

N° ORDRE : 3290

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

**David LANSON**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**SPÉCIALITÉ : POLYMÈRES**

---

Synthèse de copolymères « en peigne » et étude de leurs propriétés physico-chimiques en solution et en masse

---

Soutenue le 12 décembre 2006

*Après avis de :*

Mme Lafuma F., Directeur de Recherche, CNRS - ESPCI  
M. Mathis C., Directeur de Recherche, CNRS - Strasbourg

Rapporteur  
Rapporteur

*Devant la commission d'examen formée de :*

M. Borsali R., Directeur de Recherche, CNRS - Bordeaux 1  
Mme Cohen-Bouhacina T., Professeur, Université Bordeaux 1  
M. Deffieux A., Directeur de Recherche, CNRS - Bordeaux 1  
M. Desvergne J.-P., Directeur de Recherche, CNRS - Bordeaux 1  
M. Joanicot M., Directeur du Laboratoire du Futur, RHODIA  
Mme Lafuma F., Directeur de Recherche, CNRS - ESPCI  
M. Mathis C., Directeur de Recherche, CNRS - Strasbourg  
M. Schappacher M., Ingénieur de Recherche, CNRS - Bordeaux 1

Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité  
Examineur  
Président  
Rapporteur  
Invité



*A mes parents, ma sœur, mes grand-mères, Christelle*

*A TESS*





## **Remerciements**

*Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) dont je remercie son directeur Yves Gnanou pour m'y avoir accueilli.*

*Je remercie chaleureusement le jury de ma thèse en commençant par Madame Françoise Lafuma et Monsieur Claude Mathis qui ont accepté de juger ce travail et d'être rapporteurs de ce mémoire, puis les autres membres Madame Touria Cohen-Bouhacina, Monsieur Mathieu Joanicot et Monsieur Jean-Pierre Desvergne d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Leurs commentaires sur le manuscrit autant que leurs questions et critiques au moment de la soutenance m'ont apporté de nouveaux points de vue très enrichissants.*

*Au moment de ma soutenance, Monsieur Alain Deffieux et Monsieur Redouane Borsali, mes directeurs de thèse, ont qualifié positivement tout ce qui se rapportait aussi bien à mon travail qu'à mon attitude. J'ai le même sentiment à leur égard. En effet, Monsieur Alain Deffieux et Monsieur Redouane Borsali sont des directeurs motivant qui débordent d'idées. Ils ont suivi et bien orienté ces travaux pendant ces trois années de thèse. Au-delà de leurs compétences scientifiques, je tiens à les remercier pour leurs nombreux conseils et pour leurs encouragements.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Michel Schappacher qui m'a également suivi tout au long de ma thèse. A la fois passionné et efficace, il a su diriger mes travaux de thèse tout en gardant la distance nécessaire pour que je devienne autonome.*

*Pour cela, je tiens à communiquer à tous les trois toute ma gratitude car j'ai pris beaucoup de plaisir au cours de ces trois années de thèse.*

*Je souhaite également remercier l'ensemble des personnes du laboratoire avec qui il m'a été agréable de travailler au cours de ces trois années et qui a contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens particulièrement à remercier Rachid Matmour et Renjith Devasia pour leur aide précieuse en synthèse, leur bonne humeur, leur humour, leur sympathie... et qui sont au-delà de nos collaborations scientifiques de véritables amis. Thank you very much !*

*Enfin, je dois beaucoup, voir presque tout à ma **famille** !!!*



*« On ne peut jamais savoir si un énoncé est vrai, on sait simplement que jusqu'à preuve du contraire il ne doit pas être considéré comme faux ».*

Popper, K. (1978)



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	15
------------------------------------	----

<b>Chapitre 1 – Etude bibliographique : synthèses et propriétés de polymères « en peigne » de différentes architectures</b>
---

<b>I. Synthèse de polymères « en peigne »</b> .....	21
---	----

<b>I-A. Généralités : les différentes stratégies de synthèse</b> .....	21
--	----

I-A-1. (Co)polymérisation de macromonères (« Grafting through »).....	22
---	----

I-A-2. Greffage ‘divergent’ (« Grafting from »).....	23
--	----

I-A-3. Greffage ‘convergent’ (« Grafting onto »).....	24
---	----

<b>I-B. Exemples de synthèses de polymères en peigne par la voie « macromonomère »</b> .....	25
--	----

I-B-1. Synthèse de polymères en peigne à branches diblocs polystyrène- <i>b</i> -polyisoprène par polymérisation radicalaire : travaux de Ishizu.....	25
---	----

I-B-2. Synthèse de peignes statistiques et à sous-structures à blocs « peigne- <i>b</i> -peigne » par copolymérisation radicalaire contrôlée par transfert d’atome.....	27
---	----

*I-B-2-a. Distribution statistique des branches : Travaux de Matyjaszewski*

*I-B-2-b. Distribution de type dibloc des branches : Travaux de Ishizu*

I-B-3. Combinaison de la RAFT et de l’ATRP dans la synthèse de polymères ramifiés : travaux de Kang.....	30
--	----

I-B-4. Elaboration d’architectures en peigne complexes par polymérisation anionique : travaux d’Hadjichristidis.....	31
--	----

I-B-5. Synthèse de polymères en peigne par ROMP.....	33
--	----

*I-B-5-a. Travaux de Gnanou*

*I-B-5-b. Obtention de macromolécules de très fortes masses molaires :  
Travaux de Bowden*

**I-C. Exemples de synthèses de polymères en peigne par la voie divergente..... 36**

I-C-1. Elaboration de polymères en peigne par voie radicalaire : travaux de Teodorescu..... 36

I-C-2. Synthèse d'architectures complexes par ATRP.....37

*I-C-2-a. Travaux de Matyjaszewski*

*I-C-2-b. Polymères en peigne à branches diblocs amphiphiles : travaux de Müller*

I-C-3. Synthèse de polymères en peigne biodégradables : travaux de Janata..... 41

I-C-4. Synthèse de polymères en peigne de très fortes masses molaires : Travaux de Bowden.....42

**I-D. Exemples de synthèses de polymères en peigne par la voie convergente..... 43**

I-D-1. Synthèse d'architectures complexes par polymérisation anionique..... 43

*I-D-1-a. Travaux de Deffieux & Schappacher*

*I-D-1-b. Travaux de Ruckenstein*

*I-D-1-c. Synthèse de polymères en peigne à double branche : travaux d'Hirao*

*I-D-1-d. Exemple d'architectures complexes de type peigne par polymérisation anionique : travaux d'Hadjichristidis*

I-D-2. Synthèse de polymères en peignes hydrophiles par ouverture de cycle : travaux de Lin..... 48

I-D-3. Synthèse de biopolymères en peigne : travaux de Qiu..... 49

**II. Etude en solution et à l'état solide des polymères et copolymères en peigne.....50**

**II-A. Effet de l'architecture sur les caractéristiques moléculaires des polymères en peigne.....50**

II-A-1. Sur les dimensions et la forme des macromolécules..... 50

II-A-2	Compacité supérieure à celle d'un polymère linéaire de masse équivalente...	52
II-A-3	Influence de l'architecture « en peigne » sur la température $\theta$ .....	54
<b>II-B.</b>	<b>Auto-assemblage des copolymères ramifiés .....</b>	<b>55</b>
II-B-1.	Cas des micelles « unimoléculaires ».....	55
	<i>II-B-1-a. Généralités</i>	
	<i>II-B-1-b. Exemples de micelles « unimoléculaires » à base de copolymères en peigne à branches diblocs</i>	
II-B-2.	Auto-assemblage des polymères ramifiés en solution.....	57
	<i>II-B-2-a. Généralités</i>	
	<i>II-B-2-b. Exemples de formation micellaire associant plusieurs copolymères ramifiés</i>	
<b>II-C.</b>	<b>Applications des polymères en peigne.....</b>	<b>63</b>
II-C-1.	Les polymères conducteurs.....	63
II-C-2.	L'encapsulation de molécules.....	65

## Chapitre 2 – Synthèse et fonctionnalisation de copolymères « en peigne »

<b>I.</b>	<b>Stratégie de synthèse de copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches polystyrène et polyisoprène.....</b>	<b>70</b>
<b>I-A.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>70</b>
<b>I-B.</b>	<b>Synthèse de PCEVE-g-(PS, PI).....</b>	<b>71</b>
I-B-1.	Préparation du squelette de poly(2-chloroéthyl vinyl éther), PCEVE.....	72
I-B-2.	Synthèse de poly(2-chloroéthyl vinyl éther)-g-partiel polystyrène.....	74
I-B-3.	Préparation des copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de greffons polystyrène et polyisoprène.....	79

<b>I-C. Caractérisation des copolymères en peigne PCEVE-<i>g</i>-(PS, PI) par AFM.....</b>	<b>81</b>
<b>II. Stratégie de synthèse des copolymères en peigne à branches diblocs de PCEVE-<i>g</i>-(PS-<i>b</i>-PI).....</b>	<b>84</b>
<b>II-A. Introduction.....</b>	<b>84</b>
<b>II-B. Synthèse de PCEVE-<i>g</i>-(PS-<i>b</i>-PI).....</b>	<b>85</b>
II-B-1. Synthèse de peignes poly(2-chloroéthyl vinyl éther)- <i>g</i> -polystyrène.....	86
II-B-2. Préparation des copolymères en peigne à branches diblocs PS- <i>b</i> -PI.....	89
II-B-3. Problèmes rencontrés lors de la synthèse de copolymères en peigne à branches diblocs.....	92
<b>II-C. Caractérisation des copolymères en peigne PCEVE-<i>g</i>-(PS-<i>b</i>-PI) par AFM.....</b>	<b>93</b>
<b>III. Copolymères en peigne de type « peigne-<i>b</i>-peigne » : stratégie de synthèse et résultats.....</b>	<b>96</b>
<b>III.1. Copolymères en peigne à base de PS et de PI.....</b>	<b>96</b>
<b>III-1-A. Introduction.....</b>	<b>96</b>
<b>III-1-B. Synthèse et caractérisation de (PCEVE-<i>g</i>-PS)-<i>b</i>-(PCpyranEVE-<i>g</i>-PI).....</b>	<b>97</b>
III-1-B-1. Synthèse du squelette poly(2-chloroéthyl vinyl éther)- <i>b</i> -[poly(acetate vinyl éther), PCEVE- <i>b</i> -PAcEVE.....	99
III-1-B-2. Synthèse du (PCEVE- <i>g</i> -PS)- <i>b</i> -PpyranEVE.....	102
III-1-B-3. Synthèse de (PCEVE- <i>g</i> -PS)- <i>b</i> -(PCpyranEVE- <i>g</i> -PI).....	106
III-1-B-4. Problèmes rencontrés lors de la synthèse de copolymères en peignes de type « peigne- <i>b</i> -peigne ».....	110
<b>III-1-C. Caractérisation de copolymères en peigne (PCEVE-<i>g</i>-PS)-<i>b</i>-(PCpyranEVE-<i>g</i>-PI) par AFM.....</b>	<b>111</b>



<b>III-2. Copolymères en peignes de type « peigne-<i>b</i>-peigne » à base de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène).....</b>	<b>114</b>
<b>III-2-A. Introduction.....</b>	<b>114</b>
<b>III-2-B. Synthèse et caractérisation de (PCEVE-<i>g</i>-PS)-<i>b</i>-(POHEVE-<i>g</i>-PEO).....</b>	<b>115</b>
III-2-B-1. Synthèse du (PCEVE- <i>g</i> -PS)- <i>b</i> -PpyranEVE.....	116
III-2-B-2. Synthèse de (PCEVE- <i>g</i> -PS)- <i>b</i> -(POHEVE- <i>g</i> -PEO).....	117
<b>III-2-C. Caractérisation de copolymères en peigne (PCEVE-<i>g</i>-PS)-<i>b</i>-(POHEVE-<i>g</i>-PEO) par AFM.....</b>	<b>120</b>

## Chapitre 3 – Propriétés physico-chimiques des polymères « en peigne »

<b>I. Techniques expérimentales.....</b>	<b>126</b>
<b>I-A. Introduction à la diffusion du rayonnement.....</b>	<b>126</b>
<b>I-B. Introduction à la diffusion de la lumière élastique et quasi élastique.....</b>	<b>127</b>
I-B-1 Diffusion de la lumière élastique.....	127
I-B-2 Diffusion de la lumière quasi élastique.....	129
<b>II. Comportement en solution des copolymères à structure en peigne.....</b>	<b>132</b>
<b>II-A. Etudes en solution diluée des copolymères en peigne à l'état isolé en bon solvant.....</b>	<b>132</b>
II-A-1. Propriétés des copolymères en peigne en solution diluée.....	132
II-A-2. Copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches polystyrène et polyisoprène.....	135
II-A-3. Copolymères en peigne à branches diblocs.....	136
<i>II-A-3-a. Etude des dimensions par diffusion de la lumière</i>	

II-A-3-b. Etude de la conformation par le modèle de l'ellipsoïde « allongée »	
II-A-4. Copolymères en peigne de type « peigne- <i>b</i> -peigne » .....	141
II-A-4-a. Copolymères en peigne PS-PI	
II-A-4-b. Copolymères en peigne PS-PEO	
<b>II-B. Influence de l'architecture « en peigne » sur la température <math>\theta</math></b> .....	144
<b>II-C. Etudes des copolymères en peigne dans des solvants sélectifs</b> .....	147
II-C-1. Comportement des macromolécules isolées : copolymères à branches diblocs PS-PI.....	147
II-C-1-a. Effet du solvant	
II-C-1-b. Rôle de la « couronne » de polyisoprène	
II-C-1-c. Effet de la température dans un solvant $\theta$	
II-C-1-d. Etude comparative entre les copolymères en peigne à branches diblocs et copolymères linéaires diblocs	
II-C-2. Auto-assemblage des copolymères en peigne.....	153
II-C-2-a. Copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches	
II-C-2-b. Copolymères en peigne de type « peigne- <i>b</i> -peigne »	
<b>III. Etudes en masse des copolymères en peigne</b> .....	161
<b>III-A. Nano-organisation en masse des copolymères en peigne</b> .....	161
III-A-1. Préparations des films de copolymères en peigne.....	161
III-A-2. Etude de l'organisation des copolymères en peigne par diffusion des rayons-x.....	162
II-A-2-a. Nano-organisation des copolymères en peigne dans le THF	
II-A-2-b. Organisation des copolymères en peigne dans l'heptane	
<b>Conclusions générales</b> .....	173
<b>Partie expérimentale</b> .....	179
<b>Références bibliographiques</b> .....	194

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

A <sub>2</sub>	Second coefficient du viriel
AFM	Microscopie à Force Atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
APTS	Acide paratoluène sulfonique
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
nBA	Acrylate de n-butyl
CaH <sub>2</sub>	Hydruure de calcium
CDMSS	Styrène 4-(chlorodiméthylsilyle)
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CEVE	Chloroéthyl vinyl éther
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme-D
CF <sub>3</sub> COOH	Acide trifluoroacétique
CMC	Concentration micellaire critique
d <sub>lam</sub>	Distance interlamellaire
D	Coefficient de diffusion
DDL	Diffusion dynamique de la lumière
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPE	1,1-Diphényl éthylène
DPMK	Diphényl méthyl potassium
$\overline{DP}_n$	Degré de polymérisation moyen en nombre
EO	Oxyde d'éthylène
EtOH	Ethanol
HCl	Acide chlorhydrique
HI	Iodure d'hydrogène
HOPG	Graphite
I <sub>p</sub>	Indice de polymolécularité
IR	Indice de réfraction
IVAc	Ioduroacétate de vinyle
LALLS	Low Angle Laser Light Scattering
LiBH <sub>4</sub>	Borohydruure de lithium
LCST	Température critique de séparation basse
MALLS	Diffusion de la lumière à détection multi-angles
MeOH	Méthanol
MeONa	Méthanolate
$\overline{M}_n$	Masses molaires moyennes en nombre
$\overline{M}_w$	Masses molaires moyennes en masse
NCA	N-carboxyanhydride
PAA	Poly(acide acrylique)
PACeVE	Poly(acétate éthyl vinyl éther)
PnBA	Poly(acrylate de n-butyl)
PtBA	Poly(acrylate de t-butyl)
PtBMA	Poly(t-butyle de méthacrylate)
PBIEM	Poly(méthacrylate d'éthyle de (2-(2-bromoisobutyryloxy)))
PBLG	Poly(γ-benzyl L-glutamate)
PCEVE	Poly(chloroéthyl vinyl éther)

PEG	Poly(éthylène glycol)
PEGMA	Poly(méthacrylate de méthyl éther d'éthylène glycol)
PEG-MC	Poly(éthylène glycol de méthyle éther)
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PEOMA	Poly(méthacrylate d'oxyde d'éthylène)
PGMA	Poly(méthacrylate de glycidyl)
PHEMA	Polyméthacrylate de 2-hydroxyle éthyle
PI	Polyisoprène
PI-DPE <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	Polyisoprényl-diphényl éthylène-lithium
PI <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	Polyisoprényl-lithium
PI-VB	Polyisoprène-vinyl benzyl
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PNB	Polynorbornène
PNIPAM	Poly(N-isopropylacrylamide)
PPP	Polyphosphazène
PS	Polystyrène
PS <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	Polystyryl-lithium
PS-VB	Polystyrène-vinyl benzyl
PVBC	Poly(4-vinyl benzyl chloride)
P2VP	Poly(2-vinyl pyridine)
PVS	Polyvinylstyrène
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
R <sub>H</sub>	Rayon hydrodynamique
R <sub>g</sub>	Rayon de gyration
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
SAXS	Diffusion des rayons-x aux petits angles
SCFT	Théorie générale des champs auto-cohérents
SLS	Diffusion statique de la lumière
SPM	Scanning Probe Microscopy
THF	Tétrahydrofuran
TMS	Triméthyl silyloxy
TMSI	Iodure de triméthylsilyle
TMEDA	N,N,N',N'-tétraméthyl éthylène diamine
T <sub>p</sub>	Température de précipitation
u.a	Unité arbitraire
UV	Ultraviolet
VAc	Acétate de vinyle
VAc-Cl	Chloroacétate de vinyle
ZnCl <sub>2</sub>	Dichlorure de zinc
Φ <sub>v</sub>	Fraction volumique
Γ	Fréquence de relaxation

## **Introduction générale**



La chimie macromoléculaire a marqué le vingtième siècle par le développement remarquable qu'ont connu les matériaux qui en sont issus. L'expansion que connaît encore la science des polymères est motivée par la demande permanente en nouveaux matériaux ayant des propriétés originales permettant l'innovation. Après des efforts considérables, accompagnés de substantiels progrès dans le contrôle des processus de polymérisation, la découverte des polymérisations ioniques « vivantes », puis de la polymérisation radicalaire contrôlée a ouvert de nouvelles perspectives en permettant l'accès à des polymères de structure encore plus complexe, parfaitement définie et possédant de nouvelles propriétés : polymère en peigne, cycle, en étoile, hyper-ramifié ou possédant une architecture dendritique, etc..

Parmi les architectures macromoléculaires les plus sophistiquées, les polymères à architecture « en peigne » ont séduit les chercheurs, depuis plusieurs décennies, par leur originalité et par l'impact de leur structure sur les propriétés physico-chimiques. Les polymères en peigne sont constitués d'une chaîne principale centrale (colonne vertébrale) sur laquelle un ou plusieurs types de chaînes de polymère sont greffés latéralement. Parmi les différentes approches envisageables pour synthétiser ces macromolécules, trois principales méthodes ont émergé : la voie « polymacromonomère », le greffage « divergent » et le greffage « convergent ». Le développement récent de plusieurs types de polymérisation contrôlée a permis de réaliser des polymères ramifiés, de structures complexes parfaitement définies. Parmi ces polymères en peigne, on peut distinguer des formes élémentaires à simples branches homopolymères et des structures plus élaborées mettant en jeu des structures à blocs. La variation de nombreux paramètres comme la longueur du tronc, la densité de greffage, la taille et le nombre de blocs ou la nature chimique du bloc offrent une myriade d'architectures possibles. Ces nombreuses alternatives permettent d'optimiser les propriétés et les performances de ces macromolécules, afin de répondre à des applications spécifiques de plus en plus complexes.

Les polymères en peigne suscitent une curiosité particulière, en raison de leurs propriétés spécifiques qui diffèrent de celles de leurs homologues linéaires. Bien qu'une grande attention ait été portée aux polymères linéaires et en particulier aux copolymères à blocs, les avancées technologiques dans l'élaboration d'architectures complexes ont permis aux polyméristes d'élargir leur champ d'application. Si les copolymères à blocs sont bien connus pour leur capacité à s'auto-assembler afin de former des objets de type micellaire ou vésiculaire, il semblerait que les polymères en peigne possèdent également, en fonction de leur

morphologie, ce type de propriétés. Les assemblages supramoléculaires des copolymères à blocs sont gouvernés par différents paramètres comme la nature chimique et l'incompatibilité des blocs, la fraction volumique de chaque bloc, la concentration, la température et enfin l'architecture même de la chaîne copolymère. Pour ces raisons, de plus en plus d'équipes s'attachent à examiner ces mécanismes d'auto-assemblage et à déterminer l'influence de l'architecture sur ces propriétés.

L'objectif de cette thèse est de synthétiser et d'étudier des polymères en peigne originaux, capables de s'auto-organiser tant en solution qu'à l'état solide. Beaucoup de travaux décrivent dans la littérature la synthèse des polymères en peigne, mais les travaux concernant l'étude des propriétés physico-chimiques sont beaucoup plus restreints.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une revue des principaux travaux consacrés aux polymères en peigne. Nous détaillerons, dans un premier temps, les différentes approches pour la synthèse de ce type très particulier de structure. Nous préciserons les principales architectures de polymères en peigne obtenues à ce jour, et nous détaillerons ensuite quelques travaux récents portant sur l'étude du comportement de ces objets en solution.

