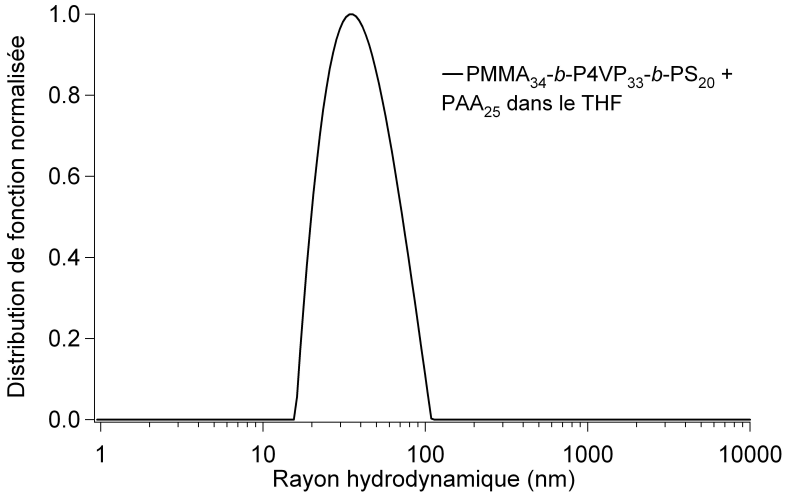

Figure 6.12 Distribution des rayons hydrodynamiques des solutions de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA dans le THF obtenue par analyse CONTIN des données de DLS.

Après avoir obtenu les résultats DLS révélant la présence d'objets sphériques en solution dans le THF, de l'imagerie TEM a été effectuée sur les solutions de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA afin de confirmer la présence de micelles. Les images obtenues sont regroupées dans la figure 6.13.

Dans le cas du système $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25}, on remarque la présence de chapelets de micelles sphériques (Fig 6.13 a). Ces chapelets sont très certainement formés lors de la préparation des échantillons sur les grilles TEM. En effet, lors de la préparation, une goutte de solution micellaire est déposée sur une grille puis séchée, et enfin contrastée par du RuO_4. De ce fait, lors du séchage, il est possible que les micelles présentes en solution s'agrègent pour former les chapelets visibles sur les images TEM.

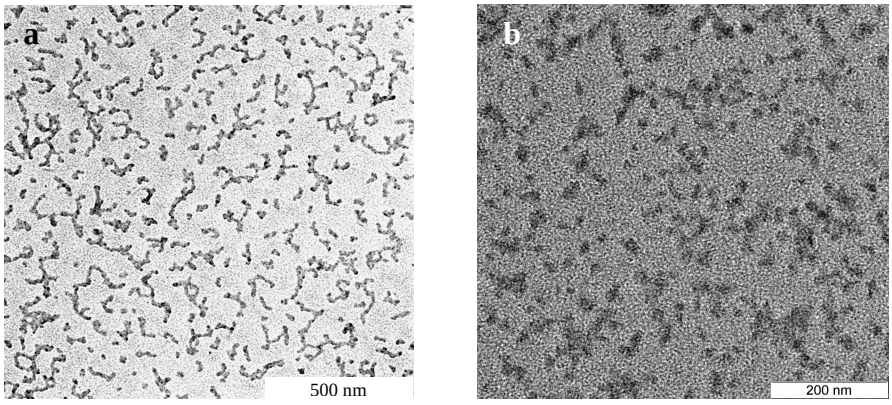

Figure 6.13 Images TEM de micelles formées par les complexes $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} (a) et PAA_{160} (b) dans le THF après contrastage au RuO_4.

La figure 6.13 b) montre quant à elle les objets présents dans la solution de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{160} dans le THF. Bien

que cette image TEM soit moins définie que la figure 6.13 a), on peut cependant observer la présence d'objets sphériques en solution.

Ces analyses prouvent bien la présence de micelles sphériques dans les solutions préparées dans le THF. Les rayons hydrodynamiques obtenus par imagerie et ceux obtenus par DLS ne sont pas identiques car les chevelures des micelles étant effondrées sur le cœur après séchage de la solution sur les grilles, le rayon des micelles en TEM est plus petit par rapport à celui obtenu en DLS.[19]

Les valeurs des rayons des micelles des solutions analysées en TEM et en DLS sont regroupées dans le tableau 6.2.

	R (nm) TEM	Rh (nm) DLS
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25}	10,5 ± 2.8	30
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{160}	8.1 ± 1.8	35

Tableau 6.2 Rayons hydrodynamiques des micelles formées par les complexes $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} et $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{160} dans le THF obtenus en TEM et en DLS.

Ces résultats nous ont donc permis de constater que la taille de l'homopolymère PAA ajouté au tribloc $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} n'a pas vraiment d'influence sur la taille des micelles. En effet, les micelles obtenues dans des proportions stœchiométriques des blocs complexants ont des tailles semblables lorsque du PAA_{25} ou du PAA_{160} est ajouté. On aurait pu envisager une diminution de la taille des micelles lorsque le PAA ajouté a un degré de polymérisation plus faible mais d'après les résultats obtenus par imagerie il semble que l'inverse se produise. Cependant, en s'attardant sur les résultats obtenus par les mesures DLS, on observe une petite augmentation de

la taille des micelles lorsque le PAA passe d'un DP de 25 à un DP de 160. Les résultats contradictoires obtenus en TEM et en DLS nous empêchent donc de conclure clairement quant à l'influence de la longueur de l'homopolymère PAA sur la taille des micelles. Néanmoins, il est possible de dire que l'impact de ce paramètre ne modifient pas de manière importante la taille des objets observés alors qu'il y a une forte variation de la longueur du PAA.

Etant donné l'absence d'objets dans les solutions de DMF, celles-ci n'ont pas été analysées par imagerie.

6.3.2 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexants

Après avoir caractérisé le terpolymère tribloc synthétisé à une concentration de $1 g.L^{-1}$ en complexe P4VP/PAA, il a semblé intéressant d'étudier l'influence de la quantité de chacun des blocs complexants sur la formation ou non de micelles ainsi que sur la taille de ces micelles même si l'on peut s'attendre à ce que les micelles les mieux définies soient obtenues dans le cas d'un rapport stœchiométrique 4VP/AA 1 :1.[16]

Ces analyses ont été réalisées dans le DMF et le THF en modifiant le rapport stoechiométrique des blocs PAA et P4VP : deux fois plus de PAA et deux fois plus de P4VP. Les résultats obtenus par analyse DLS sont reportés dans le tableau 6.3.

	Rh de départ	Rh avec 2 fois plus de PAA	Rh avec 2 fois plus de PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25} **THF**	30 nm	37.1 nm	18.8 nm
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25} **DMF**	4.6 nm	12.6 nm	_

Tableau 6.3 Influence du rapport stœchiométrique des blocs complexants sur les rayons hydrodynamiques des micelles issues des solutions à 1g/L de PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS et PAA dans le THF et le DMF.

Les résultats du tableau 6.3 montrent que dans les solutions de THF, en ajoutant deux fois plus du bloc PAA, les rayons des micelles augmentent. On peut donc penser que tout le PAA est incorporé au sein des cœurs micellaires mais que toutes les unités AA n'interagissent pas avec les unités 4VP (en défaut). Cela conduirait alors à des cœurs moins denses, éventuellement solvatés, et donc à des micelles globalement plus grandes, en accord avec nos observations expérimentales (Fig 6.14).