Le deuxième chapitre expérimental traitera de la synthèse et de la fonctionnalisation des copolymères en peigne. Les processus de polymérisation contrôlés utilisés, couplés à la méthode de greffage « convergent », ont permis de réaliser des objets variés, de grande taille, ayant une structure bien définie. Tous contiennent des blocs de nature incompatible à base de polystyrène et de polyisoprène, ceci afin de favoriser les phénomènes d'auto-organisation.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés en solution et en masse des polymères en peigne synthétisés. Nous présenterons l'impact de la topologie des copolymères en peigne sur les processus d'auto-assemblage en solvant sélectif. Ces études s'appuient sur l'utilisation de techniques complémentaires de diffusion de la lumière et de microscopie à force atomique. Nous détaillerons ensuite l'effet de la composition des copolymères en peigne sur la nano-organisation de ces objets en masse, observé par diffusion des rayons-x.

Enfin, une partie annexe traitera des protocoles expérimentaux utilisés pour synthétiser les copolymères en peigne. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées lors des différents processus de caractérisation de ces objets.



## **Chapitre 1 – Etude bibliographique : synthèses et propriétés de polymères**

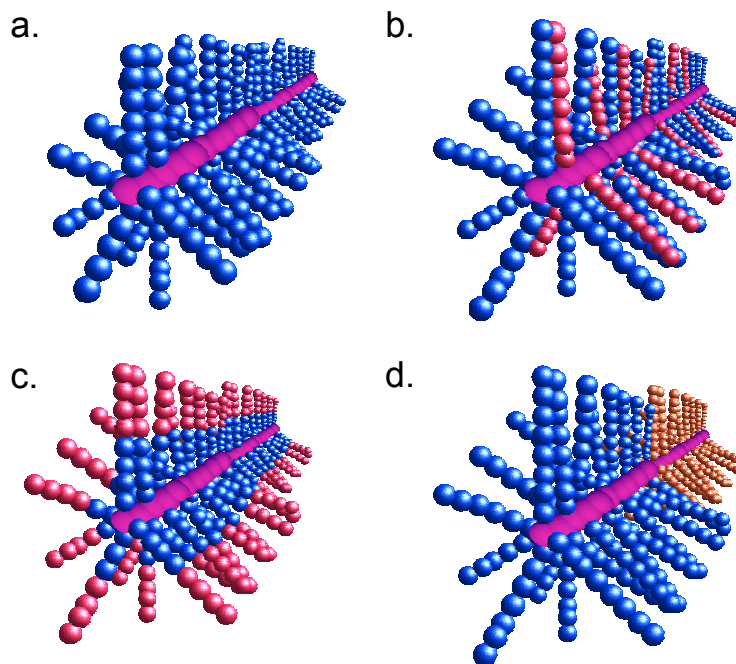
### **« en peigne » de différentes architectures**



# I. Synthèse de polymères « en peigne »

## I-A. Généralités : les différentes stratégies de synthèse

Les polymères en peignes sont des macromolécules possédant un ou plusieurs types de blocs macromoléculaires connectés latéralement à une chaîne principale ou « squelette ». On peut distinguer quatre catégories principales de polymères en peigne (**Schéma 1**) : **(a)** les polymères en peigne constitués par des branches homopolymères, **(b)** les polymères en peigne constitués par deux ou plusieurs types de branches de nature chimique différente, réparties de façon aléatoire le long du squelette, **(c)** les polymères en peigne ayant des branches à base de copolymères diblocs ou multiblocs, et **(d)** les copolymères de type « peigne-*b*-peigne ». La plupart des polymères en peigne synthétisés jusqu'à aujourd'hui sont constitués par des branches homopolymères (**Schéma 1a**). Récemment, les chercheurs ont porté leur attention sur la synthèse d'objets plus complexes associant plusieurs blocs de nature différente, guidés par des applications potentielles dans le domaine des nanomatériaux (nanoconducteurs, biomédical).



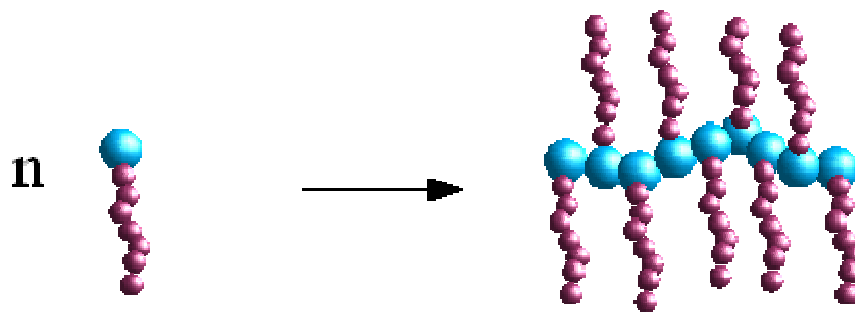
**Schéma 1 : Principales catégories de polymères en peigne (a) à branches homopolymères (b) à branches réparties de façon aléatoire (c) à base de copolymères diblocs ou multiblocs (d) de type « peigne-*b*-peigne ».**

Pour synthétiser ces différents types d'architecture de façon contrôlée, il est indispensable d'utiliser des stratégies qui conduisent à une maîtrise du nombre, de la longueur et de la répartition des branches. Trois approches distinctes ont été utilisées pour leur préparation :

- la (co)polymérisation de macromonomères<sup>1-8</sup>
- le greffage « divergent »<sup>9-14</sup>
- le greffage « convergent »<sup>15-21</sup>

Nous allons examiner très brièvement ces différentes voies. Selon la méthode utilisée, le type d'architecture, le taux de greffage (nombre de branches par unité répétitive), la taille du tronc ou celle des branches seront plus ou moins bien contrôlés.

#### I-A-1. (Co)polymérisation de macromonomères (« Grafting through »)



Les macromonomères sont des oligomères portant un groupement polymérisable à une ou aux deux extrémités de leur chaîne. Ils sont en général préparés par polymérisation anionique ou radicalaire « vivante ». Par homopolymérisation de ces macromonomères, on obtient des polymères en peigne appelés dans ce cas polymacromonomères. De par son principe, le nombre de branches le long du tronc (une par motif monomère en général) peut être contrôlé par la longueur de la chaîne principale (métathèse vivante), ou non contrôlé (radicalaire conventionnelle). Selon la nature chimique du groupement polymérisable des macromonomères (un par motif), on peut aussi bien utiliser une polymérisation en chaîne qu'une polymérisation par étapes pour les obtenir. La voie radicalaire a été la première à être explorée par Tsukahara *et coll.* en 1989 pour ce type de synthèse.<sup>22, 23</sup> Ceux-ci ont ainsi synthétisés des polymacromonomères à tronc polyméthacrylate de méthyle, PMMA, ou polyvinylstyrène, PVS, et à branche polystyrène, PS.

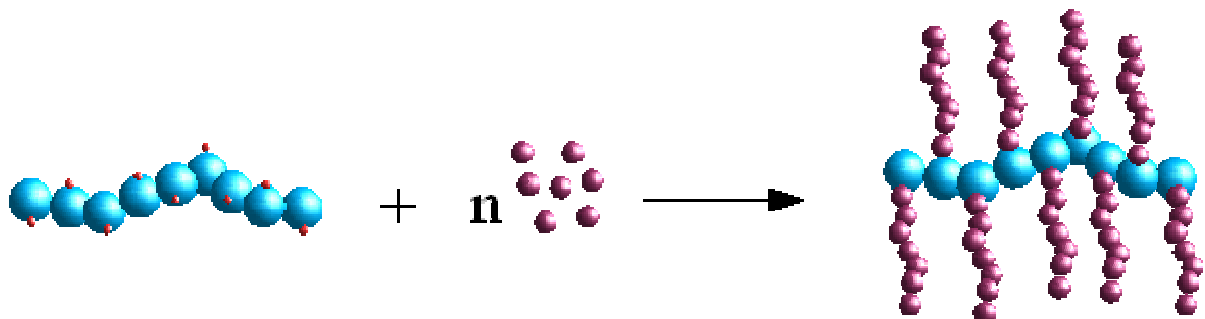
Cette voie de synthèse doit cependant faire face à un certain nombre de difficultés :

- la viscosité du milieu réactionnel, qui augmente très rapidement
- la masse molaire élevée du macromonomère entraîne une faible concentration en entité polymérisable, donc une perte d'efficacité. Ainsi, pendant l'étape de propagation, deux polymères coexistent : le macromonomère et la chaîne en croissance dont l'encombrement rend l'accession au centre actif difficile, ce qui limite le degré de polymérisation ( $\overline{DP}_{n,tronc}$ ).

- si la chaîne du macromonomère n'est pas complètement inerte vis-à-vis des espèces en croissance, il peut se produire des réactions de transfert qui entraînent une diminution de la masse du polymère formé.

Ces inconvénients entraînent en général de faibles taux de conversion en polymacromonomère, ce qui limite les degrés de polymérisation et entraîne une quantité importante de macromonomère qu'il faut alors éliminer.

### I-A-2. Greffage 'divergent' (« Grafting from »)

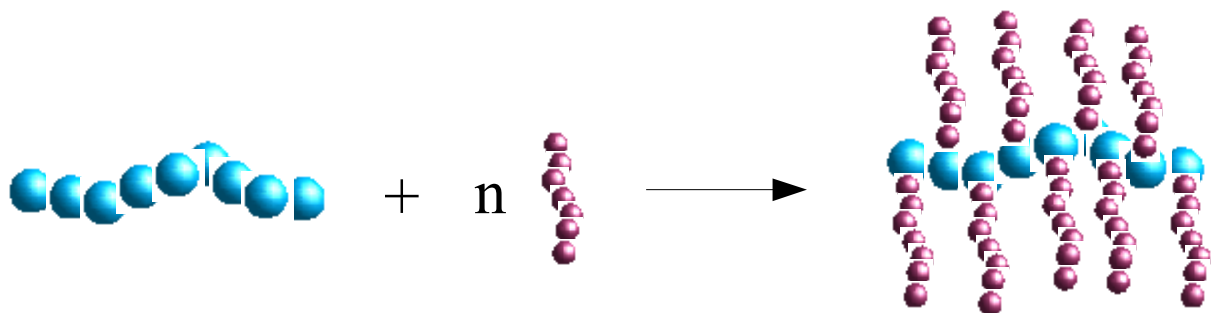


Cette méthode implique la préparation, dans un premier temps, d'un squelette (macroamorceur) sur lequel est présent un nombre prédéterminé de sites réactifs capables de générer les greffons par amorçage de la polymérisation d'un monomère donné. Les centres actifs sont ensuite générés sur le tronc soit par polymérisation d'unités monomères portant des groupes réactifs, soit par modification chimique des unités de répétition de ce dernier. Dans un deuxième temps, on fait croître à partir des fonctions du squelette les chaînes latérales par amorçage de la polymérisation. Les branches peuvent être préparées par différentes techniques de polymérisation « vivante » ou contrôlée (polymérisation anionique, ATRP, MADIX, ...), ce qui permet d'obtenir des branches de dimension bien définie.

Cette technique présente un certain nombre de problèmes et de limitations :

- tous les centres actifs potentiels peuvent ne pas être activés et l'on risque d'obtenir un (co)polymère en peigne portant un nombre limité de greffons.
- Il est difficile de contrôler la longueur des branches lors de la croissance des greffons à partir du tronc, notamment en raison de l'encombrement et de la proximité des chaînes latérales en croissance.
- la longueur des branches formées est difficilement accessible, celles-ci étant fixées sur le copolymère greffé.

### I-A-3. Greffage 'convergent' (« Grafting onto »)



Cette méthode consiste à synthétiser séparément le squelette et les greffons. Le greffage des branches sur le squelette est réalisé par des réactions de couplage. Les fonctions situées à l'extrémité des greffons réagissent avec des fonctions antagonistes situées le long du tronc et il est ainsi possible de générer un (co)polymère greffé. La synthèse préalable du tronc et des branches étant effectuée par polymérisation « vivante » et contrôlée, le contrôle des dimensions moléculaires du tronc et des branches peut être assuré. Il est ainsi possible de synthétiser des polymères en peigne avec des greffons de longueurs identiques et de grandes tailles, ce qui permet d'obtenir des polymères en peigne de très grandes masses molaires.

Cette méthode présente également certaines contraintes et restrictions :

- l'étape de purification des chaînes linéaires restantes dans le milieu réactionnel après greffage.
- les taux de greffage sont inférieurs à 100 % en raison de l'encombrement stérique qui diminue l'accessibilité aux sites réactifs.

- il est préférable que les deux polymères utilisés ne soient pas totalement incompatibles pour parvenir à un taux de greffage élevé.

## **I-B. Exemples de synthèses de polymères en peigne par la voie « macromonomère »**

La polymérisation de macromonomères a été largement utilisée pour la synthèse de polymères en peigne. Nous avons rassemblé dans ce paragraphe les différentes techniques de polymérisation exploitées à cette fin : polymérisation anionique, polymérisation par ouverture de cycle, polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, etc.. Même si la réalisation d'architectures de masses molaires élevées reste encore difficile, de récentes améliorations dans le domaine de la polymérisation contrôlée tendent à repousser cette limitation.

### **I-B-1. Synthèse de polymères en peigne à branches diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène par polymérisation radicalaire : travaux de Ishizu**

Ishizu *et coll*<sup>24-29</sup> se sont intéressés à la synthèse de macromonomères par voie radicalaire. Cette approche a été une des premières méthodes utilisées bien qu'elle soit confrontée à un problème de taux de conversion en copolymacromonomère faibles. L'équipe d'Ishizu a largement exploité cette approche. Dans une première étape, des macromonomères de polystyrène et de polyisoprène portant en bout de chaînes un groupement vinyl benzyl, PS-VB et PI-VB, sont tout d'abord synthétisés par polymérisation anionique (**Schéma 2**).<sup>30, 31</sup> Dans une deuxième étape, l'assemblage de ces blocs est réalisé par copolymérisation radicalaire dans le benzène à 60°C en présence de l'azobisisobutyronitrile, AIBN. Ceci conduit à des polymères en peigne possédant une répartition aléatoire de branches PS et PI. Ces auteurs ont montré la nécessité d'avoir des macromonomères de DP proche pour se rapprocher d'une copolymérisation azéotropique ( $r_1 \cong r_2 \cong 1$ ), c'est-à-dire que la composition du peigne reste égale à celle du mélange initiale de macromonomères.

La facilité de mise en oeuvre de cette technique a permis à cette équipe de préparer d'autres copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches : polymacromonomères de polystyrène et de poly(éthylène glycol monohydroxyle), polymacromonomères de polystyrène et de poly(éthylène glycol méthyl éther).<sup>24, 25, 32</sup>

Toutefois, les conversions en copolymacromonomère sont faibles (entre 13 et 40 %), ce qui pose des problèmes de purification. Une séparation de phase pendant la copolymérisation affecte les rapports de réactivité et conduit à une répartition des greffons non aléatoire.

Cette stratégie de synthèse a été également appliquée pour la synthèse de polymères en peigne à branches diblocs à partir de macromonomères de polystyrène-*b*-polyisoprène.<sup>33, 34</sup> A nouveau, les taux de conversions obtenus en copolymacromonomère sont faibles (de 18 à 40 %) et limitent le degré de polymérisation. Les copolymacromonomères sont constitués d'un squelette dont le degré de polymérisation est compris entre 54 et 200 unités, pour des longueurs de branches de masse molaire  $\overline{M}_w = 3600$  g/mol. Les distributions sont moyennement étroites ( $I_p \sim 1,23-1,64$ ), ce qui est très faible pour une polymérisation radicalaire conventionnelle.

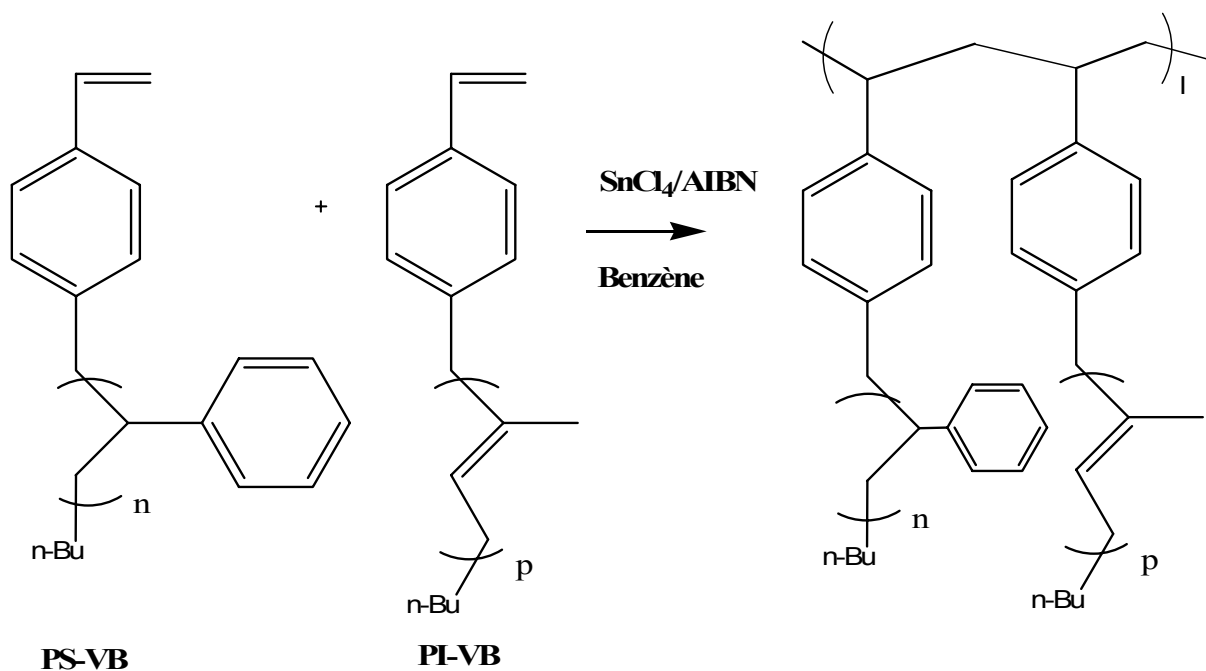


Schéma 2 : Synthèse de copolymères en peigne PVB-*g*-(PS, PI) par voie radicalaire.



## I-B-2. Synthèse de peignes statistiques et à sous-structures à blocs « peigne-*b*-peigne » par copolymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome

### I-B-2-a. Distribution statistique des branches : Travaux de Matyjaszewski

Depuis plus d'une dizaine d'années, Matyjaszewski *et coll.*<sup>35-37</sup> ont développé des travaux concernant l'étude de polymères en peigne. Ils se sont appuyés pour cela sur la synthèse de ce type d'architecture par la voie polymacromonomère par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (**Atom Transfer Radical Polymerization**, ATRP). Cette technique de polymérisation est maintenant très développée, car elle permet de contrôler les degrés de polymérisation et d'obtenir des objets ayant de faibles indices de polymolécularité, tout en présentant les avantages de la polymérisation radicalaire concernant les conditions de mise en œuvre. Cette voie de synthèse a permis d'enrichir considérablement la palette des architectures.

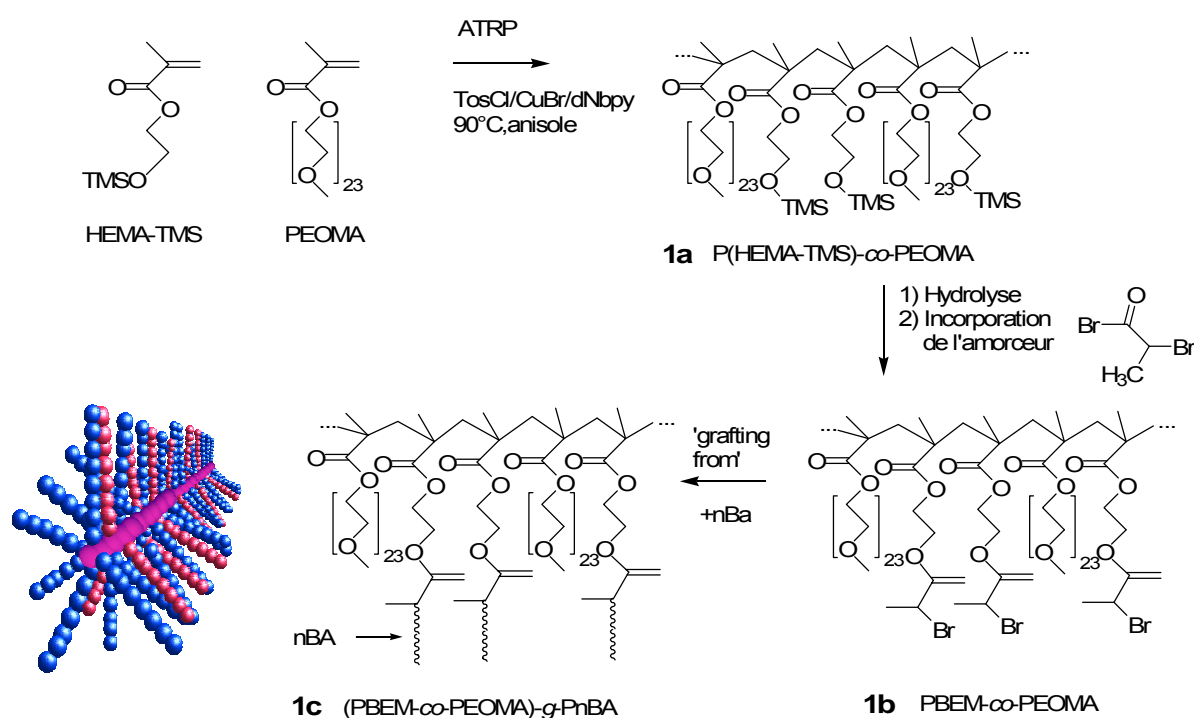


Schéma 3 : synthèse de copolymères en peigne par la voie ATRP.

En 2003, Matyjaszewski *et coll.* ont conçu des polymères en peigne présentant une architecture originale constituée par des macromonomères de natures différentes et réparties de façon aléatoire le long du tronc (**Schéma 3.1c**). Leur stratégie est innovante et met en jeu

un cycle d'étape comprenant, dans un premier temps, la copolymérisation de macromonomères afin d'obtenir un polymère en peigne de type (polyméthacrylate d'éthyl de (2-triméthyl silyloxy))-*co*-poly(méthacrylate d'oxyde d'éthylène), **P(HEMA-TMS)-*co*-(PEOMA)** (Schéma 3.1a). Les groupements triméthylsilyle sont par la suite hydrolysés et intégralement transformés en groupement  $\alpha$ -bromoéther sous l'action d'une addition très lente du bromure de 2-bromo-propionyl (Schéma 3.1b). Les fonctions terminales bromées pendantes sont utilisées pour démarrer la croissance de greffons d'acrylate de n-butyl, nBA, par « grafting from » utilisant la voie ATRP. Cette stratégie intéressante permet d'obtenir un copolymère en peigne présentant une répartition aléatoire de branches, **(PBPEM-*co*-PEOMA)-*g*-PnBA** (Schéma 3.1c).

Les chromatogrammes CES montrent que les réactions sont contrôlées. Cependant, le taux de conversion des monomères nBA dans la dernière étape est très faible puisqu'il ne dépasse pas quelques pour cent (5-15%), formant ainsi de courtes chaînes nBA. Cette voie de synthèse permet de concevoir des polymères en peigne avec un grand squelette ( $DP_n \sim 225-260$ ) et des greffons de toutes petites tailles ( $DP_{nBA} = 17-63$  et  $DP_{nPEO} = 23$ ).

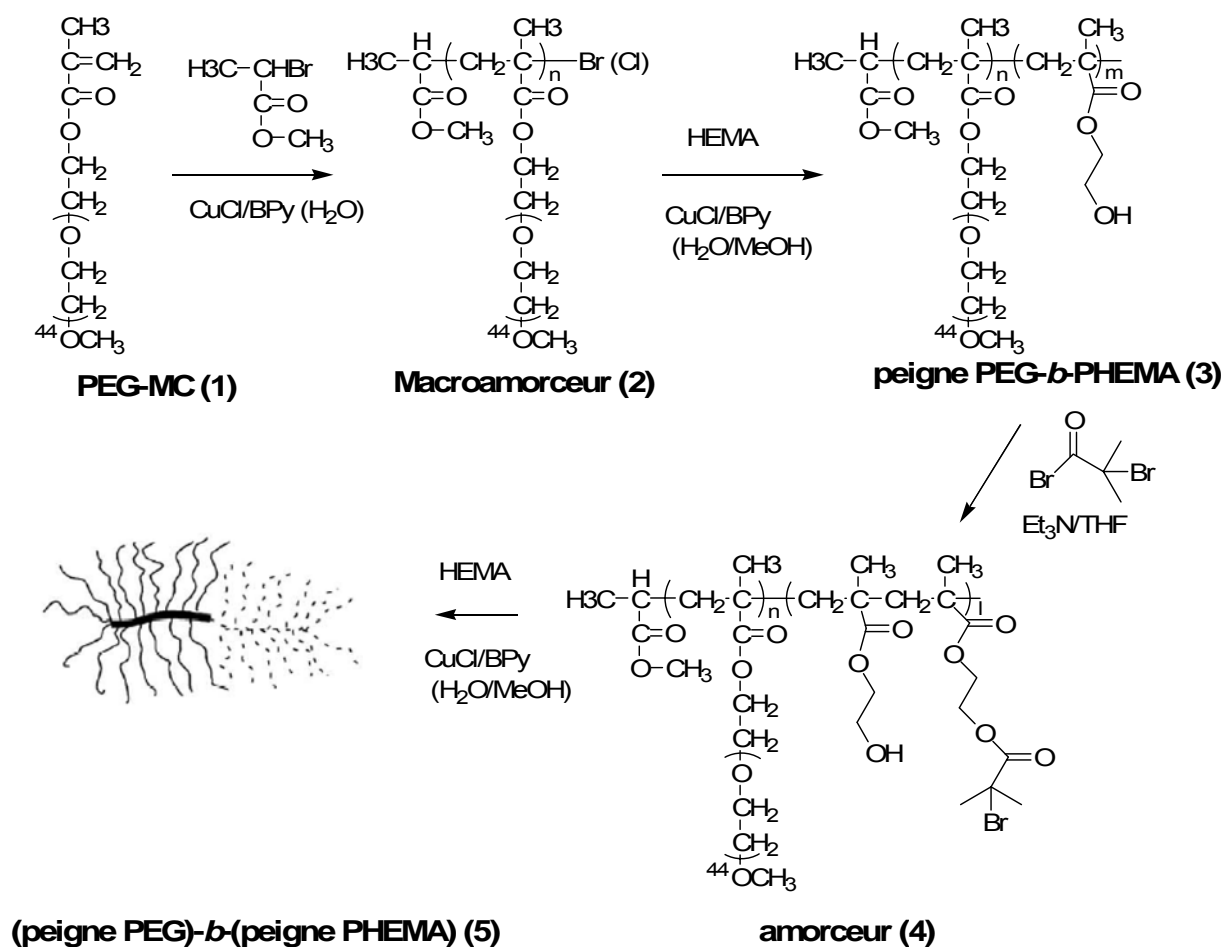
#### ***I-B-2-b. Distribution de copolymères de type « peigne-b-peigne » : Travaux de Ishizu***

Récemment, Ishizu *et coll.*<sup>32, 38, 39</sup> ont développé une approche similaire pour réaliser la synthèse de polymères ramifiés qui repose sur la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).

Leur stratégie est basée sur un cycle d'étapes comprenant, tout d'abord, la synthèse d'un macromonomère de poly(éthylène glycol de méthyle éther) terminée par une unité méthacryloyle, PEG-MC (Schéma 4.1). Ce macromonomère est polymérisé par voie ATRP à partir de l'acide de 2-bromopropionate de méthyle. La polymérisation donne naissance à un polymère en peigne de poly(éthylène glycol), PEG, terminée par une fonction bromure (Schéma 4.2). La conversion du macromonomère est incomplète (77 %). Ce polymacromonomère macroamorceur est ensuite utilisé grâce à sa fonction brome à partir de laquelle une « queue » poly(méthacrylate de 2-hydroxyle éthyle), PHEMA, est synthétisée (Schéma 4.3). Les groupements hydroxyle latéraux de la queue sont ensuite transformés en groupement bromure (Schéma 4.4). Ces fonctions réactives vont être utilisés pour assurer la

croissance de greffons de poly(méthacrylate de 2-hydroxyle éthyle) amenant à la réalisation d'un copolymère en peigne de type (peigne PEG)-*b*-(peigne PHEMA) (**Schéma 4.5**).

Ce procédé permet de réaliser des architectures ramifiées originales bien qu'il présente certaines imperfections. Le taux de greffage des branches PHEMA est faible, seulement 50 % des fonctions hydroxyle sont estérifiées par l'agent bromé (**Schéma 4.4**). En conséquence, seulement un motif monomère sur deux porte une chaîne greffée. De plus, cette méthode génère des peignes avec des distributions relativement large et des masses molaires faibles ( $I_p=1,5-1,9$ ,  $\overline{M}_w=0,7.10^5-2,2.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ). D'autre part, la réussite de cette voie de synthèse dépend fortement de la longueur de la queue et donc de l'état de la macromolécule en solution. En effet, sur plusieurs essais réalisés sur des macromolécules comportant une queue de longueur différente, seule celle correspondant à la queue la plus courte a permis la polymérisation du HEMA.



**Schéma 4 : Synthèse de copolymères de type « peigne-*b*-peigne » par voie ATRP.**

### I-B-3. Combinaison de la RAFT et de l'ATRP dans la synthèse de polymères ramifiés : travaux de Kang

Le concept de la synthèse de copolymères en peigne amphiphiles prolongés d'une queue a été introduit par Kang *et coll.*<sup>40, 41</sup> en 2005. Ceux-ci sont les pionniers pour ce type d'architecture, qu'ils réalisent par la combinaison des procédés RAFT (« Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer ») et ATRP. Cette stratégie innovante met en jeu un cycle d'étape comprenant, tout d'abord, la synthèse d'un copolymère dibloc poly(méthacrylate de glycidyl)-*b*-(poly(4-vinyl benzyl chloride)), **PGMA-*b*-PVBC**, par RAFT (**Schéma 5.1**). Ce copolymère à blocs linéaires est utilisé comme macroamorceur, à partir duquel on fait croître un polymère en peigne par polymérisation du macromonomère de méthacrylate de méthyl éther d'éthylène glycol, **EGMA** (**Schéma 5.2**). Dans une dernière étape, les auteurs réalisent la polymérisation du styrène, amorcé à partir des motifs chlorés du bloc PVBC par la technique d'ATRP (**Schéma 5.3**). Cette méthode donne accès à des polymères en peigne de faibles masses molaires avec des indices de polymolécularité élevés ( $\overline{M}_w = 1,33 \cdot 10^5$ ,  $I_p = 2,0$ ). Ces auteurs ont également étudiés cette architecture en milieux aqueux où ils ont observé la formation de micelles sphériques de diamètre avoisinant les 80 nm.

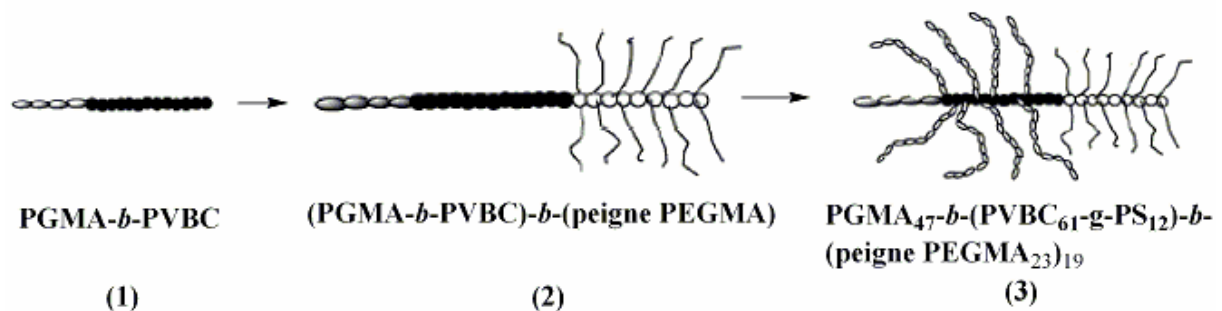


Schéma 5 : Synthèse de copolymères en peigne amphiphiles prolongés d'une queue.

#### **I-B-4. Elaboration d'architectures en peigne complexes par polymérisation anionique : travaux d' Hadjichristidis**

Toujours dans l'optique d'avoir un meilleur contrôle des paramètres structuraux des polymères en peigne, Hadjichristidis<sup>42-45</sup> a examiné la synthèse de structures ramifiées mettant en jeu des macromonomères styréniques. Sa stratégie de synthèse est basée sur un greffage de chaînes « vivantes » de polyisoprényl-lithium sur des molécules de styrène chlorométhylées, le styrène 4-(chlorodiméthylsilyle), CDMSS,<sup>46</sup> préalablement synthétisées (**Schéma 6.1**). Ceci lui permet de préparer un macromonomère vinylique qui est ensuite copolymérisé avec de l'isoprène, Is, en utilisant comme macroamorceur du polystyryl-lithium, PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, en présence du 2,3 diméthyl-3-pentoxyde de potassium, RO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>. Ce dernier additif favorise la copolymérisation statistique du macromonomère avec l'isoprène. Cette stratégie permet d'accéder à un copolymère en peigne à base de greffons polyisoprène et d'isomères prolongé d'une queue polystyrène de type polystyrène-*b*-(peigne polyisoprène) (**Schéma 6.2**). Hadjichristidis indique qu'il est parvenu à optimiser les conditions réactionnelles de façon à éviter les étapes de fractionnement, la polymérisation des macromonomères étant quantitative.

Une nouvelle architecture est synthétisée par réaction de couplage des chaînes polystyrène-*b*-(peigne polyisoprène)-polyisoprényl-lithium sur le dichlorodiméthylsilane. Ces auteurs obtiennent un copolymère en peigne prolongé d'une queue polystyrène à chaque extrémité (**Schéma 6.3**).<sup>47, 48</sup>

Par cette voie, un panel d'architectures relativement large peut être réalisé (**Schéma 7**). La méthode des macromonomères vinyliques est donc une voie intéressante qui permet la synthèse d'architectures complexes, avec des indices de polymolécularité très étroits ( $I_p \sim 1,03-1,07$ ). Une limitation de cette voie de synthèse réside dans la difficulté de polymériser des macromonomères possédant des chaînes macromoléculaires trop grandes ( $\overline{M}_w < 7000$  g/mol), ce qui implique que les masses molaires obtenues pour ce type d'architecture restent relativement faibles ( $\overline{M}_w \sim 2.10^5$  g.mol<sup>-1</sup>).

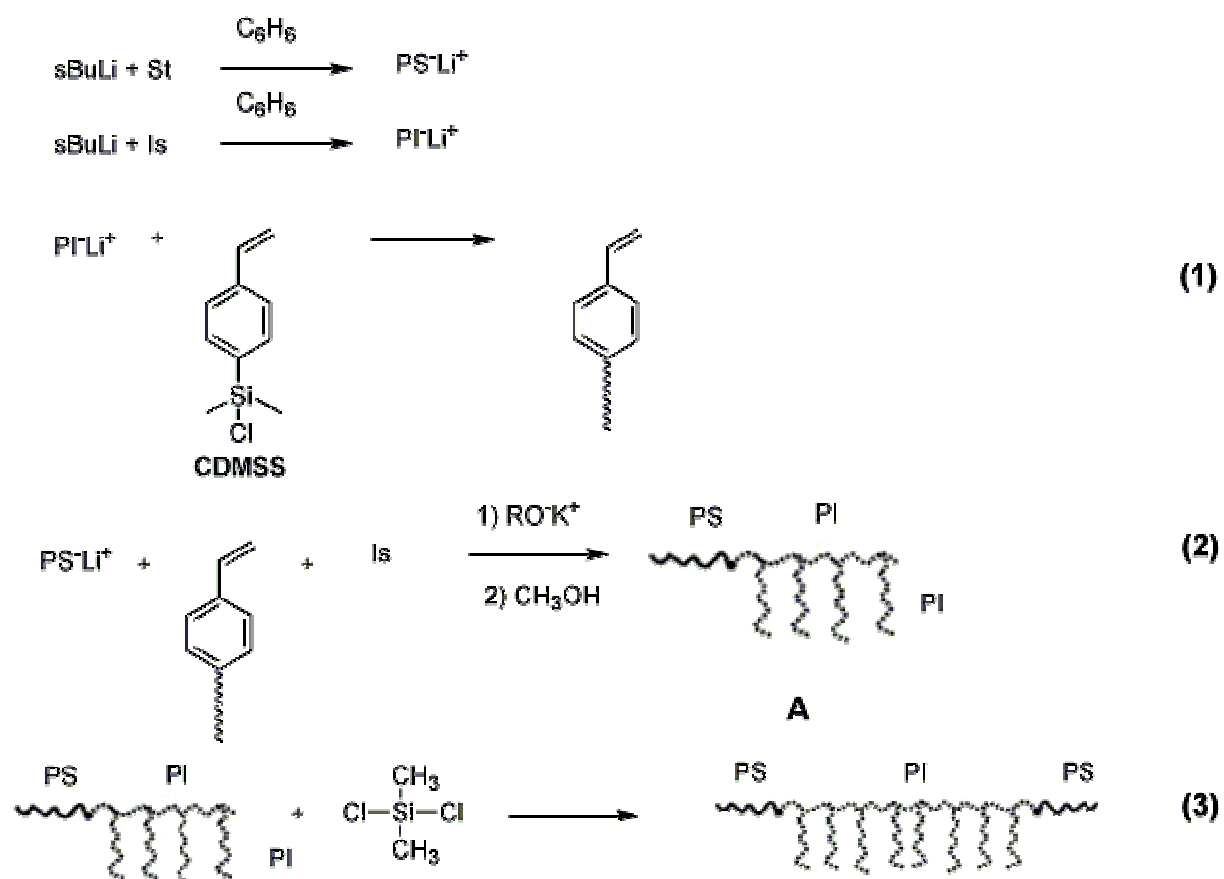


Schéma 6 : Synthèse de copolymères en peigne PS-*b*-(PI-*g*-PI) et PS-*b*-(PI-*g*-PI)-*b*-PS.

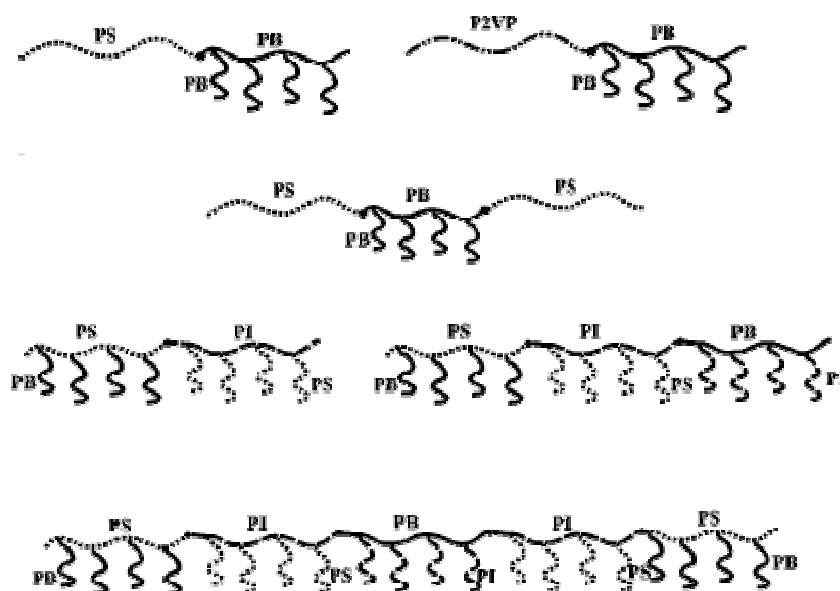


Schéma 7 : Panel d'architectures synthétisées par Hadjichristidis *et coll.*

## I-B-5. Synthèse de polymères en peigne par ROMP

### I-B-5-a. Travaux de Gnanou

Gnanou *et coll.*<sup>49, 50, 51</sup> ont réalisé la synthèse de polymères en peigne à tronc polynorbornène, PNB, et branches polystyrène par polymérisation par ouverture de cycle de macromonomères. Les macromonomères de fonction norbornène sont préparés, dans un premier temps, par polymérisation anionique « vivante ». Une première étape consiste à substituer la fonction hydroxyle du 5-hydroxyméthylbicyclo[2.2.1]hept-2-ène par un atome de chlore (**Schéma 8.1**), qui est ensuite substitué par un atome de lithium (**Schéma 8.2**). L'amorceur carbanionique obtenu est un dérivé lithié du norbornène, NBCH<sub>2</sub>Li, qui permet dans un deuxième temps de polymériser le styrène, conduisant à un macromonomère possédant une fonctionnalité norbornenyl (**Schéma 8.3**). Ensuite, l'homopolymérisation des macromonomères de PS est réalisée par métathèse par ouverture de cycle (**Schéma 8.4**).

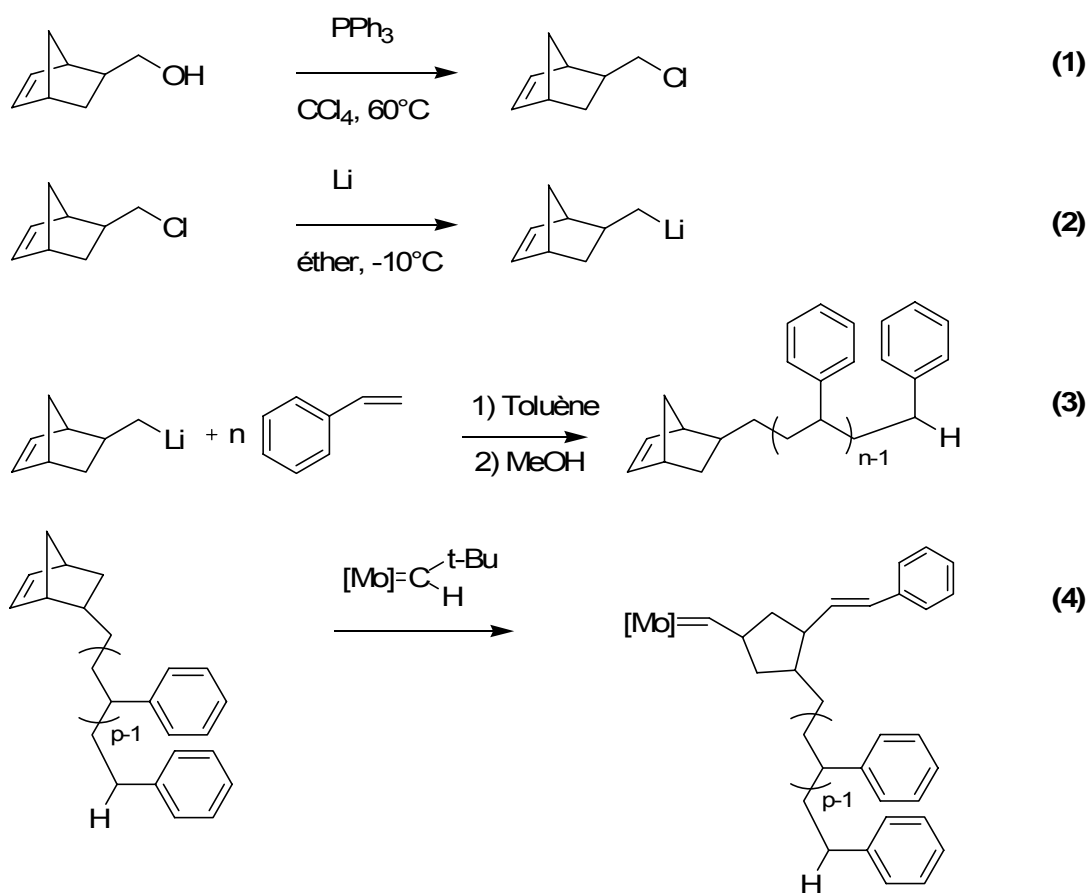


Schéma 8 : schéma réactionnel de la synthèse de polymères en peigne de polystyrène.