Au contraire, en préparant les solutions avec deux fois plus de triblocs par rapport à l'homopolymère, les rayons des micelles sont plus faibles qu'avec un rapport stœchiométrique de 1. Ceci s'explique par le fait que dans la solution contenant deux fois plus de PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS, le PAA est en trop faible quantité pour former la structure micellaire idéale ce qui pourrait diminuer le nombre d'agrégation observé dans les micelles PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS/PAA. Des chaînes libres de PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS pourraient également coexister avec ces micelles (Fig 6.14).[20]

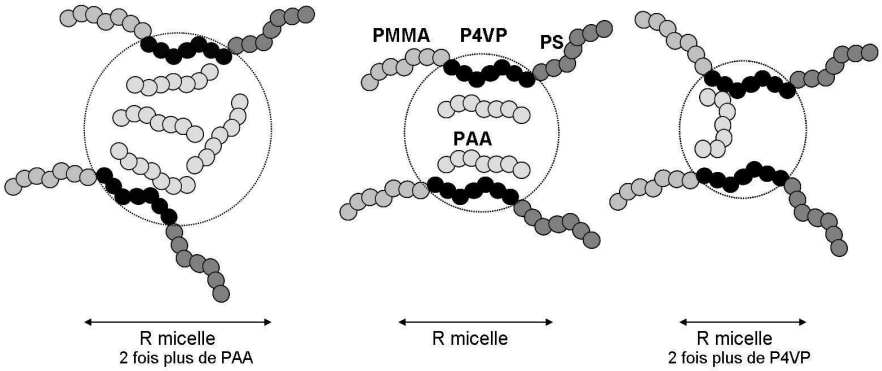

Figure 6.14 Représentation schématique de la répartition des blocs en fonction de la stœchiométrie du mélange.

Dans les solutions de DMF, on a pu constater avec surprise que l'ajout d'une plus grosse quantité de PAA induisait la formation d'objets en solution. Ces objets étant relativement bien définis et les populations mesurées aux différents angles (45, 90 et 135°) étant similaires, on peut penser que des micelles sphériques sont formées. Dès lors, la présence de PAA en excès permettrait aux blocs PAA et P4VP d'interagir tout de même via des liaisons hydrogènes ce qui impliquerait une diminution des interactions ponts hydrogènes avec le solvant.

Les graphiques représentant les distributions de taille CONTIN des micelles des solutions dans le THF et dans le DMF de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} avec deux fois plus de PAA et deux fois plus de P4VP sont représentés dans les figures 6.15 et 6.16. Ces résultats confirment l'apparition d'objets bien définis dans les solutions de DMF lorsque l'on ajoute deux fois plus de PAA ainsi que la variation de taille des micelles dans les solutions de THF lorsque la quantité de

PAA ou de P4VP est modifiée. Aucun effet n'est cependant observable avec l'ajout de deux fois plus de P4VP dans le DMF.

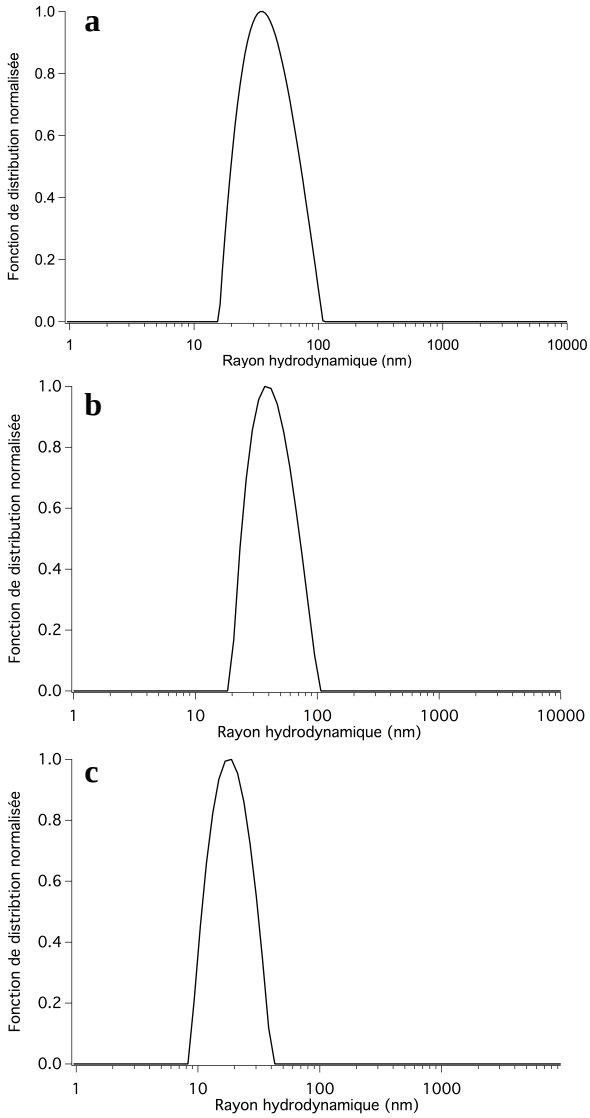

Figure 6.15 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} a) à la stœchiométrie, b) avec 2 fois plus de PAA, c) avec 2 fois plus de P4VP dans le THF obtenues par analyse CONTIN des données de DLS.

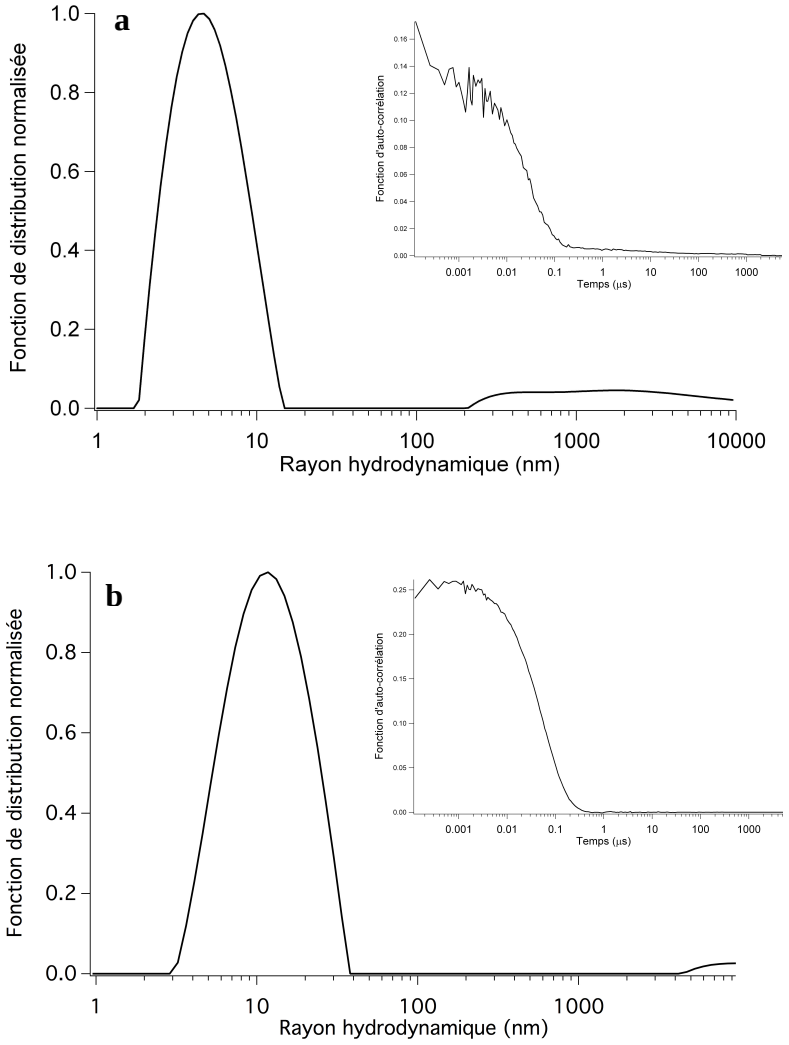

Figure 6.16 Distributions des rayons hydrodynamiques et fonction d'auto-corrélation des solutions de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} a) à la stœchiométrie, b) avec 2 fois plus de PAA, dans le DMF obtenues par analyse CONTIN des données de DLS.