Afin de garantir le contrôle du polymacromonomère final, Gnanou *et coll.* ont utilisé l'amorceur de Schrock fluoré qui permet une polymérisation « vivante ». Le fait que l'entité norbornène soit une cyclo-oléfine tendue possédant une double liaison très réactive, emmène lors de l'ouverture du cycle à une libération d'énergie importante qui déplace l'équilibre de la réaction de métathèse vers la formation des polymacromonomères. Les chaînes obtenues possèdent un faible indice de polymolécularité ( $I_p \sim 1,03-1,15$ ) et des masses molaires relativement élevées comprises entre  $1,6 \cdot 10^5$  et  $7,9 \cdot 10^5$  g/mol.

#### ***I-B-5-b. Obtention de macromolécules de très fortes masses molaires : Travaux de Bowden***

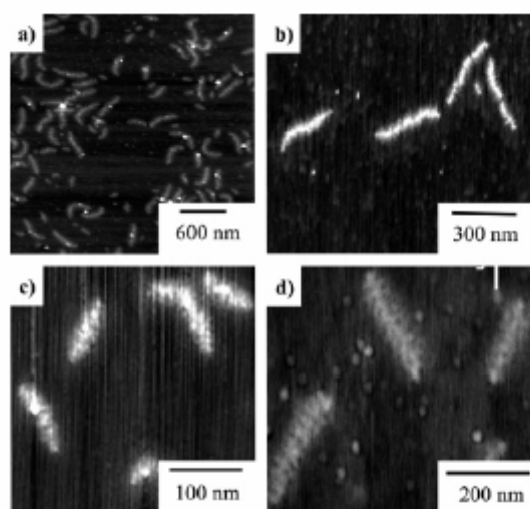
L'équipe de Bowden *et coll.* s'est également intéressée, en 2004, à la polymérisation par métathèse par ouverture de cycle pour préparer des polymacromonomères. L'originalité de ce travail se base sur la synthèse de macromolécules de très fortes masses molaires ( $>10^7$  g.mol<sup>-1</sup>) par la méthode des macromonomères. Leur approche s'appuie sur la sélectivité des catalyseurs de Grubbs de première et de seconde génération.<sup>52, 53</sup>

Deux types de macromonomères ont été polymérisés. Un macromonomère de polylactide terminé en bout de chaîne par un groupement norbornyle ( $\overline{Mn}=4300-19000$  g/mol) (**Schéma 9**) et un second macromonomère ( $\overline{Mn}=9800-52000$  g/mol), de même nature chimique, comportant deux greffons polylactide par fonction norbornène. La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle est réalisée par le choix pertinent de catalyseurs de Grubbs de première et deuxième génération suivant la structure du macromonomère, ce qui permet de se placer dans les conditions de polymérisation « vivante ». Par cette voie, des polymères en peigne de masses molaires très élevées, atteignant jusqu'à  $12 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, avec des indices de polymolécularité étroits ( $I_p=1,3$ ) ont pu être obtenus. La polymérisation n'est plus contrôlée dans le cas où la masse molaire du macromonomère dépasse  $52\ 000$  g.mol<sup>-1</sup>, ce qui est déjà très élevée. Les auteurs ont étudié les structures correspondantes par SPM (Scanning Probe Microscopy) (**Figure 1**).





**Schéma 9 : Polymérisation du macromonomère de polylactide terminé en bout de chaîne par un groupement norbornyle.**



**Figure 1 : Clichés SPM des polymères en peigne.<sup>53</sup>**

La polymérisation vivante de macromonomères permet la synthèse d'architectures complexes et contrôlées. Les polymacromonomères obtenus présentent une densité de greffage homogène et élevée (une chaîne par unité monomère). Cette approche présente cependant encore des faiblesses en ce qui concerne l'accès à des macromolécules de grandes dimensions, bien que de réels progrès ont été récemment accomplis. Pour contrer ces limitations, d'autres procédés ont été développés.

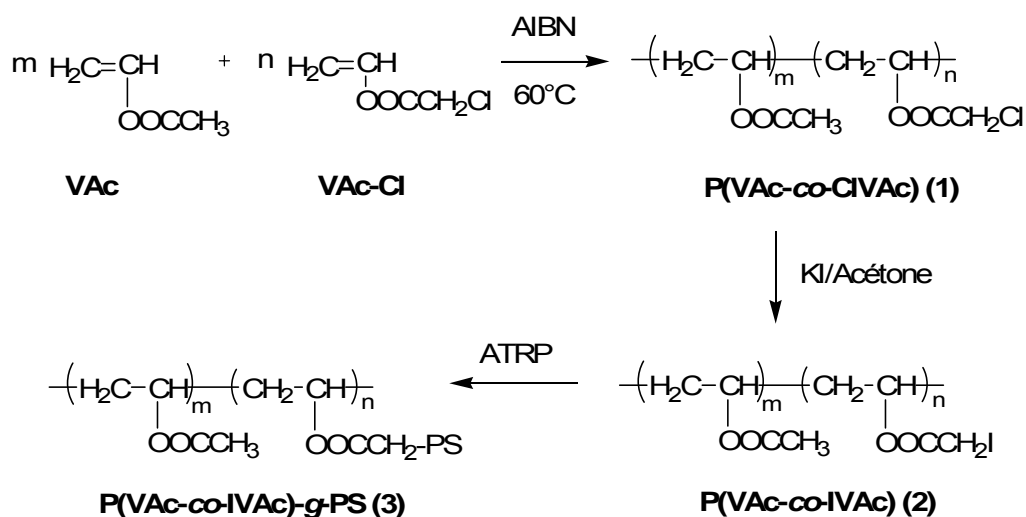
## I-C. Exemples de synthèses de polymères en peigne par la voie divergente

Depuis quelques temps, la méthode de synthèse de structures ramifiées par voie divergente ou « grafting from » attire de plus en plus l'attention des chimistes. Plusieurs procédés tels que la polymérisation radicalaire, la polymérisation par ouverture de cycle, etc., permettent la synthèse de polymères ramifiés par cette voie. Ces derniers temps, c'est la méthode par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome, pour sa grande tolérance, qui a été la plus utilisée par les équipes de recherche.

### I-C-1. Elaboration de polymères en peigne par voie radicalaire : travaux de Teodorescu

Très récemment, Teodorescu *et coll.*<sup>54</sup> ont rapporté la synthèse de polymères ramifiés par polymérisation radicalaire en utilisant la méthode « grafting from ». Dans son étude, Teodorescu met en évidence les avantages de l'utilisation de ce procédé.

La polymérisation directe de l'acétate de vinyle et du iodoacétate de vinyle n'étant pas possible, un polymère statistique est préparé dans un premier temps, par copolymérisation de l'acétate de vinyle, VAc, et du chloroacétate de vinyle, VAc-Cl. Les rapports de réactivité quasi identiques de ces deux monomères assurent une répartition aléatoire des différents motifs (**Schéma 10.1**). La seconde étape consiste à substituer les groupements chlorés latéraux par des groupements iodés qui vont permettre à la chaîne macromoléculaire d'être utilisés comme agent de transfert réversible (**Schéma 10.2**). Les greffons polystyrène peuvent alors être générés et croître par ATRP sur le squelette, conduisant ainsi à la formation d'un polymère en peigne (**Schéma 10.3**).



**Schéma 10 : schéma réactionnel de la synthèse du P(VAc-co-IVAc)-g-PS.**

Le faible nombre d'étapes nécessaires à la synthèse de ce type d'architecture permet d'obtenir rapidement des objets de différentes tailles à partir desquels les propriétés physico-chimiques peuvent être étudiées. Il faut toutefois signaler la présence d'imperfections dans ces structures, mises en évidence par Teodorescu, dues à des réactions incomplètes. En effet, seulement 72 % des motifs du tronc copolymère portent un greffon. De plus, l'utilisation de conditions expérimentales strictes est nécessaire, notamment en ce qui concerne le rapport d'unité VAc/IVAc, la concentration en agent de transfert et en amorceur, si l'on veut éviter une réticulation partielle des macromolécules en peigne. Enfin, ces dernières présentent des masses molaires faibles ( $\overline{M}_w \sim 65000$  g/mol) et des indices de polymolécularité très élevés ( $I_p \sim 4,5$ ).

## I-C-2. Synthèse d'architectures complexes par ATRP

### I-C-2-a. Travaux de Matyjaszewski

Toujours dans le but de mieux appréhender les paramètres qui contrôlent les propriétés physico-chimiques des polymères ramifiés, Matyjaszewski *et coll.*<sup>55-66</sup> ont été des précurseurs dans l'élaboration d'architectures macromoléculaires ramifiées. La stratégie développée par cet auteur repose sur une succession d'étapes basée sur l'utilisation de l'ATRP. Dans un premier temps, un bloc poly(méthacrylate d'octadécyle), PODMA, est synthétisé par ATRP

(Schéma 11.1). Ce copolymère va être utilisé comme macroamorceur pour démarrer la croissance d'un second bloc de hydroxy éthyle méthacrylate protégé, HEMA-TMS, dans les mêmes conditions que précédemment, de sorte à obtenir un copolymère PODMA-*b*-PHEMA-TMS (Schéma 11.2). Les groupements triméthyl silyle sont par la suite intégralement transformés en groupement  $\alpha$ -bromoéther sous l'action du bromure de 2-bromo-propionyle (Schéma 11.3). Les fonctions terminales bromés pendantes sont utilisées pour assurer la croissance des greffons d'acrylate de *n*-butyle, nBA, par la technique « grafting from ». Cette approche permet l'obtention d'un copolymère en peigne prolongé d'une queue, le PODMA-*b*-P(BPEM-*g*-nBA) (Schéma 11.4). Ces structures ont été étudiées par microscopie à force atomique (MFA ou Atomic Force Microscopy, AFM) (Figure 2).

Cette stratégie de synthèse a permis d'enrichir considérablement la palette des architectures accessibles, en raison d'un meilleur contrôle de la fonctionnalité des macromolécules, cliché AFM Figure 3. En effet, le recours à des polymérisations contrôlées ou « vivantes » confère aux macromolécules des dimensions précises et des distributions de taille étroites ( $I_p \sim 1,1-1,3$ ). Ce procédé permet d'obtenir des degrés de polymérisations élevés en ce qui concerne le squelette (DP=92~229) alors que ceux des greffons restent relativement courts (DP=35).

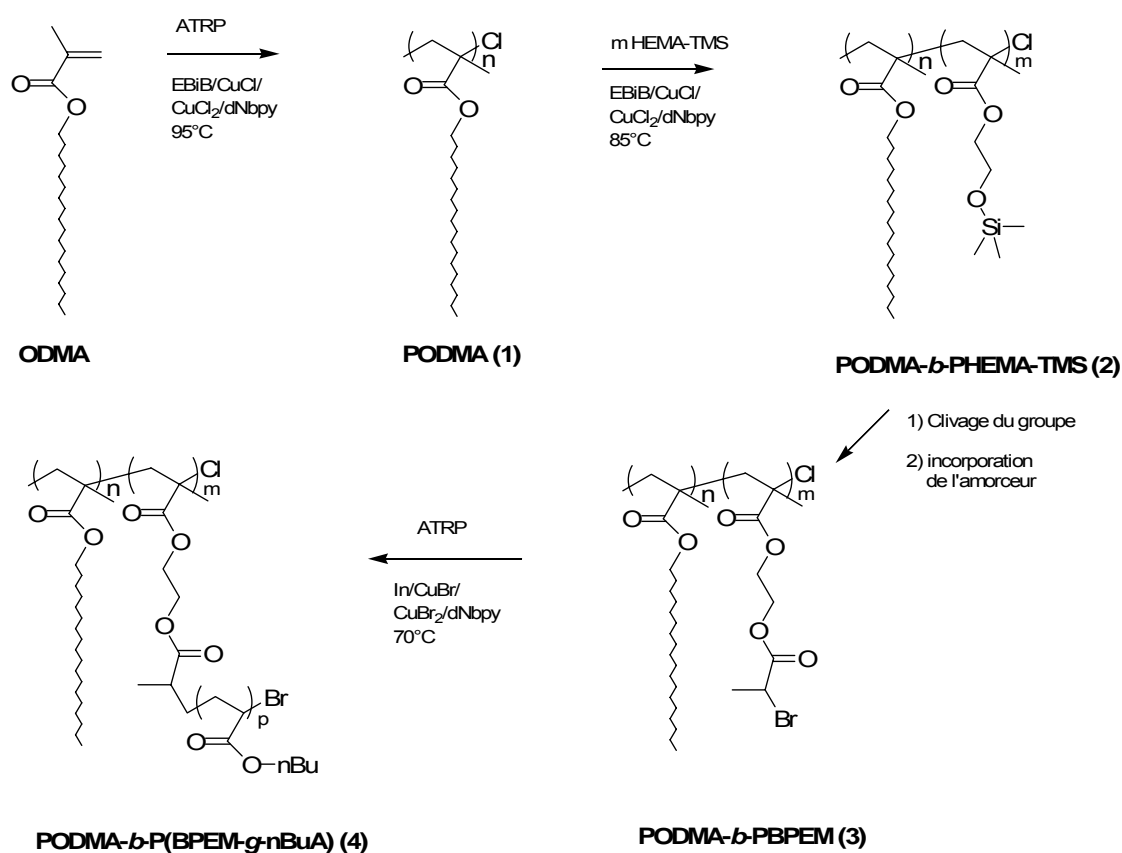


Schéma 11 : synthèse du PODMA-*b*-PBEM et du PODMA-*b*-P(BEM-*g*-nBA)

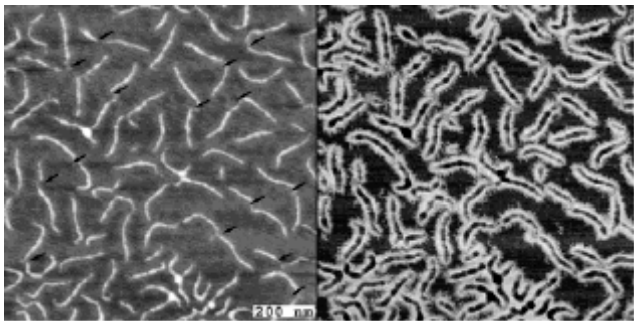


Figure 2 : Images AFM de polymères en peigne **PODMA-*b*-P(BEM-*g*-nBA)**.<sup>60</sup>

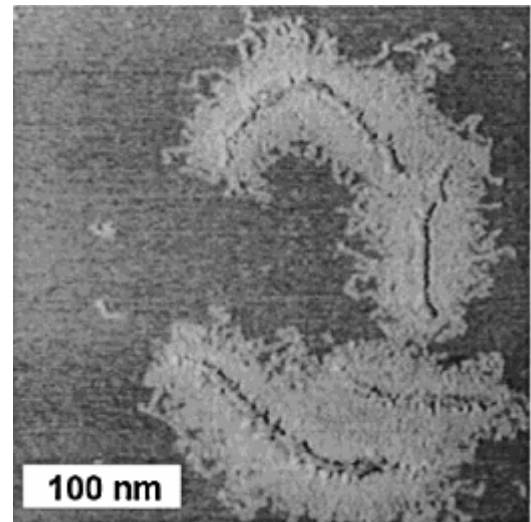


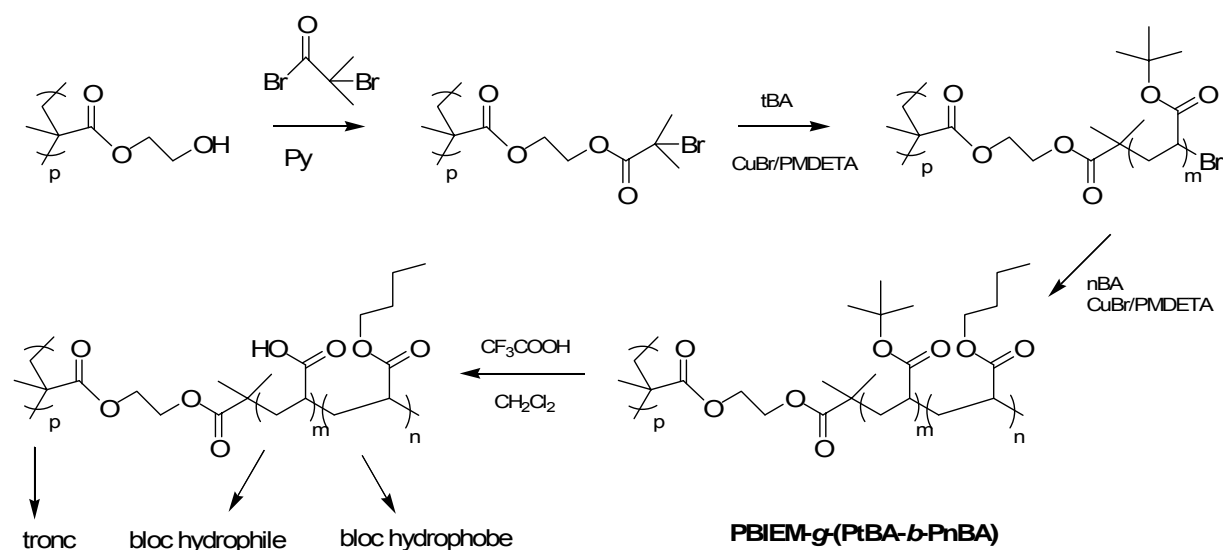
Figure 3 : Cliché SFM de polymères en peigne de **PnBA**.<sup>56</sup>

#### ***I-C-2-b. Polymères en peigne à branches diblocs amphiphiles : travaux de Müller***

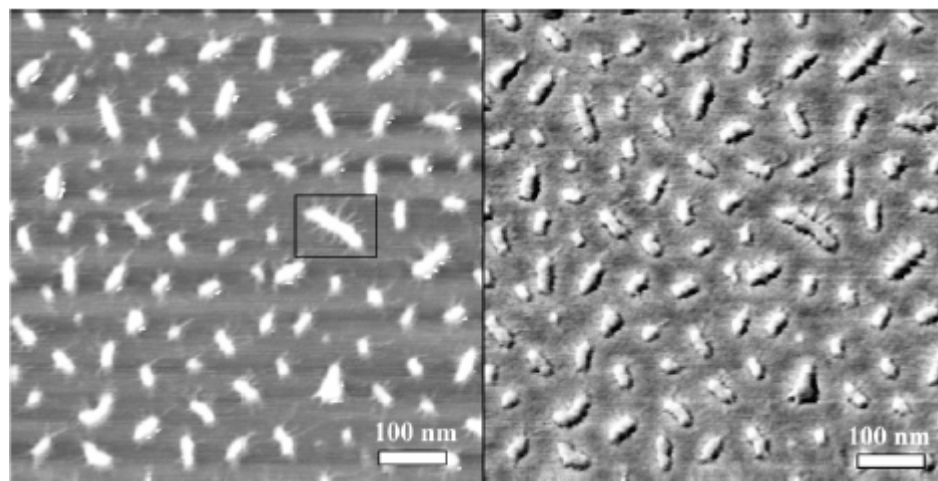
En appliquant une stratégie de synthèse équivalente, Müller *et coll.*<sup>67-70</sup> ont également synthétisé des polymères ramifiés par la technique « grafting from » utilisant l'ATRP. Ils se sont intéressés à des copolymères en peigne à branches diblocs, constitués d'un premier bloc de poly(acrylate de *tert*-butyle) (cœur) et d'un second bloc de poly(acrylate de *n*-butyle) (couronne). Leur stratégie de synthèse dérive de celle de Matyjaszewski avec pour originalité, lors de la dernière étape, l'obtention d'une macromolécule amphiphile par modification chimique (**Schéma 12**). Elle consiste en la synthèse d'un copolymère en peigne à branches diblocs de poly(méthacrylate d'éthyle de (2-(2-bromoisobutyryloxy)))*-g*-(poly(acrylate de *t*-butyle)-*b*-poly(acrylate de *n*-butyle)), **PBIEM-*g*-(PtBA-*b*-PnBA)**. Les blocs internes des branches de poly(acrylate de *t*-butyle) sont ensuite hydrolysés par action de l'acide trifluoroacétique (CF<sub>3</sub>COOH) dans du dichlorométhane pendant 24h. Un copolymère en peigne amphiphile, formé d'un cœur hydrophile d'acide acrylique et entouré d'une couronne de poly(acrylate de *n*-butyle), est ainsi obtenu. La **Figure 4** présente une image AFM de topographie et de phase de ce copolymère en peigne.

Cette méthode permet de générer des peignes de masses molaires élevées ayant des distributions relativement étroites ( $\overline{M}_w = 0,9 \cdot 10^6 - 4,9 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>,  $I_p = 1,17 - 1,25$ ). De la même

façon, des copolymères en peigne amphiphiles à branches diblocs avec un cœur de polystyrène et une couronne d'acide acrylique (et inversement) ont été synthétisés.