6.3.3 Influence de l'ajout d'eau dans les solutions de DMF

Après avoir mis en évidence l'influence du solvant sur la formation des micelles, différentes quantités d'eau ont été ajoutées à des solutions du tribloc seul dans du DMF afin de voir si celles-ci induisaient la formation d'objets en solution. En effet, Eisenberg et al.[21] ont montré qu'il était possible de former des micelles « crew-cut » en ajoutant de l'eau dans des solutions de polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) dans le DMF. Le DMF, étant un bon solvant des deux blocs, permet de solubiliser le dibloc puis, l'ajout d'eau qui est un solvant sélectif du PAA, induit la formation de micelles avec un cœur de PS et une couronne de PAA.

Dans notre cas, les solutions de terpolymères triblocs $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF ne forment pas de micelles et l'ajout d'eau permet d'insolubiliser le bloc PS.

10, 20 et 30% d'eau ont été ajoutés à la solution à 1g.L^{-1} de tribloc et ces solutions ont été analysées par DLS. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.4.

DMF		DMF + 10% d'eau		DMF + 20% d'eau		DMF + 30% d'eau	
Rh (nm)	Ip	Rh (nm)	Ip	Rh (nm)	Ip	Rh (nm)	Ip
4.6	0.318	24.5 289	0.501	18.3 215	0.395	18.5	0.185

Tableau 6.4 Rayon hydrodynamique et indice de polydispersité des micelles issues des solutions à 1g/L de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF après ajout de différentes quantités d'eau obtenus par analyse CONTIN des données de DLS ou par la méthode des cumulants.

Les résultats du tableau 6.4 montrent que l'ajout d'eau induit la formation d'objets dans les solutions de DMF. En effet, après avoir ajouté 10% et 20% d'eau on voit apparaître deux populations. La première à environ 20 nm et la deuxième à environ 250 nm qui représentent respectivement des micelles et de plus gros agrégats. Lorsque 30% d'eau sont ajoutés, la population la plus grosse disparaît pour laisser place à une seule population mieux définie aux alentours de 20 nm correspondant à des micelles en solution. Cette observation suggère que la population à 250 nm observée à 10 et 20% d'eau corresponde à une structure intermédiaire de micelles en formation. Lorsque plus d'eau est ajoutée (30%), les blocs PS s'insolubilisent davantage, les cœurs des micelles se densifient et les structures intermédiaires de grandes tailles disparaissent.

Les distributions de taille CONTIN des populations des solutions de DMF avec 10 et 30% sont représentées dans les graphiques de la figure 6.17.

Ces graphiques permettent de constater la disparition de la plus grande population lorsque la quantité d'eau ajoutée augmente. En effet plus la quantité de non-solvant pour le bloc PS augmente et plus les micelles formées sont bien définies.

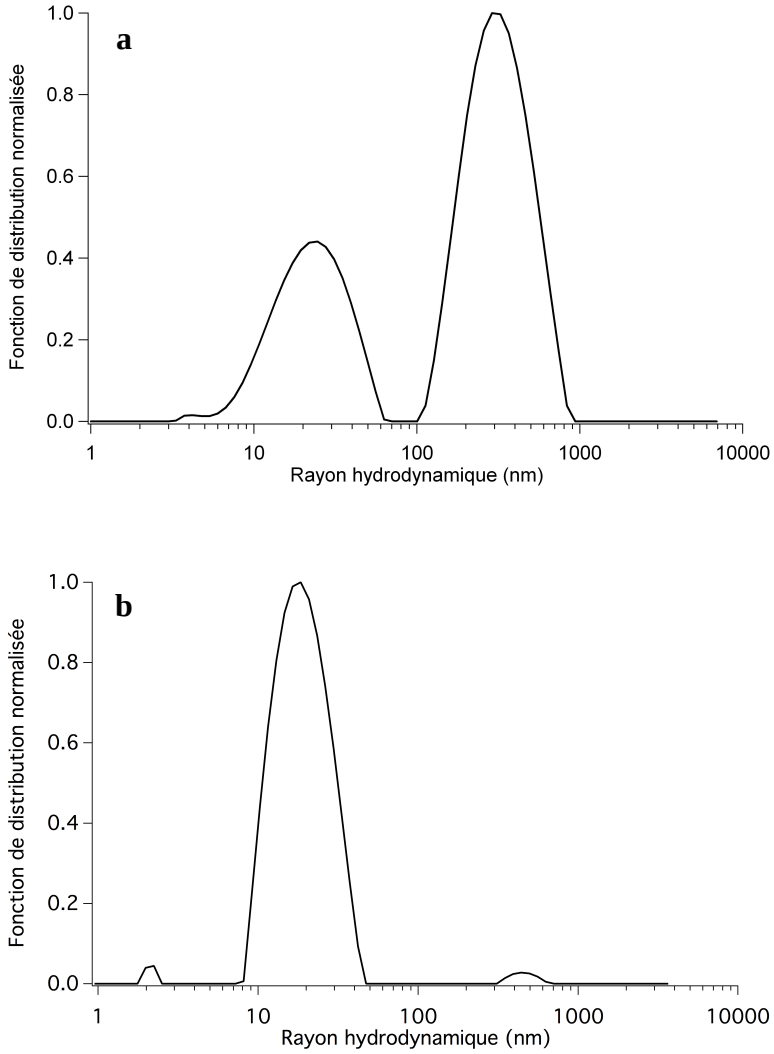

Figure 6.17 Distributions des rayons hydrodynamiques des solutions de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF avec a) 10% et b) 30% d'eau obtenues par analyse CONTIN des données de DLS.

Afin de confirmer la présence de micelles en solutions, la solution de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF avec 30% d'eau a

été analysée par imagerie. La figure 6.18 montre les images TEM obtenues.

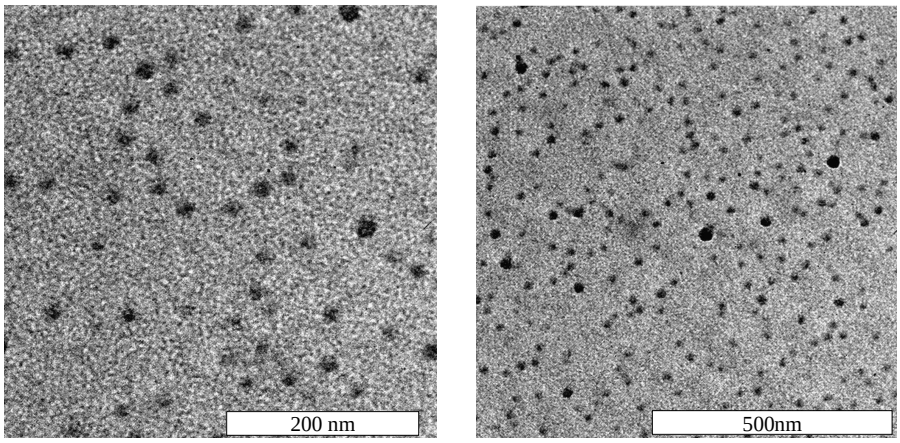

Figure 6.18 Images TEM de micelles formées dans les solutions de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF avec 30% d'eau.

L'imagerie permet de confirmer la présence d'objets sphériques bien définis dans les solutions de triblocs $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF avec 30% d'eau. Ces micelles sont constituées d'un cœur de PS et d'une couronne de blocs P4VP et PMMA.

En effet, l'ajout d'eau sur le système PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS modifie profondément la solubilité des différents composants du système, les blocs PS deviennent insolubles tandis que les blocs P4VP et PMMA restent solubles dans les conditions investiguées (30% d'eau dans le DMF). Pour ces raisons, nous pouvons donc proposer des micelles avec un cœur de PS et une chevelure de P4VP et PMMA lorsque 30% d'eau sont ajoutés à la solution initiale dans le DMF (Fig 6.19). Des résultats comparables ont précédemment été obtenus au

laboratoire sur un système similaire composé d'un copolymère PS-*b*-P4VP et d'un homopolymère de PAA.[22]

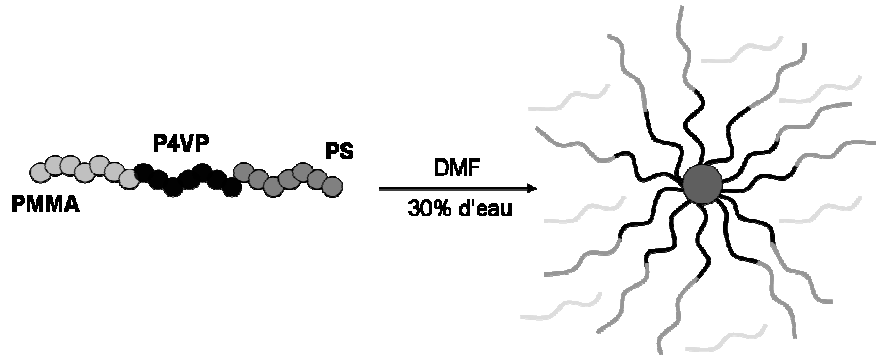

Figure 6.19 Formation de micelles avec un cœur de PS et une chevelure de PMMA et P4VP dans une solution de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} dans le DMF avec 30% d'eau.

6.4 Comparaison avec le système PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP

Dans le chapitre précédent, le comportement de mélanges de polymères PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP en solution a été étudié. Ces polymères ont la particularité de former des ponts hydrogènes entre les blocs PMAA et P4VP. Le complexe formé devient alors insoluble dans les solvants utilisés et on observe la formation de micelles comprenant un cœur de complexes et une couronne constituée des blocs PS et PMMA.

Il a été vu dans cette étude que la taille des micelles obtenues variait en fonction de différents paramètres tels que le choix du solvant, la longueur des blocs des copolymères ou encore le rapport stœchiométrique des blocs complexants.

Le terpolymère tribloc $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} (ABC + D) a été synthétisé dans le but de comparer son comportement en solution avec celui du système PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP (AB + CD).

Après avoir caractérisé le tribloc dans les mêmes solvants en présence d'un homopolymère de PAA, il est alors possible de comparer ces deux systèmes similaires du point de vue de la structure des blocs des polymères.

En effet, le terpolymère tribloc a été synthétisé de sorte de disposer d'un premier bloc de PMMA puis un bloc de P4VP pour terminer avec un bloc PS, ce qui permet, après l'ajout de PAA et complexation entre les blocs P4VP et PAA de former une micelle contenant un cœur de complexes et une couronne hétérogène constituée des blocs PS et PMMA de degrés de polymérisation similaires au système AB + CD (Fig 6.20).

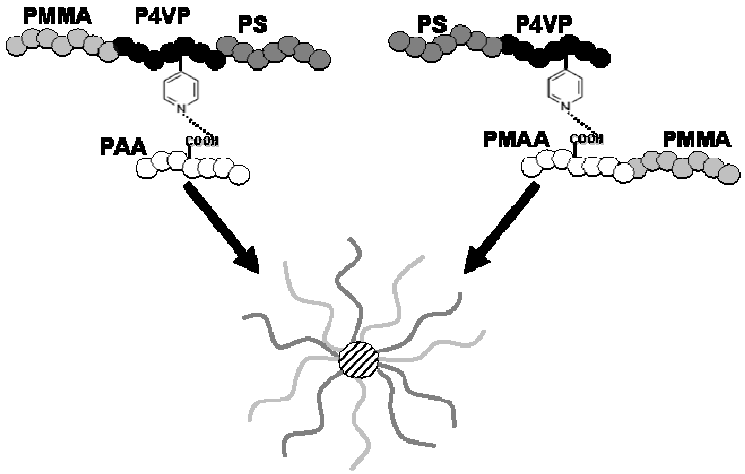

Figure 6.20 Formation de micelles par complexation via liaisons hydrogènes des blocs PAA ou PMAA et P4VP pour les systèmes ABC+ D et AB + CD

Les polymères du système AB + CD qui ont été comparés au système $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25} sont les polymères $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ et PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$. Les résultats obtenus pour chacun des systèmes montrent que malgré les longueurs similaires des blocs complexants et des blocs constituant la couronne des micelles, ces dernières n'ont pas la même taille.

En effet, les micelles formées avec le terpolymère tribloc sont caractérisées par un rayon hydrodynamique de 30 nm alors que celles qui ont été obtenues dans les solutions de $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ et PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ ont un rayon hydrodynamique de 10 nm (Tableau 6.5). Cette différence importante peut s'expliquer par le fait que l'auto-association des micelles ne s'effectue pas de la même manière. En effet, Yang et al.[23] ont montré, par la théorie, que les objets obtenus sont différents s'ils sont obtenus par une solution de tribloc en étoile ABC ou par un mélange du terpolymère ABC avec un dibloc AB dont les blocs sont identiques à ceux du tribloc ABC. Lorsqu'un copolymère AB est ajouté dans des proportions telles qu'il y ait le même nombre de molécules de diblocs et de triblocs, les auteurs ont constaté que les longues micelles bâtonnets obtenues dans la solution de tribloc se transforment en micelles de type « Hamburger » ou en micelles bâtonnets plus petites lorsque les blocs B et C du tribloc sont d'hydrophobicité identiques. Dans le cas où les blocs B et C ont des hydrophobicités différentes, les longues micelles de types bâtonnets présentes dans la solution de tribloc disparaissent pour faire apparaître des micelles de type « framboise » (Fig 6.21).

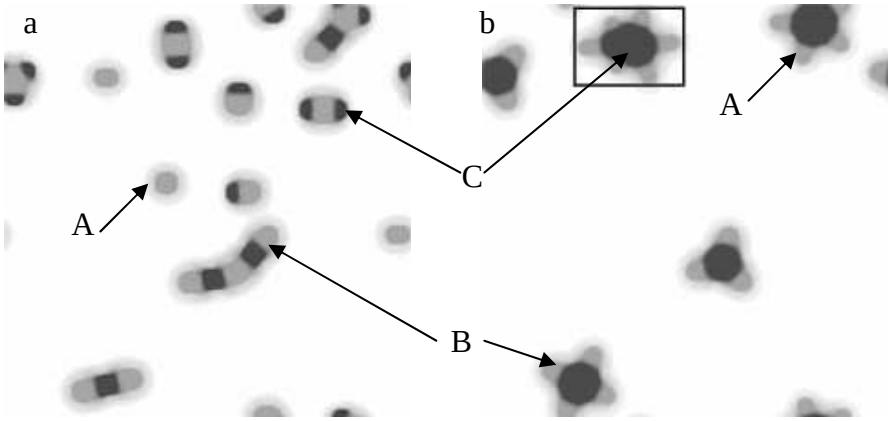

Figure 6.21 Micelles formées par un mélange de terpolymères triblocs en étoile ABC et de diblocs AB. (a) Les blocs B et C sont d'hydrophobicité identiques (micelles « hamburger » et micelles batonnets). (b) Les blocs B et C sont d'hydrophobicité différente (micelles « framboise »).[23]

Concernant l'influence des différents paramètres étudiés, on peut remarquer que le choix du solvant est important dans les deux cas, dans le THF des micelles sont formées mais pas dans le DMF. En revanche, le rapport stœchiométrique des blocs complexants n'a pas la même influence sur les deux systèmes. En effet, pour le système ABC + D, on remarque que lorsqu'il y a deux fois plus de PAA que de P4VP dans les solutions de THF, la taille des micelles augmente alors que ce n'est pas le cas pour le système AB + CD. De la même manière, dans les solutions de DMF, il y a apparition de micelles lorsque deux fois plus de PAA est ajouté dans le mélange effectué avec le tribloc alors que les polymères restent sous forme d'unimères dans le mélange de diblocs (Tableau 6.5).