**Schéma 12 : procédure de synthèse pour les copolymères en peigne amphiphiles.**



**Figure 4 : Clichés SFM de copolymères en peigne (PtBA<sub>34</sub>-*b*-PnBA<sub>71</sub>)<sub>240</sub>.**<sup>68</sup>

### I-C-3. Synthèse de polymères en peigne biodégradables : travaux de Janata

La production de plastiques biodégradables est un domaine en plein développement. Pour ces raisons, Janata *et coll.*<sup>71</sup> se sont intéressés à l'assemblage de polymères biodégradables à architecture ramifiée, basé sur des greffons polyesters aliphatiques et polycaprolactone.

Ces structures sont préparées en plusieurs étapes comprenant, dans un premier temps, la synthèse du tronc polystyrène-*b*-poly(méthacrylate de méthyle), **PS-*b*-PMMA (Schéma 13)**. Dans un second temps, l'introduction d'un groupement acétate en position para du noyau aromatique des unités styrène, transformé ultérieurement en fonction 1-hydroxyéthyl, permet alors de créer des sites fonctionnels sur le squelette. C'est à partir de ceux-ci que va être démarré la croissance de blocs poly(caprolactone) ou de blocs d'acide polylactique par polymérisation par ouverture de cycle. Cette approche conduit, comme déjà décrit, à la préparation de polymères en peigne prolongés d'une queue.

Il est connu que des réactions de trans-estérifications intramoléculaires peuvent exister et causer des dégradations, ainsi que la formation d'oligomères cycliques. Cependant, aucune de ces réactions secondaires ne semble avoir été détectée. Cette approche permet de générer des peignes de faibles masses molaires avec des distributions étroites ( $\overline{M}_w = 2.10^4 - 5.10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p \sim 1,25$ ). Cette méthode de synthèse a donné accès à d'autres architectures en peigne dont notamment des copolymères en peigne à branches diblocs.

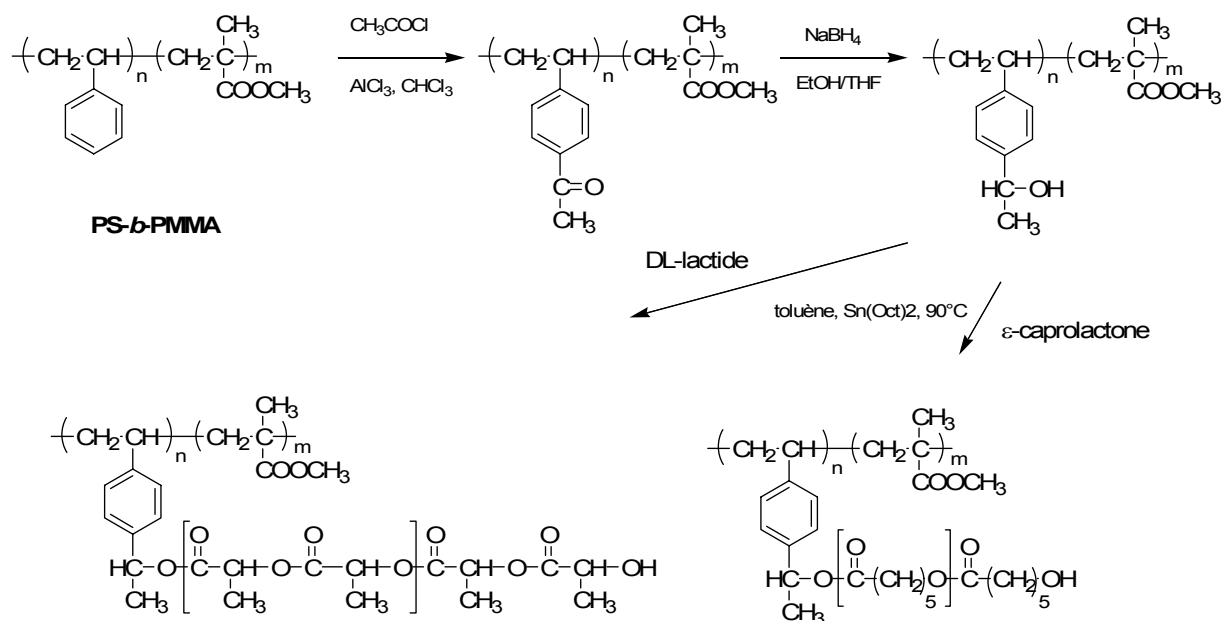
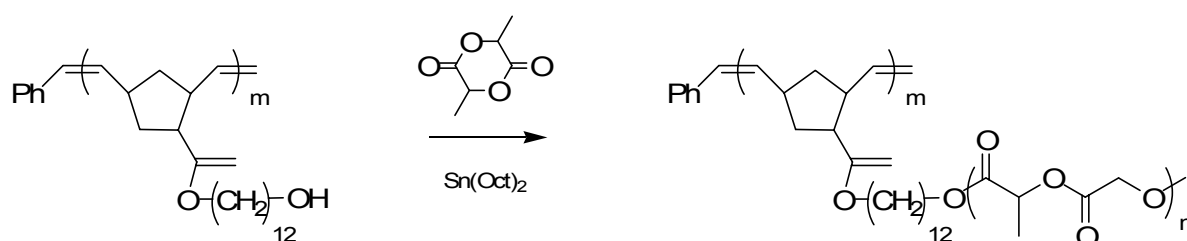


Schéma 13 : synthèse de polymères en peigne biodégradables.

#### I-C-4. Synthèse de polymères en peigne de très fortes masses molaires : Travaux de Bowden

Après s'être intéressés à la polymérisation de macromonomères par ROMP (cf. I-B-5-b), Bowden *et coll.*<sup>52, 72</sup> se sont penchés sur la polymérisation de polymères ramifiés par la méthode « grafting from ». Leur approche repose sur la synthèse d'un squelette de polynorbornène fonctionnalisé par des groupements latéraux hydroxyle, suivie par la croissance de greffons polylactide sur les fonctions hydroxyle activées du tronc (**Schéma 14**). Les auteurs rencontrent des difficultés liées à la solubilisation des espèces actives et à l'agrégation macromoléculaire. Celles-ci ont pu être surmontées en utilisant l'éther 2-méthoxyéthyl comme solvant. Ce solvant a aussi pour avantage de diminuer le ratio amorceur/catalyseur. Pour la première fois, des polymères en peigne de masses molaires atteignant plus de  $60 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ont été aussi préparés. Les distributions des masses molaires sont étroites, comprises entre 1,05 et 1,21, et les masses molaires en adéquation avec les valeurs théoriques. Des macromolécules d'une grande dimension ont été obtenues avec un tronc atteignant un DP de 4000.



**Schéma 14 : schéma réactionnel de synthèse de polymères en peigne selon Bowden.**

Les récentes avancées dans les techniques de polymérisation « vivante » et contrôlée contribuent à l'intérêt croissant porté à la méthode « grafting from ». Celle-ci permet, en effet, de réaliser des architectures variées, ayant des dimensions homogènes avec une forte densité de greffage. La seule faiblesse de cette approche réside dans la difficulté à contrôler le nombre des branches et d'en mesurer précisément leur degré de polymérisation. Pour cela, l'utilisation de la méthode « grafting onto » peut être un choix judicieux comme nous allons le voir dans cette dernière partie.



## **I-D. Exemples de synthèses de polymères en peigne par la voie convergente**

La synthèse de polymères en peigne par la voie convergente - ou dite « greffage sur », ou encore « grafting onto » - est peut-être la méthode la moins usitée parmi les trois méthodes détaillées. Elle présente pourtant beaucoup d'avantages comme la préparation du tronc et des greffons par différentes techniques de polymérisation et la possibilité de caractériser ces différents constituants séparément. Plusieurs voies telles que la polymérisation anionique, cationique, par ouverture de cycle... permettent la synthèse de ces blocs macromoléculaires. D'autres méthodes de synthèse apparaissent, mettant en jeu les interactions non covalentes comme les liaisons hydrogène,<sup>73, 74</sup> les interactions ioniques<sup>75-78</sup> ou les liaisons de coordination.<sup>79</sup> Cependant, ces travaux étant encore assez marginaux, nous ne nous attarderons pas dessus.

### **I-D-1. Synthèse d'architectures complexes par polymérisation anionique**

#### ***I-D-1-a. Travaux de Deffieux & Schappacher***

En 1997, Deffieux et Schappacher<sup>15, 80-89</sup> ont été parmi les pionniers pour préparer des polymères hyperbranchés par la méthode « grafting onto », atteignant par leur approche un taux de greffage proche de 100 %. Leur stratégie est la suivante : dans une première étape, un squelette fonctionnel à base de poly(chloroéthyl vinyl éther), PCEVE, est synthétisé par polymérisation cationique vivante dans le toluène à -30°C. Des chaînes anioniques « vivantes » de polystyryl-lithium sont ensuite préparées et désactivées sur les fonctions chlore du tronc PCEVE, conduisant ainsi à des polymères en peigne porteurs de greffons polystyrène. Cette stratégie va leur permettre d'obtenir non seulement des peignes, mais également des architectures plus complexes de type « mille-pattes ». Après avoir synthétisé des peignes de polystyrène  $\omega$ -acétal fonctionnels, la croissance d'un nouveau bloc PCEVE est réalisée dans un second temps par amorçage d'une nouvelle polymérisation cationique à partir des extrémités acétal des greffons PS, ce qui conduit à un peigne constitué de branches diblocs polystyrène-*b*-poly(chloroéthyl vinyl éther). Dans un troisième temps, des chaînes polyisoprényl-lithium sont à nouveau greffées latéralement sur les blocs poly(chloroéthyl vinyl éther) pour conduire à la structure hyperramifiée finale, caractérisée par AFM

(Figure 4). Les images obtenues permettent de voir le cœur de la macromolécule et les polymères en peignes latéraux.

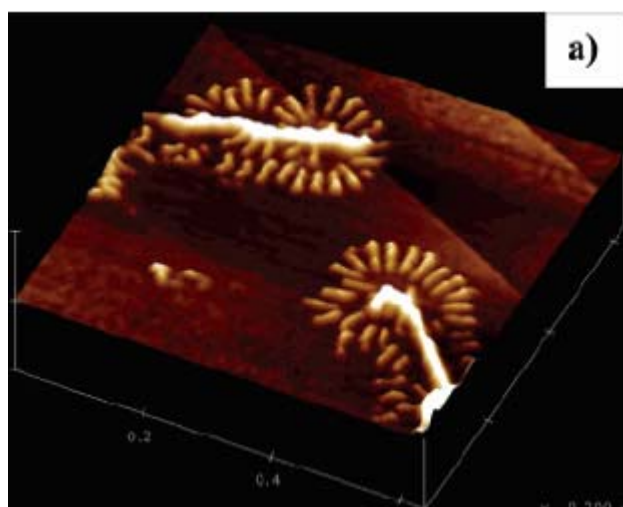
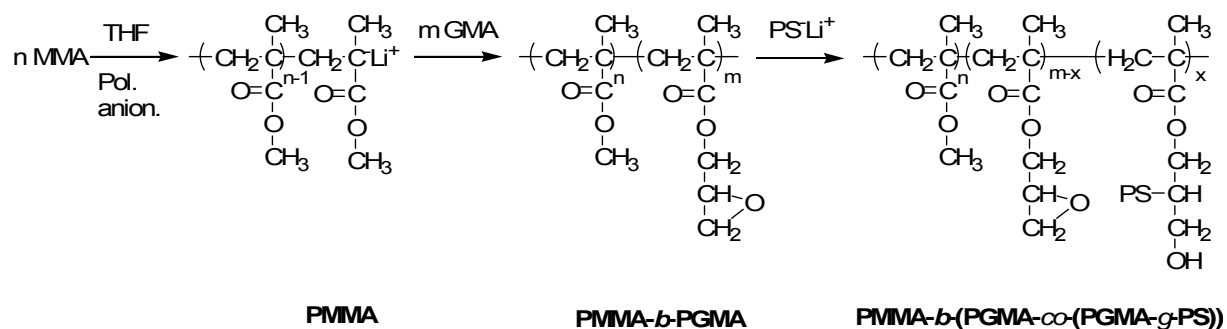


Figure 5 : Image AFM de la structure « mille-pattes ». <sup>89</sup>

#### *I-D-1-b. Travaux de Ruckenstein*

Ruckenstein<sup>90-93</sup> a rapporté, en 1998, la synthèse de différentes architectures de polymère, par greffage anionique de chaînes polystyryl-lithium sur des chaînes copolymères à blocs synthétisées par polymérisation anionique « vivante ». La chaîne copolymère est formée d'un bloc poly(méthacrylate de méthyle), **PMMA**, et de poly(méthacrylate de glycidyl), **PGMA** (**Schéma 15**). Le groupe carbonyle du PMMA réagit avec les chaînes « vivantes » de polystyrène pour conduire à un greffage. Cependant, Ruckenstein *et coll.* ont joué sur la réactivité beaucoup plus marquée du groupe époxy par rapport au groupe carbonyle. Dans les conditions utilisés, le polystyryl-lithium réagit avec le groupe époxy du PGMA sans affecter le bloc PMMA, formant ainsi très majoritairement un copolymère en peigne prolongé d'une queue PMMA. Les objets obtenus ont des masses molaires faibles comprises entre  $\overline{M}_w = 5.10^3 - 9.10^3 \text{ g.mol}^{-1}$  et des indices de polymolécularité avoisinant 1,15. <sup>94</sup>

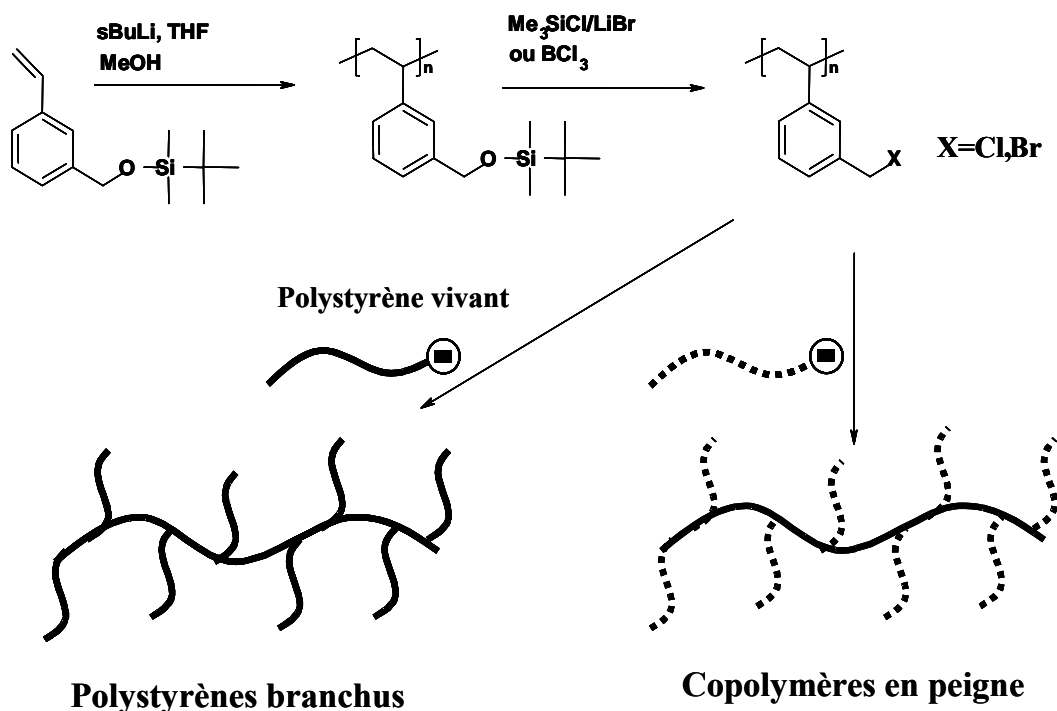
Cette voie de synthèse leur a permis d'enrichir la palette des architectures en peigne accessibles (polymères en peigne à branches monoblocs ou diblocs, polymères en peigne prolongés d'une queue, polymères en peigne statistiques...).



**Schéma 15 : synthèse de copolymères en peigne prolongé d'une queue PMMA.**

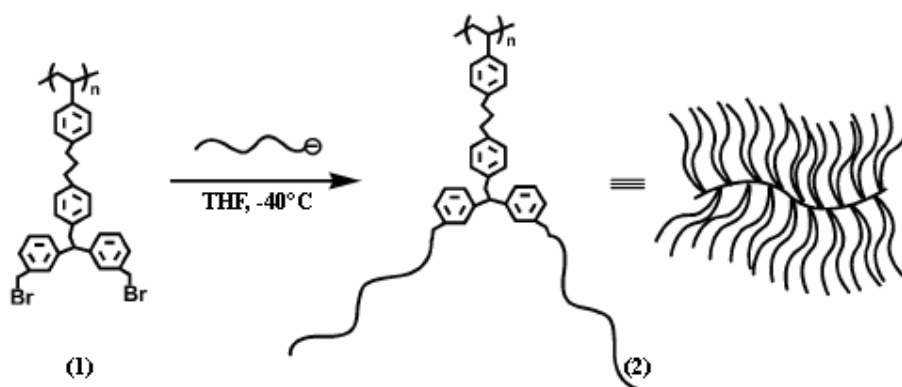
### ***I-D-1-c. Synthèse de polymères en peigne à double branche : travaux d'Hirao***

Hirao *et coll.*<sup>95-97</sup> se sont intéressés à la synthèse de polystyrènes ramifiés en mettant à profit la stratégie du « greffage sur » (**Schéma 16**). Dans une première étape, ils ont préparé un squelette de poly(*m*-(*tert*-butyldiméthylsilyle)oxyméthylstyrène) par polymérisation anionique à  $-78^\circ\text{C}$  dans le THF. Les groupements *tert*-butyldiméthylsilyloxyméthyle sont ensuite intégralement transformés en groupements chlorométhyle ou bromométhyle, sous l'action de  $\text{BCl}_3$  ou de  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{LiBr}$ . Des chaînes anioniques « vivantes » terminées par le DPE sont alors désactivées sur les sites électrophiles du poly(*m*-halométhylstyrène) générant des polystyrènes en peigne. Les taux de greffage obtenus sont proches de 100 % et les masses molaires mesurées en diffusion statique de la lumière sont en parfait accord avec les masses molaires théoriques. Les auteurs ont adapté ce procédé à la préparation de copolymères en peigne de type PS-*g*-PI, PS-*g*-P2VP et PS-*g*-PtBMA.



**Schéma 16 : Polystyrènes ramifiés d'Hirao**

Hirao *et coll.* ont également synthétisé des architectures plus complexes à partir d'un tronc poly(4-(3-(4-bromométhylphényl)propyl)styrène).<sup>98-102</sup> Après une première étape où l'anion 1,1-diphénylalkyle réagit sur les sites bromés du tronc, les groupements *tert*-butyldiméthylsilyloxyméthyle sont ensuite intégralement transformés en groupements bromométhyle sous l'action de  $\text{BCl}_3$  ou de  $\text{Me}_3\text{SiCl/LiBr}$  (**Schéma 17.1**). De la même façon que précédemment, des chaînes anioniques « vivantes » terminées par le DPE sont alors désactivées sur les poly(*m*-halométhylstyrène)s générant des polystyrènes en peigne comportant des branches doubles pour chaque unité (**Schéma 17.2**).

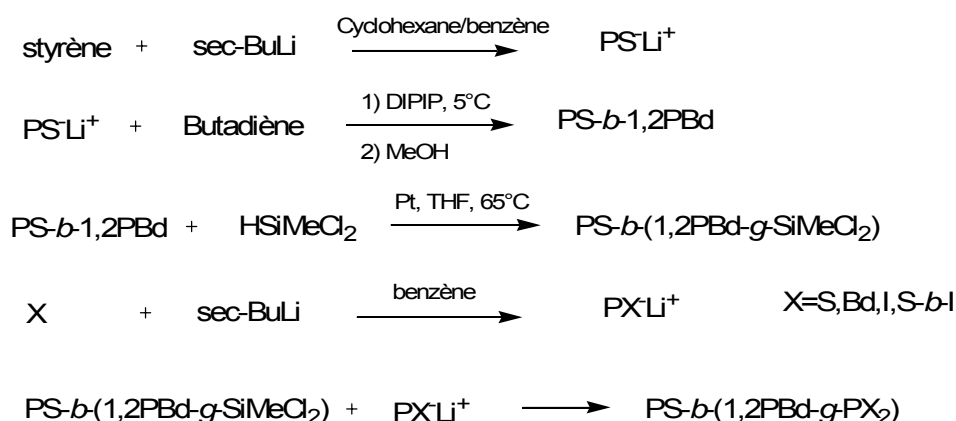


**Schéma 17 : synthèse de polymères en peigne portant deux branches pour chaque unité monomère.**

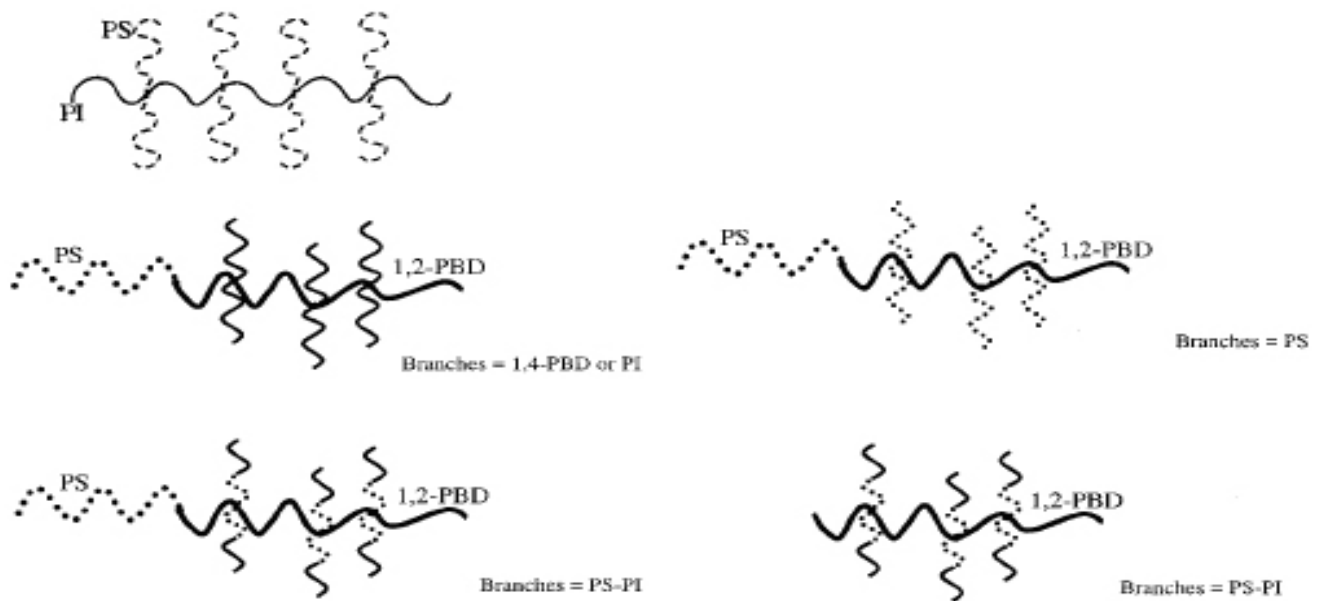
***I-D-1-d. Exemples d'architectures complexes de type peigne par polymérisation anionique : travaux d'Hadjichristidis***

Le concept de synthèse par la méthode de greffage convergent a été également utilisé par Hadjichristidis *et coll.*<sup>103-110</sup> pour la synthèse de polymères en peigne d'architecture complexe. Leur voie de synthèse repose sur la polymérisation d'un squelette de polybutadiène amorcé par le *sec*-butyllithium, dans des conditions permettant l'obtention d'une microstructure de type 1,2 grâce à la polymérisation du butadiène en présence de dipipéridinoéthane, DIPIP, (**Schéma 18**). Ces insaturations permettent leur hydrosilylation. Le polybutadiène est hydrosilylé par l'action de HSiMeCl<sub>2</sub> en présence d'un catalyseur de platine dans le THF à t=65°C. La seconde étape consiste à faire réagir sur les fonctions chlorosilanes des greffons de type polystyryl-lithium ou des copolymères polystyrène-*b*-polyisoprényl-lithium sur les fonctions réactives du squelette. La substitution des fonctions chlore du tronc par les chaînes « vivantes » conduit à la formation de polymères en peigne de type 1,2 PBd-*g*-PS, ou des architecture plus complexes de type 1,2 PBd-*g*-(PS-*b*-PI).

Cette méthode permet de générer des greffons et des peignes avec des distributions relativement étroites ( $I_p=1,08$ ). Cependant, les dimensions des structures obtenues sont relativement petites ( $\overline{M}_w=3.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ). L'originalité de ces travaux provient de la richesse des architectures obtenues (**Figure 6**).



**Schéma 18 : synthèse de copolymères en peigne prolongés d'une queue PS.**



**Figure 6 : panel d'architectures complexes synthétisées par l'équipe d'Hadjichristidis.**

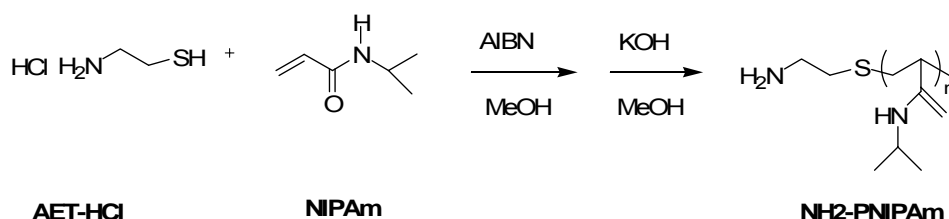
### **I-D-2. Synthèse de polymères en peigne hydrophiles par ouverture de cycle : travaux de Lin**

La synthèse de polymères en peigne hydrophiles à base de polypeptide soluble dans l'eau, par Lin *et coll.*,<sup>111, 112</sup> est particulièrement intéressante. En effet, l'utilisation de polypeptides comme modèle des protéines naturelles, leur assure de nos jours un intérêt croissant. De plus en plus d'étude se tournent sur ce type de polymère avec pour objectif des applications médicales. Dans l'approche décrite par Lin, un squelette de poly( $\gamma$ -benzyl L-glutamate), PBLG, est polymérisé par ouverture de cycle d'un N-carboxyanhydride, le  $\gamma$ -benzyl-L-glutamate N-carboxyanhydride, NCA. Des greffons de poly(éthylène glycol), PEG, sont ensuite greffés sur le tronc de PBLG par une réaction de trans-estérification.<sup>112, 113</sup> Cette méthode de synthèse originale permet d'obtenir des copolymères en peigne de faibles masses molaires. Cependant, seulement 25 % des unités monomères sont porteuses d'un greffon PEO.

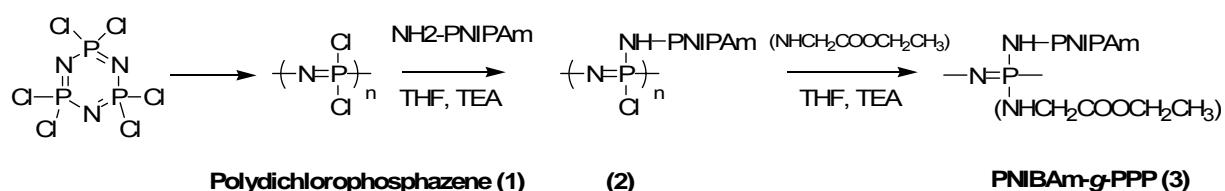
### I-D-3. Synthèse de biopolymères « en peigne » : travaux de Qiu

L'équipe de Qiu<sup>14</sup> s'est également intéressée à la synthèse de polymères en peigne amphiphiles dans le but de se tourner vers des applications médicales. A partir d'un tronc de poly(dichlorophosphazene) polymérisé par ouverture de cycle (**Schéma 19.1**), des chaînes de poly(N-isopropylacrylamide), PNIBAm, terminées par des fonctions NH<sub>2</sub> sont greffées, dans un premier temps, par réaction de substitution sur les fonctions chlorés du squelette (**Schéma 19.2**). Dans un second temps, le glycidyléthyléther réagit avec les fonctions chlorées restantes du squelette pour donner un peigne amphiphile (**Schéma 19.3**). Cette méthode génère des polymères ayant des indices de polymolécularité élevées. La micellisation de ce type de structure, démontré par les auteurs, présente un grand intérêt dans les procédés de vectorisation et d'encapsulation.

#### Etape 1: Synthèse des branches



#### Etape 2: Synthèse du peigne



**Schéma 19 : synthèse du polymère en peigne PNIBAm-g-PPP.**

La combinaison des différentes méthodes de polymérisation et de greffage développées, associée aux avancées significatives dans le domaine de la polymérisation contrôlée permet aujourd'hui de synthétiser des polymères en peigne de structure bien définie et complexe. L'apport de ces différentes techniques permet dans de nombreux cas de contrôler la masse molaire, l'indice de polymolécularité et la composition chimique de ce type d'architecture. Parmi tous les exemples de synthèse de polymères ramifiés répertoriés dans ce premier

chapitre, chaque voie présente des avantages et des inconvénients. Le choix stratégique d'une méthode ne dépendra que des besoins de l'investigateur, qui fixera sa préférence selon les paramètres architecturaux, dimensionnels et matériaux qu'il souhaite contrôler en priorité.

## **II. Etude en solution et à l'état solide des polymères et copolymères en peigne**

Un nombre croissant d'études est consacré à l'influence de l'architecture macromoléculaire sur les propriétés physico-chimiques des polymères. En effet, il est maintenant clairement établi que l'architecture des macromolécules modifie de façon significative des paramètres tels que leur solubilité, leur viscosité, leur température de transition vitreuse, etc., et leur processus d'auto-assemblage.

Nous examinerons, dans un premier temps, les propriétés spécifiques des polymères ramifiés et tenterons de mettre en valeur les différences existant entre les polymères en peigne et leurs homologues linéaires. Une deuxième partie de ce paragraphe sera consacrée à l'étude des phénomènes d'auto-assemblage de ces objets en solution. Enfin, nous exposerons les principaux domaines d'applications des polymères et copolymères en peigne, qui suscitent l'intérêt croissant des équipes de recherche pour ce type de macromolécule.

### **II-A. Effet de l'architecture sur les caractéristiques moléculaires des polymères en peigne**

#### **II-A-1. Sur les dimensions et la forme des macromolécules**

Les études réalisées sur les polymères ramifiés mettent en évidence comme première caractéristique, un impact de l'architecture au niveau des dimensions et de la forme globale de la macromolécule avec la variation du degré de polymérisation du squelette et des greffons. La majorité des travaux publiés concerne des mesures réalisées par diffusion de la lumière<sup>115</sup>,<sup>116</sup> et par rayons-x<sup>117, 118</sup> sur des polymères en peigne constitués de branches PS. Okada *et coll.*<sup>115</sup> ont été les premiers à s'intéresser à l'influence de la variation du DP du squelette et du



DP des greffons sur la conformation des macromolécules en peigne. Les objets macromoléculaires peuvent être décrits par des formes géométriques simples, telles que sphère, ellipsoïde aplati, cylindre (**Schéma 20**). Okada a montré l'existence de deux types d'objets dans le cas de polymacromonomères :

- des ellipsoïdes aplatis correspondant à des polymères en peigne à tronc court ( $\overline{DP}_{n\text{tronc}} < 10$ ), avec un rapport des 2 axes, a et b, proche de l'unité.

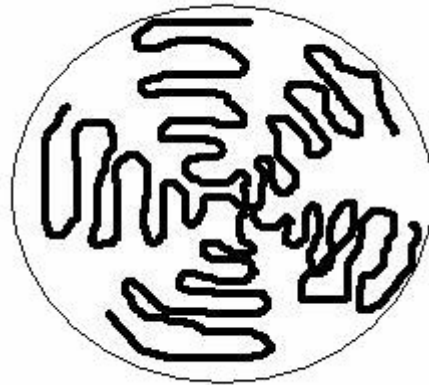
- des cylindres elliptiques d'axes radiaux a et b, c étant le troisième axe radial (demi-longueur du cylindre) pour des peignes à tronc long ( $\overline{DP}_{n\text{tronc}}$  allant jusqu'à 1000).



**Schéma 20 : représentation des modèles géométriques ellipsoïdes et cylindriques.**

Ces travaux confirment que la macromolécule passe d'une forme sphérique à une forme plus allongée lorsque la longueur du tronc augmente avec une valeur seuil de  $\overline{DP}_{n\text{tronc}}$ . Rappelons que le degré de polymérisation des branches reste faible dans le cas de ces études ( $\overline{DP}_{n\text{max}} = 53$ ). La longueur des branches influe sur la rigidité globale de l'objet, et notamment du tronc, ainsi que sur sa conformation. Cette dernière correspond à un tronc complètement étiré. Les interactions répulsives entre les branches voisines seraient à l'origine de l'extension globale du tronc.

Concernant la conformation des branches, les auteurs concluent à des branches gaussiennes (non étirées). On pouvait s'attendre à une extension des branches PS, pensant que la distance entre deux branches était suffisamment faible pour induire une extension locale des chaînes, due aux interactions répulsives entre branches voisines. Cependant, le volume libre croît rapidement lorsque l'on s'écarte du tronc, ce qui permet rapidement une répartition gaussienne des branches, comme représenté **Schéma 21**. Ces hypothèses ont été confirmées par les travaux de Borsali *et coll.*<sup>49</sup>



**Schéma 21 : schématisation d'une coupe d'un polymère en peigne.**

### **II-A-2. Compacité supérieure à celle d'un polymère linéaire de masse équivalente**

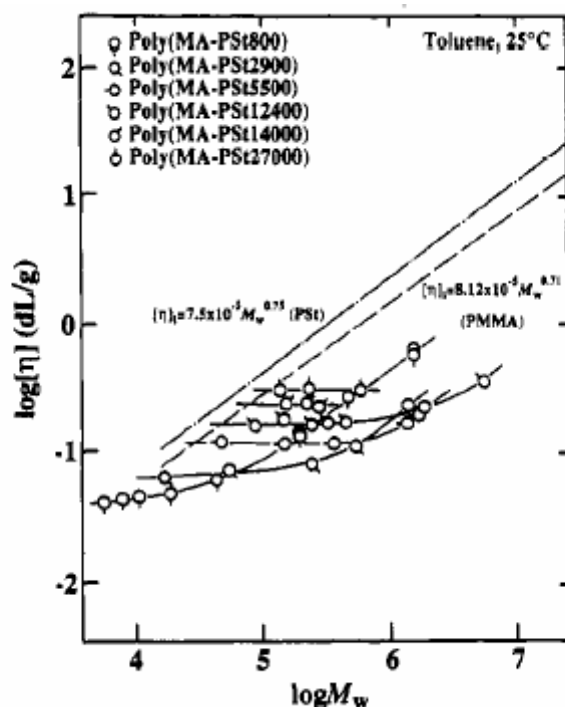
Des études viscosimétriques<sup>119, 120</sup> réalisées sur les polymères en peigne homopolymères permettent de comparer leur comportement avec leurs équivalents linéaires (**Figure 7**). Tsukahara *et coll.* ont montré que la viscosité des polymères en peigne est beaucoup plus faible que celle des polymères linéaires de masse équivalente. Ce résultat s'explique par leur compacité, supérieure à leurs homologues linéaires, et est caractéristique des polymères branchés. Une évolution très différente de la viscosité en fonction de la masse molaire est également observée.

Deux régimes peuvent être distingués (cas où la longueur des branches ne varie pas) :

- Pour des polymères en peigne à tronc court, la viscosité intrinsèque reste quasiment constante.
- Au-delà d'un  $\overline{DP}_n$  critique du tronc, la viscosité intrinsèque augmente graduellement.

L'existence de ces deux régimes peut être expliquée par la loi empirique de Mark-Houwink. Dans le cas de particules assimilable à des sphères, la viscosité est égale à  $[\eta] = KM^0$  où K est une constante et M la masse molaire. La viscosité est donc indépendante de la masse molaire. Par conséquent, la très faible évolution de la viscosité intrinsèque dans le domaine de petits degrés de polymérisation du tronc corrobore le fait que ces objets adoptent une forme

sphérique. Lorsque le degré de polymérisation du tronc augmente, ces résultats sont illustrés dans la **Figure 7**, la viscosité augmente en suivant la loi  $[\eta] = KM^{\nu}$  ( $\nu < 2$ ) : la chaîne est plus grande et prend une forme allongée. Les polymères en peigne passent donc d'une forme sphérique à une forme cylindrique.



**Figure 7 :** courbe de la viscosité  $[\eta]$  en fonction de la masse molaire  $M_w$  de polymacromonomères. Les droites en pointillés correspondent respectivement à celles du poly(méthacrylate) et du polystyrène linéaire.<sup>119</sup>

Deffieux *et coll.*<sup>84</sup> ont également mis en évidence la compacité des polymères en peigne avec leurs équivalents linéaires en comparant le rayon de gyration  $R_g$  et la densité de ces objets pour une masse équivalente (**Tableau 1**). Les résultats montrent une densité du copolymère en peigne 58 fois plus importante que celle du PS linéaire pour une masse équivalente.

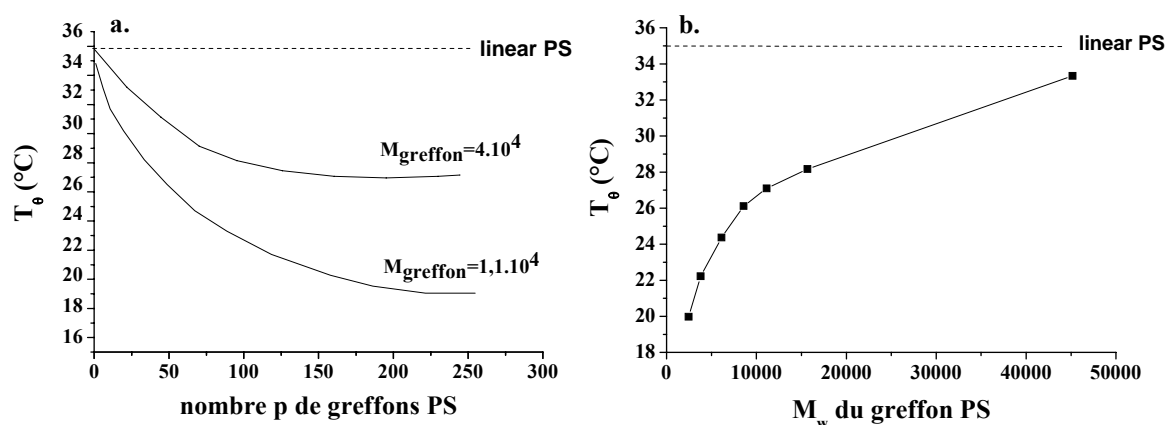
	PS linéaire	Polymère en peigne PS
$R_g$ (nm)	133,8	34,2
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) x10 <sup>3</sup>	1,2	69,0

**Tableau 1 :** comparaison des rayons de gyration et des densités entre un PS linéaire et un copolymère en peigne PS pour une  $M_w$  équivalente égale à  $7.10^6$  g/mol.

### II-A-3. Influence de l'architecture « en peigne » sur la température $\theta$

Les conditions  $\theta$ , selon Flory<sup>121</sup>, sont définies par l'état d'une solution pseudo-idéale dans laquelle il y a une compensation exacte entre les répulsions liées à l'encombrement de la chaîne et les attractions liées à la qualité du solvant. Cela se traduit, dans ce cas, par un second coefficient du viriel  $A_2$  nul et une chaîne de polymère obéissant à la statistique de Gauss à la température  $\theta$ .

Les tout premiers travaux concernant l'influence des polymères en peigne sur la température  $\theta$  ont été réalisés par Decker<sup>122</sup> en 1969. Cette auteure a étudié le cas de polymères en peigne, constitués d'un tronc copolymère styrène-*co*-méthacrylate de méthyle et de branches polystyrène, dans le cyclohexane (solvant  $\theta$  du polystyrène linéaire à  $t=35^\circ\text{C}$ ). En suivant la variation du second coefficient du viriel  $A_2$ , déterminé par diffusion de la lumière, Decker a montré que la température  $\theta$  des polymères en peigne est abaissée par rapport à celle de polystyrènes linéaires de même masse molaire. La différence observée dans les valeurs de  $\theta$  ne peut pas être attribuée aux unités méthacrylate de méthyle qui constituent le squelette, car la fraction volumique du tronc est négligeable. Franta<sup>123</sup> et Roovers<sup>124</sup> ont réalisé des études similaires et ont constaté le même comportement. Ces auteurs ont également montré l'existence d'une corrélation entre la longueur et le taux de greffage des greffons sur la température  $\theta$  des PS en peigne. Les **Figures 8a et 8b** montrent que l'écart observé, entre les températures  $\theta$  du PS linéaire et des polymères en peigne de PS, est d'autant plus conséquent que le taux de greffage est élevé ou que les greffons sont plus courts. L'abaissement de la température  $\theta$  observé dans le cas de molécules greffées est attribué à la forte densité en segments du peigne et au changement de potentiel chimique au sein de la macromolécule.



**Figure 8 : Variation de la température  $\theta$  en fonction a) du nombre  $p$  de greffon et b) de la  $M_w$  du greffon.**<sup>122, 123</sup>

## **II-B. Auto-assemblage des copolymères ramifiés**

Le besoin constant de développer de nouveaux matériaux polymères présentant des propriétés originales a conduit à l'intensification des efforts de recherche sur la création d'architectures macromoléculaires inédites, souvent complexes, mettant en jeu plusieurs types d'unités monomères. Ceci a permis de concevoir les polymères « en peigne ». Les équipes de recherche ont alors étudié les propriétés physico-chimiques de ces objets, avec pour objectifs des applications potentielles. Dans la plupart des études répertoriées dans la littérature, les caractérisations de ces macromolécules ont été réalisées en solution. On peut distinguer le cas où les copolymères en peigne sont solubilisés dans un solvant non sélectif (un bon solvant des deux blocs constituant le polymère) et le cas où ceux-ci sont solubilisés dans un solvant sélectif d'un des deux blocs (bon solvant pour l'un des blocs et « mauvais » solvant pour l'autre). Plusieurs équipes de recherche se sont attachées à étudier le comportement et les organisations possibles de ce type de structure, en variant des paramètres tels que l'architecture de la macromolécule, le solvant, la température, le pH, etc., et bien sûr la nature des monomères associés. Certains travaux ont mis notamment en évidence l'auto-assemblage de ces structures en milieu liquide.