On remarque donc que l'architecture des copolymères est très importante dans la formation des micelles et plus particulièrement sur la taille de celles-ci. En effet, on peut spéculer que le fait d'avoir trois

blocs liés entre-eux dans le tribloc entraîne des contraintes importantes lors du processus d'auto-assemblage. Il a d'ailleurs été montré par Tsitsilianis et Sfika [24] que les micelles formées à partir d'un copolymère PS-*b*-P2VP, dont les caractéristiques moléculaires sont similaires à un tribloc polystyrène-*bloc*-poly(2-vinylpyridine)-*bloc*-poly(méthyl méthacrylate) (PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA) étudié, avaient un nombre d'agrégation plus élevé que pour les micelles obtenues avec le terpolymère tribloc. Ceci étant dû à la présence d'un second bloc terminal pour le tribloc. Dans notre système, il semblerait que ces contraintes induisent un arrangement moins optimal des complexes dans le cœur et donc des micelles, plus grandes par rapport aux micelles obtenues par un mélange des diblocs correspondants, sont formées. D'autres contraintes pourraient également jouer un rôle pour les blocs PS et PMMA dans la chevelure, ces derniers ne pouvant pas se positionner librement dans la chevelure de la micelle étant donné qu'ils sont reliés tous les deux par un même bloc P4VP compris dans le cœur. Enfin, ces deux types de contraintes induites par l'architecture du tribloc (tant dans le cœur que dans la chevelure) pourraient s'influencer mutuellement (Fig 6.22)

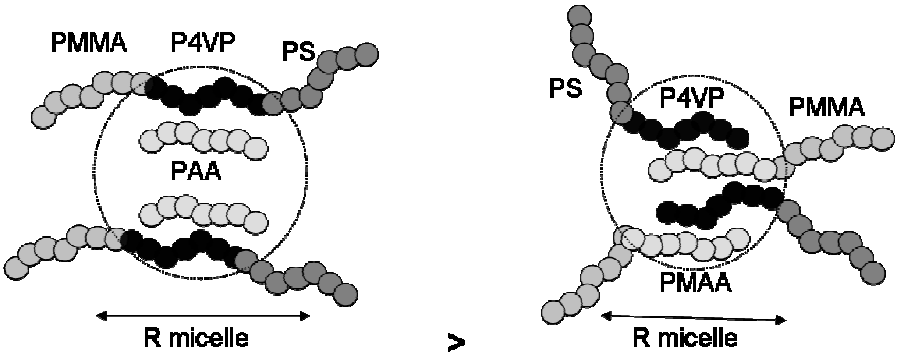

Figure 6.22 Schéma de micelles obtenues avec les systèmes de polymères ABC+D et AB+CD

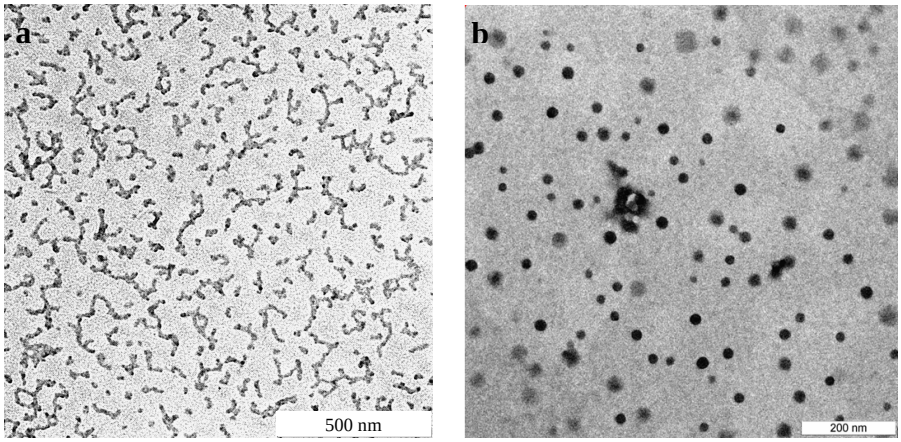

Figure 6.23 Images TEM de micelles formées par les complexes a) $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et PAA_{25} et b) $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ dans le THF.

	A stœchiométrie		2 fois plus de PAA		2 fois plus de P4VP	
	Rh (nm)	Ip	Rh (nm)	Ip	Rh (nm)	Ip
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25} **THF**	30	0,108	37,1	0,103	18,8	0,124
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ **THF**	10	0,04	9,5	0,09	8,1	0,105
$PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} + PAA_{25} **DMF**	4,6	0,318	12,6	0.257	–	–
$PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ +PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ **DMF**	2,8	–	2,3 (35%) 75,8 (65%)	0,637	–	–

Tableau 6.5 Rayons hydrodynamiques et indices de polydispersité des micelles issues des solutions à 1g/L de $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} et $PMMA_{47}$-*b*-$PMAA_{48}$ + PS_{33}-*b*-$P4VP_{50}$ dans le DMF et le THF à stœchiométrie, avec deux fois plus de PAA et deux fois plus de P4VP obtenus en DLS par la méthode des cumulants.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse et le comportement en solution du terpolymère tribloc $PMMA_{34}$-*b*-$P4VP_{34}$-*b*-PS_{20} ont été étudiés. Il a été mis en évidence que le choix du solvant était important pour la formation de micelles. Celles-ci sont obtenues dans le THF mais pas dans le DMF. De plus l'influence du rapport stœchiométrique du bloc complexant a été prouvée, que ce soit dans les solutions de THF et de DMF. En effet, lorsque l'on met deux fois plus de PAA que de P4VP, la taille des micelles augmente dans le THF et des micelles apparaissent dans le DMF. Au contraire, si l'on met deux fois plus de tribloc et donc de P4VP, la taille des micelles est plus faible dans les solutions de THF. De plus l'ajout d'eau dans les solutions de DMF a induit la formation de micelles constituées d'un cœur de PS et d'une couronne hétérogène de PMMA et P4VP.

Enfin, cette étude nous a permis de comparer les résultats obtenus avec ceux du système de PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP. Nous avons alors pu constater que les tailles des micelles obtenues avec les deux systèmes étaient différentes malgré les longueurs de blocs similaires pour les deux systèmes. Ceci est probablement dû à l'auto-assemblage qui diffère selon l'architecture des polymères et qui n'est donc pas dû qu'à la taille des différents blocs constituant les micelles.

Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de caractériser d'autres terpolymères triblocs dont les longueurs des blocs varient dans le but de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la morphologie des objets obtenus en solution.

Partie expérimentale

Matériel. La 4-vinylpyridine (4VP, Acros, 95%) est séchée sur hydrure de calcium, distillée sous vide et stockée à -18°C après purification. Le méthacrylate de méthyle (MMA, Aldrich, 99%) et le styrène (St, Aldrich, 99%) sont passés sur colonne d'alumine pour enlever les inhibiteurs. Le chlorure de cuivre (I) (CuCl, Aldrich, 99.995%), le chlorure de paratoluène sulfonyle (Ts-Cl, Fluka, 99%), le N,N,N',N',N''-pentaméthyldiethylenetriamine (PMDETA, Sigma-Aldrich, 99%), l'alumine neutre (Al_2O_3, Acros), le dichlorométhane (DCM, Sigma-Aldrich, 99.9%), le méthanol (MeOH, VWR, AnalaR Normapur, 99.9%), le chloroforme ($CHCl_3$, Sigma-Aldrich, 99.8%), l'hexane (Sigma Aldrich, 97%), l'éther diéthylique (VWR, GPR Rectapur, 100%), l'acétone (VWR, Analar Normapur, 100%) et le diméthylformamide (DMF, Fischer Scientific, HPLC grade) sont utilisés sans purification préalable. Le ligand Me6TREN est préparé selon une procédure spécifique [25]. Le tétrahydrofurane (THF, VWR chemicals) est utilisé sans purification préalable. Le polymère poly(acide méthacrylique)-*bloc*-poly(4-vinylpyridine)-*bloc*-polystyrène (PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS) a été synthétisé (voir chapitre 4) et le poly(acide acrylique) a été acheté chez Aldrich.