### **II-B-1. Cas des micelles « unimoléculaires »**

#### ***II-B-1-a. Généralités***

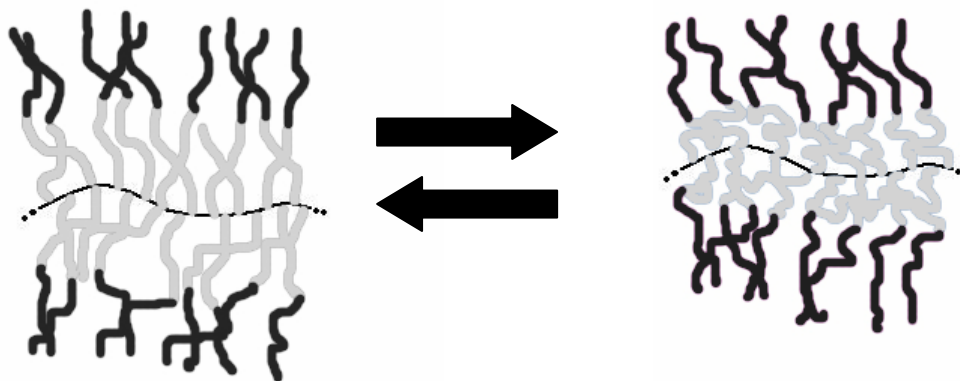
On peut évoquer le terme de **micelle « unimoléculaire »** si l'on considère des copolymères en peigne constitués par des assemblages à base de monomères de nature différente, branches de type diblocs par exemple (cf. I-A. Schéma 1c). Les greffons étant liés entre eux par l'intermédiaire du tronc, la structure propre de la macromolécule lui confère une architecture en forme de micelle. On peut s'attendre à ce que ce type de macromolécule contracte son « cœur » (partie solvophobe) et gonfle sa « couronne » (partie solvophile) lorsqu'elle est dissoute dans un solvant sélectif de la « couronne ». Ce comportement est semblable aux copolymères diblocs linéaires, qui vont s'organiser en micelles lors de leur mise en solution en solvant sélectif.

L'utilisation d'une architecture en peigne présente certains avantages qui sont notamment de pouvoir contrôler la taille et la morphologie de la micelle (sphérique ou bâtonnet),

contrairement aux polymères linéaires. Ceci est possible en variant le degré de polymérisation du squelette et des greffons, ou en jouant sur la qualité du solvant.

### ***II-B-1-b. Exemples de micelles « unimoléculaires » à base de copolymères en peigne à branches diblocs***

Les travaux concernant l'étude de micelles « unimoléculaires » sont peu nombreux. Les études traitent le cas de copolymères en peigne à branches diblocs, formant une structure de type « cœur-couronne ». <sup>125-127</sup> La majorité de ces études concerne des mesures par diffusion de la lumière. Schmidt *et coll.* <sup>125</sup> ont été les premiers à étudier l'organisation de ce type d'architecture en solution d'un polymère en peigne constitué de branches de poly(2-vinyl pyridine)-*b*-polystyrène. Dans un solvant sélectif du polystyrène (toluène) est observée une contraction du bloc interne de poly(2-vinyl pyridine), tandis qu'aucun signe d'agrégation n'est détecté. Le bloc poly(2-vinyl pyridine), insoluble dans le toluène, est « protégé » par la couronne de polystyrène dont les greffons se déploient dans le solvant. Ce type de macromolécule a un comportement similaire à une association micellaire, d'où le nom donné à ces objets de micelle « unimoléculaire » (**Figure 9**).



**Figure 9 : comportement des copolymères en peigne à branches diblocs dans un solvant sélectif de la couronne.**

Müller *et coll.* <sup>68, 126</sup> ont observé le même comportement d'expansion/contraction avec des polymères ramifiés amphiphiles à branches diblocs constitués d'un cœur de polystyrène et d'une couronne de poly(acide acrylique) (cf. *I-C-2-b*). Le volume de la macromolécule

augmente de plus de 35 % entre un solvant sélectif du polystyrène et un bon solvant des deux blocs.

## **II-B-2. Auto-assemblage des polymères ramifiés en solution**

### ***II-B-2-a. Généralités***

Les molécules amphiphiles (du Grec *amphi* : les deux, et *philie* : qui aime) sont constituées de segments bien distincts qui interagissent de façon différente avec le solvant dans lequel elles sont plongées. Leur comportement est très souvent décrit en termes d'interactions avec l'eau et dans ce cas particulier, les différents segments associés sont soit hydrophiles, soit hydrophobes. De façon à être moins restrictif, il convient d'utiliser une terminologie générale fondée sur le comportement de ces espèces quel que soit le solvant. Il est alors possible de différencier les éléments constitutifs d'une molécule amphiphile en partie « solvophile » et en partie « solvophobe », en fonction de leur plus grande affinité pour ledit solvant.<sup>128</sup> Ainsi, en solution (milieu sélectif), les polymères en peigne à caractère amphiphile peuvent dans certaines conditions former une variété de structures regroupées sous le terme générique de « *micelle* ». Ce phénomène d'auto-assemblage conduit dans certains cas à la formation de micelles dont les paramètres structuraux (morphologie, taille globale, dimension du cœur et de la couronne, nombre d'agrégation) sont influencés par des facteurs tels que la nature chimique, la taille des blocs et leurs dispositions relatives, mais également les interactions solvant-polymère, ainsi que la concentration, la température et le pH de la solution.

Les copolymères en peigne, selon leur morphologie, peuvent s'auto-assembler spontanément et former des micelles de la même façon que les copolymères linéaires. Ils se forment alors des objets de différentes tailles et dont la morphologie varie avec les conditions. Le « cœur » de la micelle est constitué de l'association de plusieurs domaines « solvophobes », tandis que la couronne en contact avec le solvant est constituée de domaines « solvophiles ». Il ne faut cependant pas oublier que l'architecture d'un copolymère en peigne impose des contraintes plus importantes que leurs homologues linéaires. Pour ces raisons, il peut être beaucoup plus difficile de pouvoir auto-assembler ce type d'architecture.

La littérature dédiée à ce type d'études expérimentales n'est pas encore très abondante du fait de la récente évolution et maîtrise de ce type d'architecture. Cependant, depuis une décennie, des articles spécialisés commencent à apparaître et fournissent quelques prémices informations sur ces comportements.<sup>129-135</sup>

### ***II-B-2-b. Exemples de formation micellaire associant plusieurs copolymères ramifiés***

En plus du comportement de type micelle « unimoléculaire », un autre phénomène d'auto-assemblage de plusieurs copolymères en peigne correspondant à la formation d'agrégats peut avoir lieu. Lorsqu'il existe une organisation précise, on la qualifie également de « micelles ». Dans ce cas, les macromolécules s'auto-assemblent entre elles spontanément. Ce type de comportement a été observé pour des copolymères en peigne.

Un exemple fourni par les travaux de Mays *et coll.* concerne des copolymères en peigne constitués d'un tronc de polystyrène et de branches de poly(t-butyle de méthacrylate), PtBMA.<sup>103</sup> Dans un solvant sélectif du PtBMA, le tert-amyl alcool, les auteurs observent par LALLS (Low Angle Laser Light Scattering) la formation de micelles allongées. Ces dernières sont constituées d'un « cœur » de PS et d'une « couronne » de PtBMA. Dans ce cas, le tronc « solvophobe » est protégé par les branches « solvophiles ». Le nombre de branches, excessivement faible dans les échantillons concernés puisqu'un greffon de PtBMA est branché en moyenne tous les 100 monomères de polystyrène, pourrait contribuer à ce phénomène.

L'hydrolyse des branches PtBMA permet d'obtenir des blocs poly(acide méthacrylique), PMAA. Dans ce cas, il y a formation de micelles dans le THF, bon solvant du PS et mauvais solvant du PMAA. Cette fois-ci, les micelles sont inversées et formées d'un « cœur » de PMMA et d'une « couronne » de PS.

Le nombre d'agrégation pour ce type d'objets est en général faible et se rapproche au maximum de la dizaine de macromolécules. Les auteurs expliquent cette faible agrégation par les contraintes imposées par l'architecture de la molécule. La taille de ces structures se caractérise par un rayon hydrodynamique comprise entre  $R_H=15\text{nm}$  et  $R_H=23\text{nm}$  suivant le nombre de greffons. Rappelons le faible taux de greffage de ces objets.

En 2004, Qiu *et coll.*<sup>114, 136, 137</sup> ont synthétisé une nouvelle gamme de polymères en peigne à base de greffons polyphosphazène et poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAm, de faibles



masses molaires ( $M_w = 20590 \text{ g/mol}$ ) (cf. I-D-3 Schéma 19). La stratégie développée par ces chercheurs est de travailler en milieu aqueux avec des matériaux stimulables, dans l'objectif de créer dans l'avenir des « véhicules » transportant des principes actifs (systèmes d'encapsulation et/ou de relargage). Dans ce but, le PNIPAm est un système remarquable par sa LCST (Low Critical Solution Temperature) qui se situe aux alentours de  $32^\circ\text{C}$  en milieu aqueux. La LCST correspond à une température critique où la chaîne de polymère devient hydrosoluble à basse température et insoluble à haute température. C'est par conséquent un excellent composant pour tout ce qui concerne les systèmes stimulables à la température du corps humain. Le polyphosphazène est par ailleurs un système intéressant qui possède des groupements réactifs qui permettent de lier facilement des molécules bioactives, par une simple réaction de substitution. La formation de micelles bien définies, de formes sphériques et de dimensions avoisinant les 100 nm de diamètre (Schéma 22 et Figure 10), a été observée en milieu aqueux, ainsi que l'existence d'une concentration micellaire critique (CMC). Ces composés présentent toutefois l'inconvénient majeur de posséder des indices de polymolécularité très élevés.

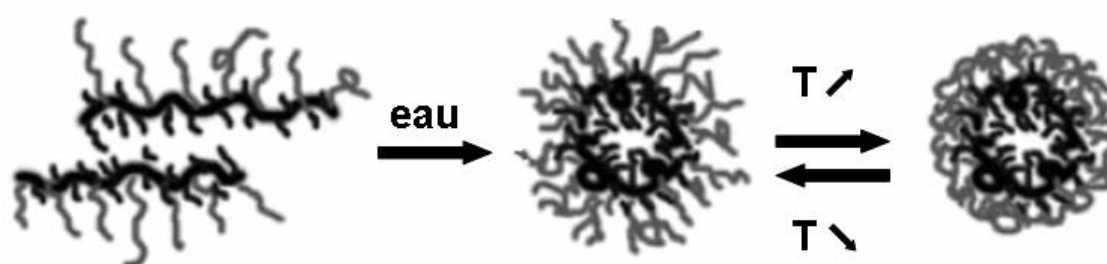


Schéma 22 : formation de micelles thermosensibles dans l'eau.

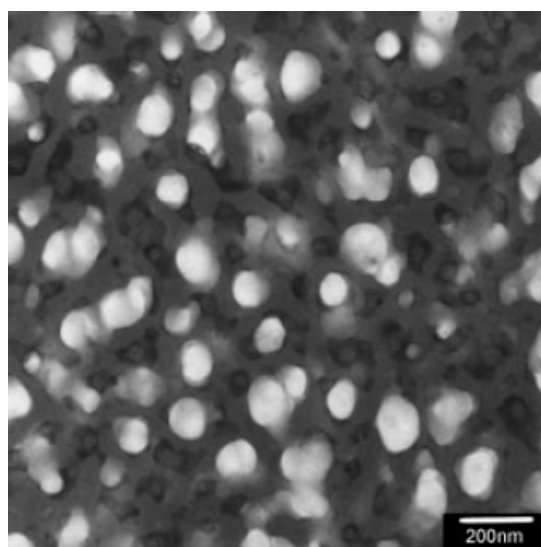


Figure 10 : Cliché TEM du PNIPAM-g-PPP après évaporation de l'eau.<sup>114</sup>

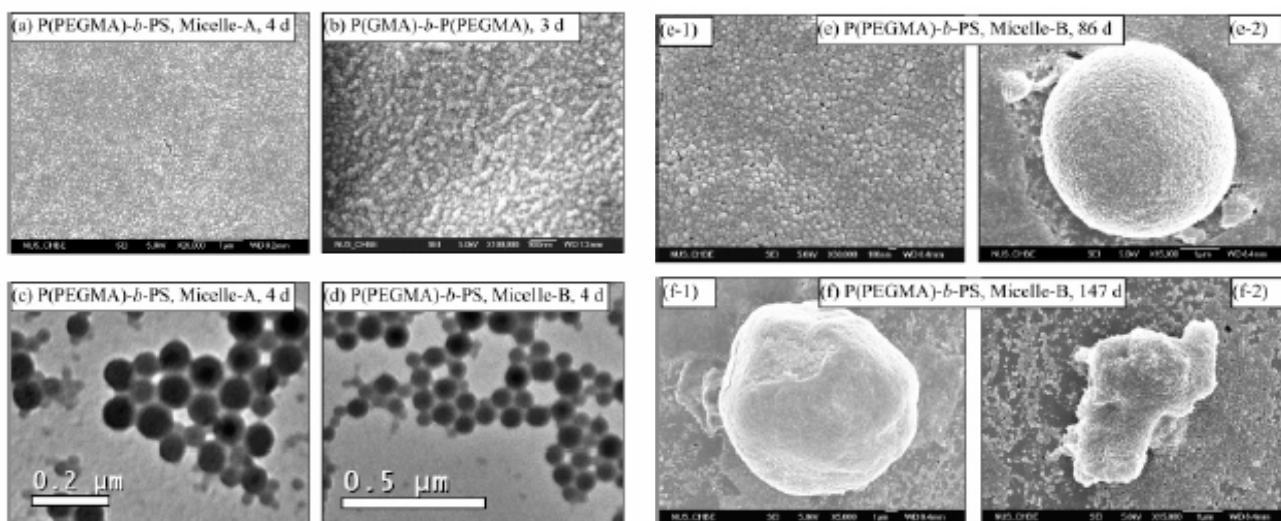
Kang *et coll.*<sup>40</sup> (cf. I-B-3.) ont étudié le comportement en solution de polymères en peigne amphiphiles prolongés d'une queue de type P(PEGMA)<sub>16</sub>-*b*-PS<sub>407</sub> et PGMA<sub>47</sub>-*b*-P(PEGMA)<sub>30</sub> (**Figure 11**). En milieux aqueux, des micelles se forment pour les deux systèmes avec quelques différences au niveau de leur morphologie. Pour le P(PEGMA)<sub>16</sub>-*b*-PS<sub>407</sub>, qui possède une très longue queue polystyrène par rapport à la partie du polymère en peigne, une morphologie sphérique est observée. La taille de la micelle est hétérogène et comprise entre 40 et 80 nm. Dans le cas du PGMA<sub>47</sub>-*b*-P(PEGMA)<sub>30</sub>, qui possède une queue beaucoup plus courte que le peigne, une morphologie vermiculaire est observée avec des dimensions comprises entre 60 et 120 nm de longueur pour un diamètre de 20 et 30 nm (**Figure 12a et 12b**). La longueur de la queue par rapport au bloc serait à l'origine de ces différentes morphologies.



**Figure 11 : représentation des copolymères en peigne P(PEGMA)-*b*-PS et PGMA-*b*-P(PEGMA).**

Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de la présence d'un cosolvant, le THF, sur la stabilité de la micelle en milieux aqueux, formée par le copolymère en peigne P(PEGMA)<sub>16</sub>-*b*-PS<sub>407</sub>. Rappelons que l'étape de stabilisation est une étape cruciale dans le processus d'assemblage. En effet, dans la majorité des systèmes auto-assemblés, les morphologies formées initialement ne sont stables que dans un certain domaine de concentration, de température ou de pH. Deux expériences ont été menées en parallèle dans laquelle la mise en solution des objets est réalisée dans l'eau contenant du THF (5 % de THF pour 95 % d'eau). Dans l'une, le THF est ensuite immédiatement dialysé alors que dans l'autre, le THF est conservé (**Figure 12c et 12d**). Ceci conduit à des processus d'association différents avec le temps. Les particules s'agrègent rapidement dans le cas de la solution dialysée, alors que les micelles sont toujours pérennes dans le milieu, après 86 jours à température ambiante, dans la solution contenant du THF (**Figure 12e-1**). Des agrégats de structures bien définies, de forme sphérique (5 μm) apparaissent au-delà de cette période et coexistent avec les micelles (**Figure 12e-2**). Après une période de 147 jours, les micelles de petites tailles persistent tandis que la taille des agrégats augmentent et passent à 15 μm

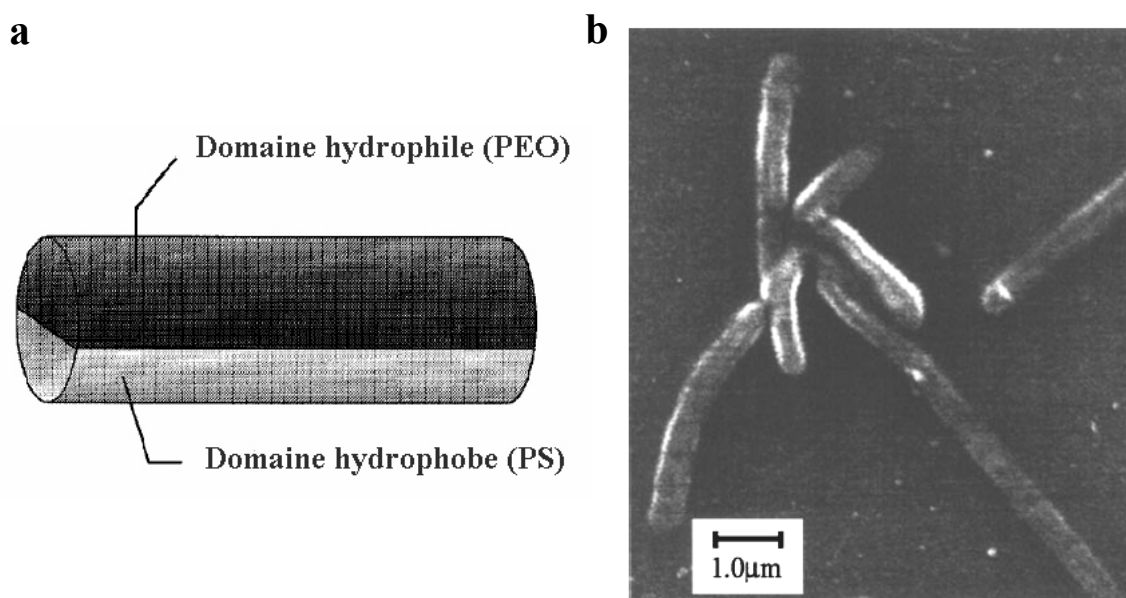
(Figure 12f-1 et 12f-2). Les auteurs concluent que les micelles sont quasi stables et peuvent engendrer dans le temps la formation d'agrégats au-delà d'une certaine période. Cependant, la présence de cosolvant tel que le THF est indispensable pour assurer la stabilité des micelles initialement formées.



**Figure 12 :** Clichés FESEM de micelles dans l'eau (a) du P(PEGMA)<sub>16</sub>-b-PS<sub>407</sub>, (b) du PGMA<sub>47</sub>-b-P(PEGMA)<sub>30</sub>. Clichés TEM des micelles dans l'eau du P(PEGMA)<sub>16</sub>-b-PS<sub>407</sub> (c) après dialyse du THF, (d) avant dialyse du THF. Clichés FESEM (e-1) de micelles du P(PEGMA)<sub>16</sub>-b-PS<sub>407</sub> en présence (e-2) de micelles agrégées après 86 j, (f-1 et f-2) après 147 j.<sup>40</sup>

Ischizu *et coll.*<sup>26</sup> ont examiné les processus d'auto-assemblage de polymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches constitués de greffons polystyrène et de greffons polyoxyde d'éthylène. Dans le benzène, bon solvant des deux blocs, les différents objets synthétisés ( $16 < DP < 1500$ ) adoptent une forme qui évolue de sphérique à cylindrique selon le degré de polymérisation. Ces structures forment une solution turbide lorsqu'elles sont dissoutes dans un mélange de solvant THF/eau, sans précipiter. Cela traduit un processus d'agrégation sans que la formation de structures organisées soit observée. Cependant, après évaporation du THF, les copolymères en peigne s'auto-assemblent pour donner des objets en forme de bâtonnets, cliché SEM **Figure 13**. Selon les auteurs, les macromolécules adoptent une conformation de type « janus » qui permettrait leur assemblage. Les dimensions de ces assemblages atteignent 4 μm pour un rayon de 250 nm. Ces bâtonnets seraient stabilisés

stériquement par les branches hydrophiles de PEO. Ces travaux sont particulièrement intéressants et montrent les possibilités d'auto-assemblage des polymères en peigne.

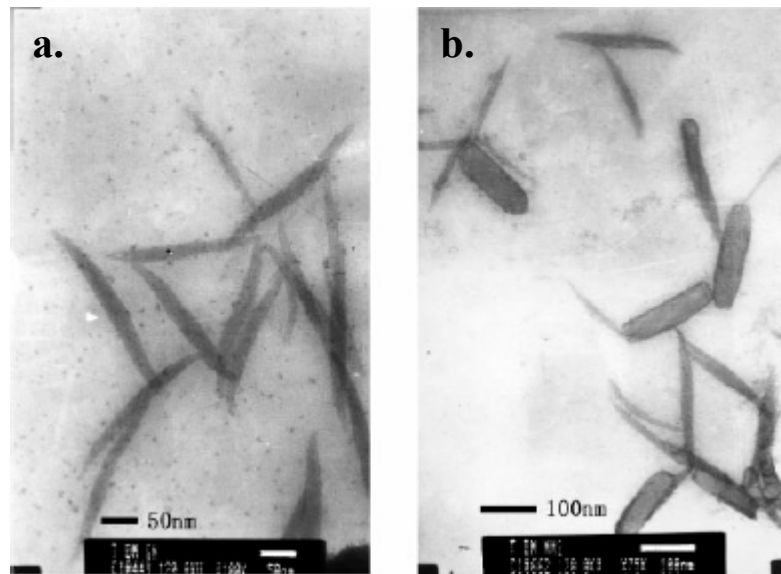


**Figure 13 : (a) Illustration du copolymère en peigne présentant une répartition des branches aléatoires. (b) Cliché TEM des bâtonnets après évaporation du THF.<sup>26</sup>**

Lin *et coll.*<sup>111</sup> ont développé une approche innovante basée sur l'utilisation de polymères en peigne à base de polypeptides (cf. I-D-2). Les peptides présentent un grand intérêt qui réside notamment dans leur utilisation comme modèle des protéines naturelles. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques est particulièrement prometteuse en raison de leur structure complexe (structure secondaire en hélice, en feuillet...) et de leur capacité à répondre à différents stimuli (pH, température...). Des polymères en peignes de type PBLG-g-PEG ont été notamment synthétisés et leur comportement étudié en milieux aqueux. L'auto-assemblage de ces structures est complètement différent des organisations généralement observées, de type sphérique. En effet, ces macromolécules s'auto-assemblent selon une organisation de type « aiguille » (**Figure 14a**).