Synthèse.

Homopolymérisation du MMA. Dans un tube schlenk, une solution contenant 8.5 mL (0.08 mol) de méthacrylate de méthyle, 8.5 mL d'acétone et 62 µL (0.3 mmol) de PMDETA est purgée sous argon

pendant 20 minutes. Cette solution est ajoutée à un autre tube Schlenk contenant 30 mg (0.3 mmol) de CuCl et 113 mg (0.6 mmol) de Ts-Cl, sous argon, à l'aide d'une canule. Le mélange réactionnel est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 60°C et laissé pendant 2h pour polymérisation. Ensuite, le mélange est dissout dans du dichlorométhane pour ensuite être filtré sur une colonne d'alumine neutre dans le but de retirer le complexe cuivrique. Le solvant est évaporé, et le polymère est précipité dans un large excès de méthanol froid. Pour le PMMA obtenu, Mn_{calc} = 4400 g.mol^{-1}, Mn_{GPC} = 6500 g.mol^{-1}, DP = 38 et Ip = 1.09

RMN H^1 (300MHz, $CDCl_3$), δ(ppm)= 3.6 ppm (s, 3H, Ha) ; 7.4 ppm (d, 2H, Hb) ; 7.7 ppm (d, 2H, Hc) ; 2.5 ppm (s, 3H, Hd) ; 0.9-2 ppm (m, protons de la chaîne principale).

Copolymérisation du dibloc. Dans un ballon, une solution contenant 1.8 mL de DMF, 5 mg (0.0022 mmol) de Me6TREN est purgée sous argon pendant 10 minutes. Dans un autre ballon, 1.8 mL (17.2 mmol) de 4-vinylpyridine sont aussi purgés sous argon pendant la même durée. La solution contenant le DMF et le Me6TREN est transvasée, sous argon, à l'aide d'une canule dans un tube Schlenk contenant 4.3 mg (0.043 mmol) de CuCl et 200 mg (0.043 mmol) de PMMA-Cl. Le mélange réactionnel est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 50°C pendant 2h45 minutes. Puis, le mélange est dissout dans du chloroforme pour être filtré sur une colonne d'alumine pour retirer le complexe cuivrique. Le solvant est ensuite évaporé et le polymère PMMA-*b*-P4VP est précipité dans un large excès d'hexane froid. Pour

le PMMA-*b*-P4VP obtenu (à 8.5% de conversion) M_{ncalc} = 8300 g/mol, M_{nGPC} = 15200 g/mol, Ip = 1.17 et DP = 34.

RMN H^1 (300MHz, $CDCl_3$), δ(ppm)= 3.6 ppm (s, 3H, Ha) ; 2.5 ppm (s, 3H, Hd) ; 6.5 ppm (m, 2H, He) ; 8.5 ppm (m, 2H, Hf) ; 0.9-2 ppm (m, protons de la chaîne principale).

Copolymérisation du tribloc. La copolymérisation du tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS est effectuée en suivant la même procédure que la polymérisation du MMA. Les quantités suivantes de chacune des substances sont utilisées pour la polymérisation du troisième bloc PS : 50 mg (5.7 x 10^{-3} mmol) de PMMA-*b*-P4VP-Cl, 0.56 mg (5.7 x 10^{-3} mmol) de CuCl, 1.3 mg (5.7 x 10^{-3} mmol) de Me6TREN, 178 mg (1.7 mmol) de styrène et dans 600 µL de DMF. La polymérisation se déroule pendant 6h à une température de 95°C. Ensuite, le mélange réactionnel est dissout dans du dichlorométhane et filtré sur une colonne d'alumine neutre pour enlever le complexe cuivrique. Le solvant est évaporé puis le polymère est précipité dans un large excès d'éther diéthylique froid. Pour le PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS obtenu M_{ncalc} = 10900 $g.mol^{-1}$, M_{nGPC}=25400$g.mol^{-1}$, Ip = 1.3 et DP = 20.

RMN H^1 (300 MHz, CD_2Cl_2), δ(ppm)= 3.6 ppm (s, 3H, Ha); 2.5 ppm (s, 3H, Hd); 6.5 ppm (m, 2H, He); 8.5 ppm (m, 2H, Hf); 6.6 ppm (m, 2H, Hg); 7.2 ppm (m, 3H, Hh); 0.9-2 ppm (m, protons de la chaîne principale).

Préparation des micelles. Les solutions des systèmes PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS et PAA sont préparées en mélangeant le terpolymère et l'homopolymère pour former des complexes via liaisons hydrogènes

entre les blocs PAA et P4VP. Les quantités de chacun des polymères et le volume du solvant sont ajustés pour obtenir une concentration totale de complexe de 1g.L^{-1} après le mélange. Les solutions de micelles sont obtenues en dissolvant les copolymères dans les solvants appropriés (THF ou DMF) puis en ajoutant l'une des deux solutions dans la deuxième.[26] Ces solutions sont passées aux ultra-sons pendant une heure puis filtrées sur des filtres PET à 0,2µm avant de procéder aux mesures.

Méthodes analytiques.

Chromatographie à perméation de gel (GPC). Les masses molaires moyennes en nombres (M_n) et les indices de polydispersité (Ip) des polymères sont mesurés sur un système de chromatographie à perméation de gel Agilent 15 (GPC) équipé d'une pompe Agilent 1100/1200 (35°C, éluant : DMF ; débit : 1mL.min^{-1}), un réfractomètre différentiel Agilent et deux colonnes PSS GRAM (Beads 10µ ; porosité de la colonne 1 : 1000 Å ; porosité de la colonne 2 : 100 Å). La calibration a été effectuée en utilisant des standards de polystyrène.

Résonance magnétique nucléaire ^{1}H (RMN). Les copolymères à blocs sont caractérisés par RMN ^{1}H sur un spectromètre Bruker Avance II (300 MHz). Les déplacements chimiques sont reportés en partie par million (δ) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) dans le $CDCl_3$ ou le CD_2Cl_2.

Diffusion dynamique de la lumière. Confer chapitre 3.

Microscopie électronique à transmission. Confer chapitre 3.

Références bibliographiques

[1] T. Asari, S. Matsuo, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 8811-8815

[2] V. Abetz, T. Goldacker, *Macromolecular Rapid Communications*, **2000,** *21*, 16–34

[3] V. Abetz, K. Markgraf, V. Rebizant, *Macromolecular Symposia*, **2002,** *177***,** 139–145

[4] C. Wang, S. Yang, X. Yu, J. X. Zheng, J. Ma, J. Xu, M.. Zhu *Soft Matter*, **2012**, *8*, 10307-10313

[5] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, S. K. Varshney, J.-F. Gohy, *Polymer*, **2007,** *48*, 2306-2311

[6] G. Gibius du Sart, R. Rachmawati, V. Voet, G. Alberda van Ekenstein, E. Polushkin, G. ten Brinke, K. Loos, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6393-6399

[7] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* 1**999**, *32*, 3531-3533

[8] A. J. D. Magenau, Y. Kwak, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2010**, *43*, 9682–9689

[9] Y.-Q. Dong, B.-T. Dong, F.-S. Du, J.-Q. Meng, Z.-C. Li, *Polymer* **2009**, *50*, 125-132

[10] D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005-8008

[11] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews*, **2001**, *101*, 2921

[12] R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Pan. *European Polymer Journal*, **2003**, *39* 2029-2033

[13] L. Zhang, Q. Xu, J. Lu, X. Xia, L. Wang, *European Polymer Journal*, **2007**, *43*, 2718–2724

[14] W. Wang, R. A. Hutchinson *Chemical Engineering & Technology*, **2010**, *33*, No. 11, 1745–1753

[15] Y. Funaki, K. Kumano, T. Nakao, H. Jinnai, H. Yoshida, K. Kimishima, K. Tsutsumi, Y. Hirokawa, T. Hashimoto, *Polymer*, **1999** *40*, 7147–7156

[16] N. Lefèvre, C.A. Fustin, J.F. Gohy, *Macromolecular Rapid Communications*, **2009,** *30*, 1871-1888

[17] R. Ja-Hyoung., K. Ho-Joong, H. Zhegang, L. Eunji, L. Myongsoo *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, *45*, 5304-5307

[18] T. Liu, E. Diemann, H. Li, A. W. M. Dress A. Müller, *Nature*, **2003**, *426*, 59-62

[19] Y. Li, R. Liu, W. Liu, H. Kang, M. Wu, Y. Huang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2008**, *46*, 6907–6915

[20] Z. L. Tyrrell, Y. Shena, M. Radosza, *Progress in Polymer Science*, **2010,** *35*, 1128–1143

[21] L. Zhang, H. Shen, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1997,** *30*, 1001-1011

[22] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Langmuir*, **2007**, *23*, 4618-4622

[23] J. Wai Ma, X. Li, P. Tang, Y. Yang, *Journal of Physical Chemistry,Part B*, **2007**, *111*, 1552-1558

[24] C. Tsitsilianis, V. Sfika, *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, *22*, 647–651

[25] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorganic Chemistry,* **1966**, *5*, 41–44

[26] J. Rodriguez-Hernandez, F. Checot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Progress in Polymer Science,* **2005**, *30*, 691-724

Chapitre 7

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le sujet de cette thèse est l'étude du comportement de différents copolymères en solution aqueuse ou dans des solvants organiques. La particularité des polymères étudiés est qu'ils ne forment pas de micelles lorsqu'ils sont seuls en solution. Leur micellisation est en effet induite soit par l'application de stimuli soit par la formation de complexes non-covalents entre deux copolymères en solution.

Deux types de copolymères ont été étudiés, les premiers étant des copolymères stimuli-répondants de type poly(vinylalcool)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide) (PVOH-*b*-PAA-*stat*-PAAm) et poly(vinylalcool)-*bloc*-poly(acide acrylique)-*stat*-poly(acrylamide)-*bloc*-poly(4-vinylpyridine) (PVOH-*b*-PAA-*stat*-PAAm-*b*-P4VP). Ceux-ci ont été étudiés en solution aqueuse et différents stimuli ont été appliqués afin d'induire leur micellisation. La première étape de l'étude de ces copolymères a été leur caractérisation afin de connaître leur composition chimique. Ces copolymères étant synthétisés à partir de précurseurs poly(acétate de vinyle)-*bloc*-poly(acrylonitrile) qui sont hydrolysés, il était important de savoir si toutes les fonctions acétates de vinyle étaient hydrolysées

en fonctions alcools vinyliques et plus encore, si les fonctions acrylonitriles étaient totalement hydrolysées en fonctions acides acryliques. Les résultats des différentes techniques de caractérisation utilisées (spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire) ont montré que les fonctions acrylonitriles n'étaient pas toutes totalement hydrolysées en fonctions acides acryliques mais certaines d'entre elles étaient encore sous forme de fonctions acrylamides. Après avoir pris connaissance de la composition chimique des copolymères utilisés, l'étude de leur comportement en solution a été investiguée. De part leur composition chimique, ces polymères sont répondants au pH et à l'ajout d'espèces chimiques en solutions. En effet, pour le copolymère PVOH-*b*-PAA-*stat*-PAAm, à un pH acide, les fonctions acides peuvent dimériser et former des complexes ponts hydrogènes les unes avec les autres ou avec les blocs PVOH, rendant le complexe obtenu insoluble en solution et induisant la formation de micelles constituées d'un cœur de complexe et d'une couronne homogène de blocs PVOH non complexés. Au contraire, à un pH basique, le bloc contenant des fonctions acides est déprotoné et donc chargé négativement, ce qui le rend soluble en solution. Afin d'induire la formation de micelles en milieu basique, des ions divalents ont été ajoutés en solutions. La présence d'ions calcium a permis la formation d'un complexe entre eux et les blocs acrylates chargés négativement. Ce complexe étant insoluble en solution, des micelles constituées d'un cœur de complexe carboxylates/Ca^{2+} et d'une couronne de blocs PVOH ont été obtenues. Le terpolymère à bloc PVOH-*b*-PAA-*stat*-PAAm-*b*-P4VP a lui aussi

été étudié en solution aqueuse. Les deux premiers blocs étant identiques au copolymère précédent, les mêmes comportements ont été observés pour ces blocs en fonction du pH de la solution. En revanche, la présence du troisième bloc P4VP permet l'observation de nouveaux comportements. Ce bloc étant protoné en milieu acide, celui-ci se trouve soluble en solution, alors qu'en milieu basique il devient insoluble. De ce fait, en solution acide (pH<5), le polymère reste sous forme d'unimères. Bien que la présence des fonctions acides puisse induire une dimérisation et donc la formation d'un complexe, les longs blocs P4VP protonés provoquent très probablement la solubilisation du polymère. Lorsque le pH est basique, des micelles constituées d'un cœur de P4VP et d'une chevelure de PAA et de PVOH sont obtenues. Enfin, lorsque le pH est compris entre 4,5 et 6, le bloc PAA devient chargé négativement mais certaines fonctions sont encore protonées, alors que le bloc P4VP est encore partiellement chargé positivement. De ce fait, les micelles obtenues sont constituées d'un cœur composé de blocs P4VP déprotonés et d'une partie du PAA chargé négativement et complexé au P4VP encore protoné et d'une couronne composée majoritairement de PVOH. Il a aussi été montré qu'il était possible d'induire la formation de micelles en milieu acide en ajoutant des anions en solution. L'étude de ces deux copolymères a donc permis de mettre en évidence la formation d'objets grâce à la modification du pH de la solution. De plus, dans une solution où le pH n'induit pas la formation de micelles, il a été démontré qu'il était possible d'induire la

micellisation en ajoutant des ions en solution. De cette façon un complexe insoluble entre les ions et les blocs chargés du terpolymère tribloc est formé impliquant la formation de micelles constituées d'un cœur de complexes.

Pour ce type de copolymères, nous avons donc montré que plusieurs types de micelles peuvent être obtenues en utilisant le même polymère mais en modifiant uniquement son environnement (changement de pH, force ionique, ajout d'espèces chimiques…). Ceci est très intéressant afin de compléter les études préalablement effectuées dans la littérature sur l'auto-assemblage de polymères stimuli-répondant. Dans notre cas, les copolymères utilisés ont la particularité de pouvoir aussi, en fonction du pH du milieu, interagir via interactions non-covalentes, qu'elles soient électrostatiques ou ponts hydrogènes. L'accès à ces interactions multiples est une caractéristique unique de notre système et ouvre la porte vers un ajustement fin des caractéristiques des micelles obtenues. En effet, nous avons pu, par exemple, observer, qu'avec le polymère PVOH-*b*-PAA-*stat*-PAAm-*b*-P4VP, les micelles formées sont constituées soit d'un cœur de P4VP en milieu basique, ou d'un cœur de P4VP chargés complexés à des anions sulfates en milieu basique ou, à un pH transitoire compris entre 4.5 et 6, ce sont des micelles avec un cœur constitué de complexes entre les blocs P4VP chargés positivement et les blocs PAA chargés négativement qui sont obtenues. Un tel système n'a, à notre connaissance, pas encore été décrit dans la littérature. En termes d'applications, on aurait pu penser que nos

micelles stimuli-répondantes puissent être utilisées à des fins de délivrance de médicaments cependant, vu le pH très acide auquel les micelles se dissocient, il semble compliqué de pouvoir les utiliser dans ce sens. C'est pourquoi, il serait intéressant de faire la même étude avec des polymères du même type mais dont les longueurs de blocs ou les degrés d'hydrolyse (proche de 100% pour le bloc PAA) seraient différents. En effet, il est connu que les acrylamides se protonnent à un pH de 3 ce qui induit la dissociation des micelles. De fait l'absence de fonctions amides induirait une dissociation des objets formés aux alentours du pKa de l'acide acrylique, c'est-à-dire aux alentours d'un pH de 5.

Un deuxième type de polymère a été étudié en solution dans des solvants organiques. L'objectif de cette recherche était de compléter le travail du Docteur Lefèvre afin d'obtenir des micelles constituées d'une couronne hétérogène et structurée. En effet, comme les blocs non complexants constituant la micelle sont immiscibles, des micelles « patchy » ou Janus étaient envisagées. Il a été montré que les copolymères PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP utilisés sont solubles dans les solvants organiques utilisés (THF et DMF). Cependant, lorsque ces deux copolymères sont mélangés dans le THF, des micelles sont obtenues. De fait, un complexe de type pont hydrogène est formé entre les blocs PMAA et P4VP. Ce complexe devient insoluble en solution formant le cœur des micelles obtenues. De plus, lors de l'étude de ce système, différents paramètres ont été modifiés

afin de voir leur influence sur la taille des objets en solution. On a donc constaté qu'une augmentation de la longueur des blocs impliquait une augmentation de la taille des micelles même si cette augmentation est faible en comparaison de l'augmentation de la taille des blocs. De plus le rapport stœchiométrique des blocs complexants a lui aussi été modifié mais ceci n'a pas eu d'effet sur la morphologie des objets. Cependant, il n'a pas été possible d'observer la ségrégation des blocs non complexants formant la couronne. Les blocs étaient probablement trop courts pour pouvoir former des domaines bien définis et visibles par imagerie TEM. De fait, si les blocs non complexants sont trop courts, ceux-ci sont faiblement immiscibles voire miscibles empêchant la ségrégation des chaînes dans la couronne. Au contraire, si les blocs sont suffisamment longs, l'immiscibilité entre les blocs sera augmentée, ce qui permettra une meilleure séparation de ces derniers.

Enfin, afin de comparer les micelles obtenues avec un système de deux diblocs, un terpolymère tribloc constitué des mêmes blocs PMMA, P4VP et PS avec des degrés de polymérisation similaires a été synthétisé et caractérisé dans des solvants organiques. Le terpolymère tribloc PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS synthétisé a donc été étudié en solution seul et mélangé à un homopolymère poly(acide acrylique) (PAA). La solution de tribloc seul n'a pas donné d'objets en solution dans le THF alors qu'en présence de PAA, des micelles sont formées. Comme pour le système de PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP, un

complexe pont hydrogène insoluble entre les blocs P4VP et le PAA est formé induisant la formation de micelles constituées d'un cœur de complexe et d'une couronne de blocs PS et PMMA. La comparaison des micelles obtenues avec le terpolymère et l'homopolymère avec celles obtenues avec les deux copolymères a montré que ces dernières n'avaient pas la même taille. Les micelles obtenues avec le terpolymère sont plus grandes que celles obtenue avec les diblocs. Ceci peut être dû au fait que les trois blocs liés entre eux dans le tribloc entraîne des contraintes stériques lors du processus d'auto-assemblage. Grâce à ces deux études, il a donc été démontré qu'il était possible d'induire la micellisation dans des solvants non-sélectifs par la formation d'interactions non-covalentes. Dans notre cas, les complexes sont formés par la formation de liaisons hydrogènes entre deux blocs de deux copolymères différents. Ceci permet donc d'éviter la synthèse de terpolymères triblocs pour obtenir des micelles constituées d'une couronne hétérogène. Cependant, il a aussi été démontré que les micelles obtenues par ce système diffèrent par leur taille en comparaison aux micelles obtenues par le tribloc.

Cette thèse a donc permis de confirmer qu'il existait différentes stratégies pour induire la formation de micelles. En effet, même si les polymères étudiés ne s'auto-associent pas dans le solvant non sélectif utilisé, il est possible d'induire leur micellisation par l'application de différents stimuli. Par ailleurs, au début de ce doctorat, les mélanges de copolymères semblaient être une alternative

très intéressante pour induire la formation de micelles constituées d'un cœur ou d'une couronne hétérogène. En effet, la synthèse de terpolymères triblocs est un peu plus contraignante que la synthèse de deux copolymères diblocs différents. Cependant, il a été démontré, par les différentes expériences, que les micelles obtenues avec les deux types de copolymères n'étaient pas de même taille bien qu'elles soient constituées des mêmes blocs de cœur et de couronne. Cette stratégie ne peut donc pas totalement substituer la synthèse de terpolymères triblocs. D'après cette étude on remarque alors que le choix des copolymères utilisés est important pour former des micelles avec une couronne hétérogène. Dans le cas d'un tribloc, les blocs complexants non miscibles sont liés au même polymère. De ce fait, il y aura donc probablement plus de contraintes, entraînant certainement une moins bonne ségrégation des blocs dans la couronne. C'est pourquoi, afin d'augmenter les possibilités d'observer une couronne structurée de type Janus ou « patchy », il est préférable d'utiliser le système de deux diblocs. Au contraire, si le but recherché est de former des micelles de plus grandes tailles et dont le rayon peut varier en fonction du rapport molaire des blocs complexants, il est préférable, d'après notre étude, d'utiliser le système de tribloc et d'homopolymère.

Après avoir étudié le comportement des polymères PMMA-*b*-PMAA et PS-*b*-P4VP, PMMA-*b*-P4VP-*b*-PS et PVOH-*b*-PAA-*stat*-PAAm-*b*-P4VP en solution organique ou aqueuse, il semble qu'il pourrait être intéressant d'étudier le système de mélange de diblocs et

tribloc plus homopolymère PAA sous forme de films minces. En effet, dans ce laboratoire, d'autres systèmes de type PEO-*b*-P4VP + PS-*b*-PAA ou PS-*b*-P4VP + PEO-*b*-PMA ont été étudiés en solution et sous forme de films minces par le Dr Lefèvre. De plus, le but de l'étude de ces copolymères en solvant organique étant d'observer des micelles avec une couronne structurée, il a été montré dans la littérature qu'il était parfois plus simple de former des micelles de type Janus en passant préalablement par l'état solide, puis en dissolvant les structures obtenues dans des solvants sélectifs. De cette manière il serait alors possible d'obtenir des micelles « patchy » ou Janus avec les copolymères utilisés, dont les blocs complexants sont un peu courts pour observer cette ségrégation lorsque les micelles sont directement obtenues en solution. En outre, il serait intéressant de continuer ce travail en utilisant des copolymères donc les longueurs des blocs seraient bien plus grandes afin de pouvoir observer cette fois ci la présence de domaines bien définis ou une séparation totale des blocs constituant la couronne sans avoir à transiter par l'état solide.

Ce type de sujets a donc été étudié à plusieurs reprises dans notre laboratoire et a permis de comprendre l'auto-association de différents polymères (micellisation stimuli-répondante, basée sur des interactions non covalentes,…) dans des solutions aqueuses ou organiques ainsi que l'influence de différents paramètres sur les micelles obtenues. Des systèmes encore plus complexes pourraient être étudiés en mélangeant des terpolymères dont chacun des six blocs

seraient répondants aux différents stimuli étudiés dans cette thèse et en y incluant, par exemple, la lumière.