Le comportement de ces molécules en présence de polymères linéaires de PBLG a été également étudié. Dans ce cas, les macromolécules forment des objets cylindriques dont les dimensions sont identiques à celles observées précédemment, bien que les chaînes linéaires ne soient plus présentes dans le milieu (**Figure 14b**). Les auteurs en concluent à une insertion

des chaînes homopolymères dans la micelle. Cette étude intéressante montre que les micelles ne se présentent pas toujours sous forme sphérique.



**Figure 14 : Clichés TEM (a) des micelles formées par le PBLG-*g*-PEG (b) des micelles formées par le mélange PBLG-*g*-PEG et PBLG linéaires.<sup>111</sup>**

## **II-C. Applications des polymères en peigne**

Bien que de nombreuses applications aient été proposées, les applications spécifiques des polymères ramifiés sont encore rares. Parmi les avantages de ce type d'architecture par rapport aux polymères et copolymères linéaires concernent les nanoconducteurs et le secteur médical pour l'encapsulation.

### **II-C-1. Les polymères conducteurs**

Les **polymères conducteurs** organiques possèdent des électrons délocalisés (souvent sur un groupe aromatique) qui correspond à une structure proche de celle du silicium, composant principal en électronique.

Les progrès dans le domaine des polymères conducteurs ont ouvert la voie aux composants électroniques (résistance, condensateur, transistor) entièrement polymère. Leur intérêt, par

rapport à la technologie conventionnelle basée sur du silicium amorphe, tient à la diminution du nombre d'étapes de fabrication et, par conséquent, du coût. Toutefois, les polymères n'ont pas une fréquence de fonctionnement comparable à celle du silicium.

Le principal avantage des polymères est leur facilité de production. Les polymères conducteurs sont des matériaux plastiques qui combinent la flexibilité, la résistance, l'élasticité à la conductivité d'un métal ou d'un polymère hybride dopé.

Pour toutes ces raisons, Ishizu *et coll.* se sont intéressés à l'élaboration de polymères conducteurs possédant des architectures branchées.<sup>138</sup> Leur démarche consiste à préparer un polymère en peigne à branches diblocs comprenant un cœur conducteur et une couronne « isolante ». Les branches diblocs sont constituées de poly(méthylstyrène-*b*-2-vinyl pyridine). Des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont ensuite insérés à l'intérieur de la matrice par complexation avec l'atome d'azote de la 2-vinyl pyridine. Suit une polymérisation oxydative du pyrrole sur ce substrat conducteur qui conduit au dépôt d'une couche externe de polymère conducteur homogène et adhérent. Cette technique permet un contrôle spatial quasi parfait du polymère. En effet, seules les zones conductrices du substrat sont recouvertes. Nous pouvons voir dans cet exemple l'intérêt de la structure dibloc qui est constituée d'une partie isolante et d'une partie conductrice, à l'image d'un câble électrique, avec l'avantage d'être à l'échelle nanométrique.

Très récemment, d'autres équipes se sont intéressées également aux polymères en peigne à branches diblocs pour mettre en oeuvre des nanoconducteurs. En 2002, Schmidt *et coll.* ont synthétisé par voie radicalaire des polymères en peigne constitué d'un cœur de P2VP et d'une couronne de PS.<sup>139</sup> Dans le but de préparer un polymère conducteur, une couche de métal d'or est formée dans le cœur de la macromolécule après réduction de  $\text{HAuCl}_4$ . Grâce à sa couronne, ce type de structure est protégé de l'agrégation et peut être soluble dans les solvants. Les travaux de Müller *et coll.*, en 2004, ont montré également les avantages de ce type de structure. Après avoir synthétisé un polymère à branches diblocs de PAA-*b*-PnBA, cette équipe a réussi à insérer une couche de sulfate de cadmium au sein du cœur de la macromolécule.<sup>140, 141</sup> Ils observent notamment une variation de la conformation de la macromolécule, en forme de « collier de perle », après avoir inséré la couche de métal.

## II-C-2. L'encapsulation de molécules

L'encapsulation regroupe un ensemble de techniques qui permet d'incorporer un principe actif au sein d'un matériau support, généralement un polymère d'origine naturelle ou synthétique. Le principe actif peut être de nature variable, hydrophobe ou hydrophile, sous forme liquide, solide ou gazeuse, éventuellement en suspension ou en émulsion. Les systèmes formés sont le plus souvent des particules solides complexes de taille variable, mais l'on trouve également des systèmes semi solides et des émulsions. Les principaux types de particules rencontrés sont les sphères et les capsules. Dans les sphères, à structure de type matriciel, l'actif encapsulé est dispersé sous forme particulaire ou sous forme moléculaire au sein du matériau support (polymère). Les capsules, à structure de type réservoir, contiennent l'actif encapsulé sous forme liquide ou solide, ou dissous dans un autre liquide. L'actif est au coeur de la particule, entouré d'une fine membrane de polymère. En fonction de la taille moyenne des systèmes, on distingue les microparticules (1 $\mu$ m à quelques mm) et les nanoparticules (taille inférieure au  $\mu$ m).

L'encapsulation présente de nombreux avantages et offre de nombreuses possibilités d'application dans différents domaines concernés par la formulation (pharmacie, alimentaire, chimie, agrochimie...). L'encapsulation est utilisée d'une part pour protéger un actif sensible et l'isoler de son environnement (humidité, chaleur, oxygène, lumière...). Une des principales applications reste le contrôle de la libération ultérieure de l'actif. Dans le domaine pharmaceutique, l'encapsulation présente un intérêt particulier et de nombreuses possibilités d'application (masquage de goût, libération prolongée, protection, vectorisation). Une des pistes les plus explorées concerne la conception de formes médicamenteuses capables de protéger un principe actif, de le véhiculer dans l'organisme jusqu'à son site d'action, puis d'y assurer une libération plus ou moins prolongée. Ces formes sont couramment appelées « vecteurs » et font l'objet de nombreuses recherches depuis une trentaine d'années. La vectorisation consiste à amener le médicament vers la cible à traiter et à créer localement une concentration élevée permettant d'augmenter l'efficacité du médicament tout en diminuant les risques d'effets secondaires par contamination des zones saines.

Winnik *et coll.* se sont intéressés à l'encapsulation de principes actifs par l'intermédiaire de polymères en peigne.<sup>142</sup> Ils ont réussi à synthétiser une macromolécule amphiphile, composée d'un tronc hydrophile, l'hydroxypropyl de cellulose, et de branches diblocs composés d'un

bloc hydrophile, le poly(oxyde d'éthylène), et terminées par un bloc hydrophobe, le cétyl ou l'octadécyl. Après micellisation dans l'eau, ils ont pu encapsuler la molécule de cyclosporine-A, pourtant connue pour sa faible solubilisation dans des milieux aqueux. La proportion de médicaments incorporés est comprise entre 15 et 21% du poids molaire de la micelle. Un test de cytotoxicité a été réalisé dans le but de vérifier la propriété du polymère à détruire une cellule. Ce test a montré une non-toxicité envers les cellules jusqu'à 10 g/L, soit un résultat très supérieur à ceux obtenus pour ces mêmes polymères dans une conformation linéaire. Cette étude confirme l'apport positif de ce type de structure en peigne dans le transport de médicaments administrés par voie orale.



## **Chapitre 2 – Synthèse et fonctionnalisation de copolymères « en peigne »**



## Introduction

Le premier objectif de la thèse a été de préparer des copolymères ramifiés de type peigne à structure à blocs dans le but d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et leurs comportements en solution et à l'état solide. Pour cela, il est indispensable d'utiliser des processus de polymérisation contrôlés qui conduisent à un nombre défini d'unités monomères constituant le tronc et les branches du polymère. Il est également important de maîtriser le nombre et la répartition de ces branches sur le squelette. Parmi les différentes approches présentées dans le chapitre bibliographique, nous avons choisi celle du greffage « convergent », développée ces dernières années au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).<sup>81-84, 143-145</sup> Celle-ci fait appel à la désactivation de chaînes polystyryl-lithium ou polyisoprényl-lithium préparées par polymérisation anionique vivante sur des fonctions distribuées le long d'une chaîne de poly(chloroéthyl vinyl éther), PCEVE, servant de squelette central. L'utilisation de processus « vivants », polymérisation anionique et cationique, caractérisés par l'absence de réactions de transfert de chaîne et de terminaison, lors de l'élaboration de ces structures élémentaires (PS, PI, PCEVE), permet d'assurer le contrôle des principaux paramètres macromoléculaires : dimension du squelette, longueur des greffons qui vont constituer le « peigne ».

Ces blocs élémentaires sont ensuite assemblés lors d'étapes de greffage. L'ensemble de ce protocole permet de contrôler le nombre et la longueur des branches, la masse molaire totale et la distribution des masses molaires, mais également d'introduire à l'extrémité de chacune de ces branches des groupes fonctionnels divers.

Trois types d'objets d'architecture en peigne présentant un niveau croissant de complexité ont été synthétisés. Dans un premier temps, l'élaboration de copolymères en peigne portant des greffons polystyrène et polyisoprène distribués aléatoirement ont été réalisés, puis nous avons accru l'organisation interne de ces macromolécules en préparant des structures en peigne possédant des branches diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène. Le dernier type d'architecture, qualifié de « peigne-*b*-peigne », est constitué de deux peignes PS et PI ou PS et POE. Cette structure est certainement la plus délicate à réaliser. Plusieurs voies ont été explorées pour contourner les difficultés d'accès à ces dernières structures. Nous les détaillerons. L'élaboration de ces différents types d'objets avait pour objectif d'étudier l'influence de la topologie sur leur organisation intra ou supra moléculaire.

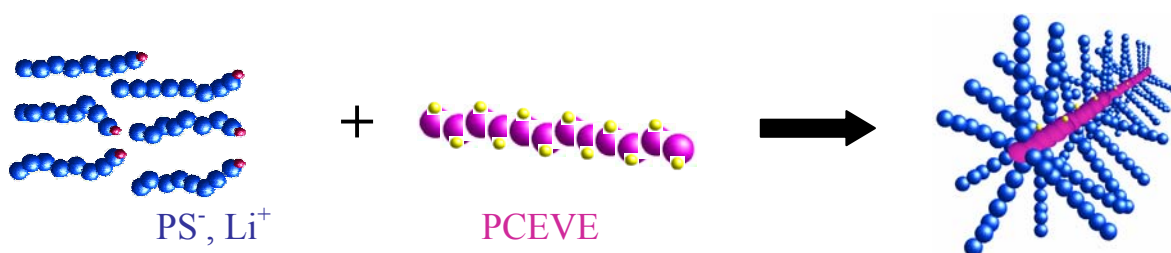
La construction de ces nano-objets et en particulier les différentes étapes de synthèse ayant permis d'accéder à ces trois familles de copolymères en peigne sont décrites dans ce chapitre.

# I. Stratégie de synthèse de copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches polystyrène et polyisoprène

## I-A. Introduction

La stratégie retenue repose sur une succession d'étapes élémentaires, la première consiste en la synthèse d'une chaîne de poly(2-chloroéthyl vinyl éther), **PCEVE**, utilisée comme tronc réactif. Le greffage de chaînes polystyryl-lithium, **PS-Li**, sur une partie des groupes chloroéthyl de ce squelette est ensuite réalisée, suivie par le greffage sur les groupes chlorés résiduels d'un second type de chaînes polyisoprényl-diphényl éthylène-lithium, **PI-DPE-Li**. Le **schéma 23** illustre la stratégie utilisée pour l'obtention de ces nano-objets.

### a. ETAPE 1 : Greffage partiel de chaînes PS sur un tronc PCEVE



### b. ETAPE 2 : Greffage de chaînes PI sur les fonctions résiduelles du PCEVE

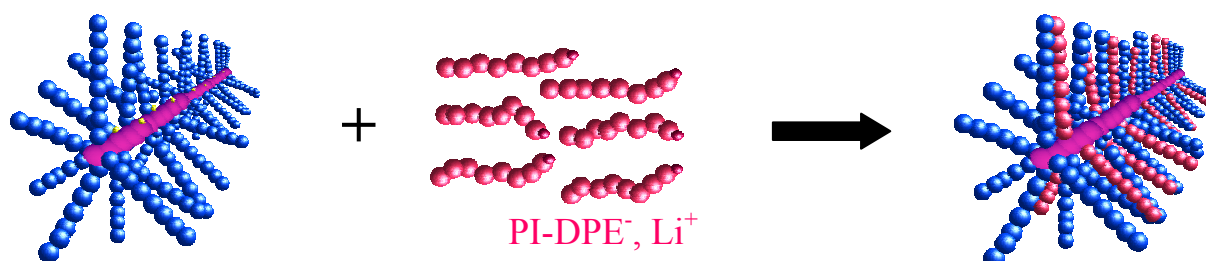


Schéma 23 : synthèse de PCEVE-g-(PS, PI).

## I-B. Synthèse de PCEVE-g-(PS, PI)

Le schéma 24 rassemble les étapes de la synthèse de copolymères en peigne portant des greffons polystyrène et polyisoprène répartis de façon aléatoire. Chacune de ces étapes élémentaires et la caractérisation des structures polymères correspondantes sont ensuite détaillées.

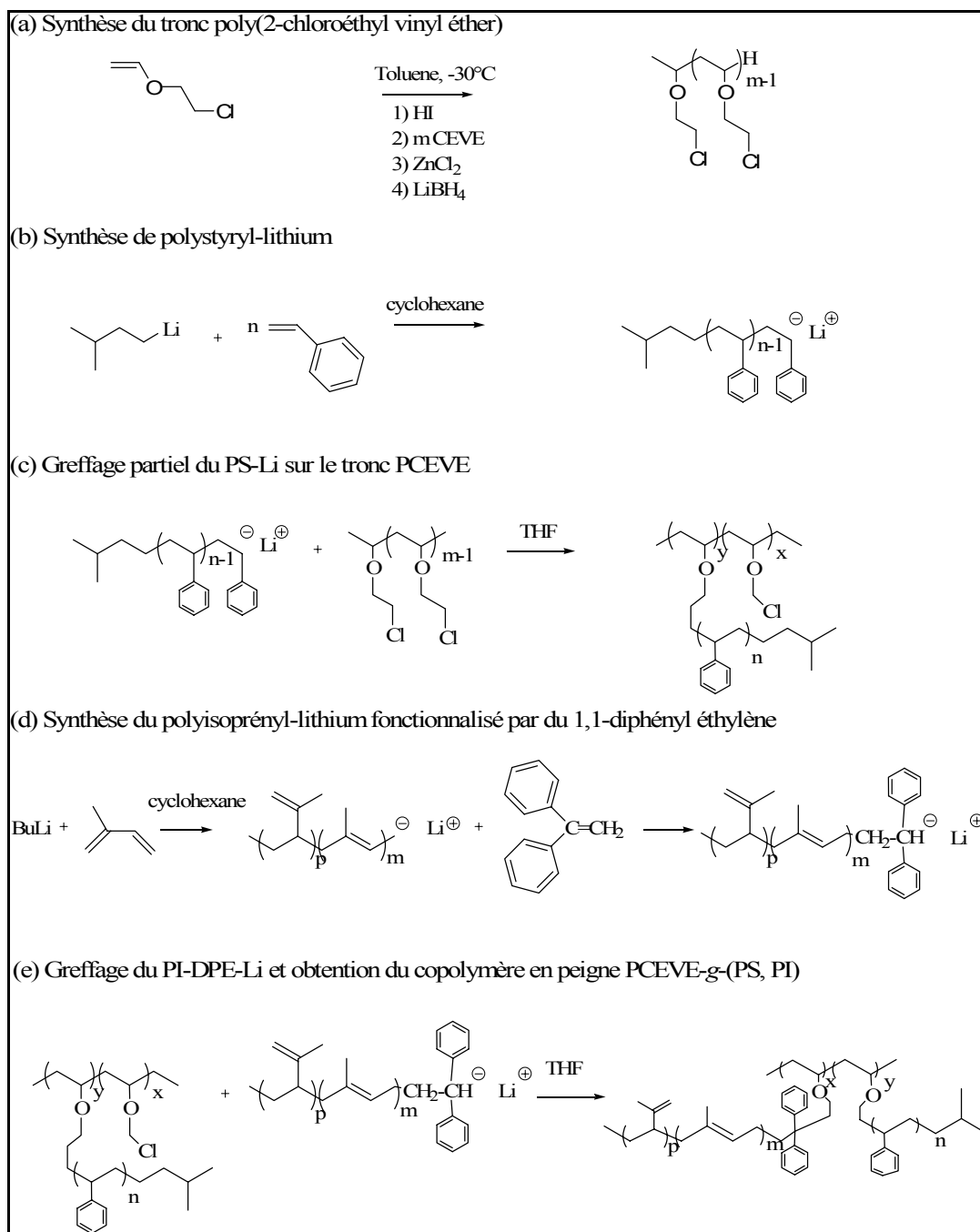
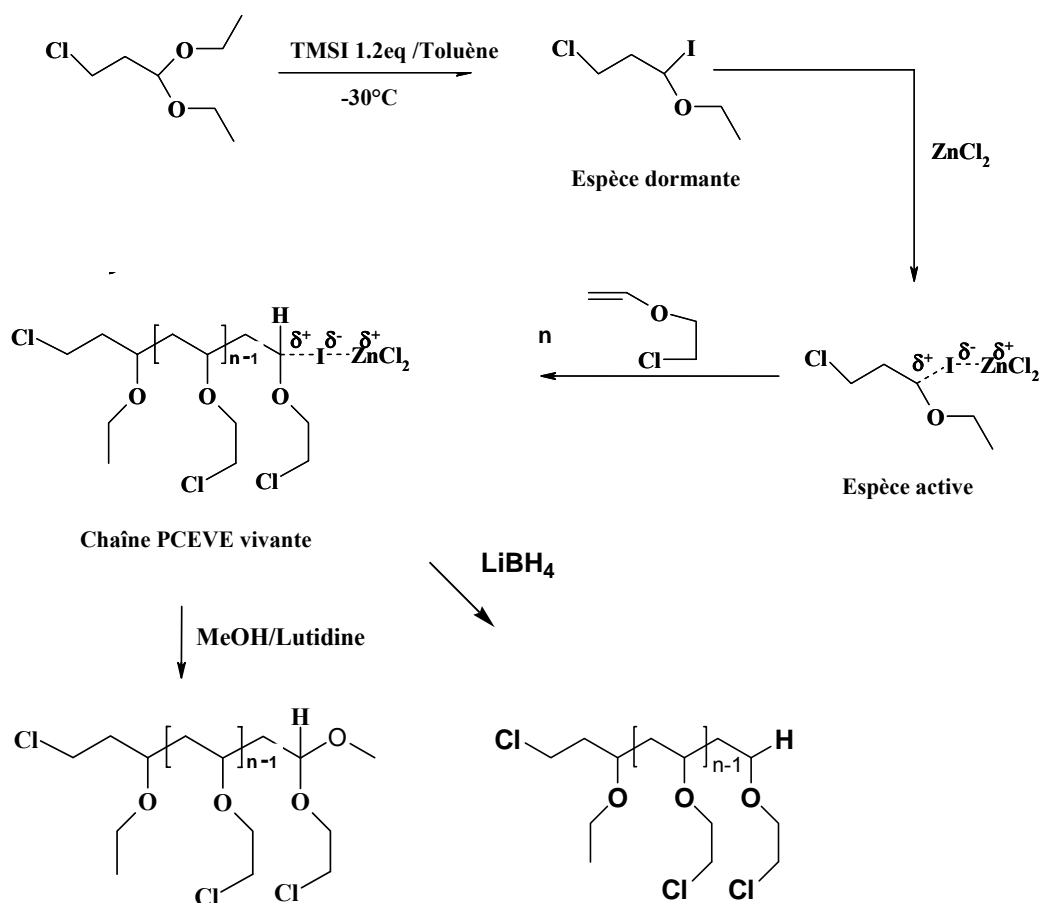


Schéma 24 : Différentes étapes de synthèse de copolymères en peigne à branches PS et PI réparties aléatoirement.

## I-B-1. Préparation du squelette de poly(2-chloroéthyl vinyl éther), PCEVE

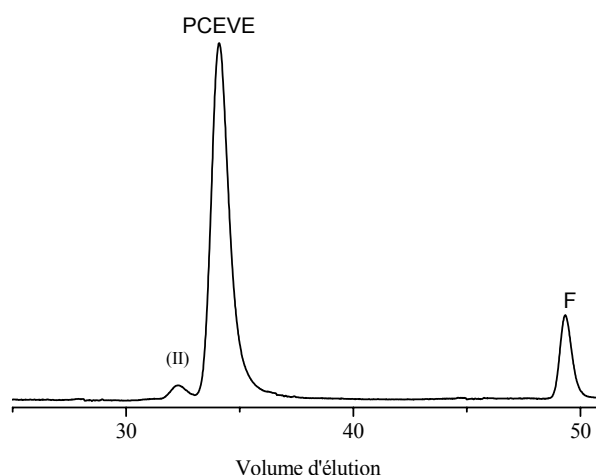
La chaîne PCEVE constituant le futur squelette du polymère en peigne est synthétisée par polymérisation cationique vivante du CEVE. Ce dernier peut être préparé selon deux voies différentes : a) par amorçage d'un dérivé acétal (le 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal) sous l'action du couple iodure de triméthylsilyle (TMSI)/chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ )<sup>146</sup> (**Schéma 25**), b) directement par action du couple iodure d'hydrogène (HI)/ $ZnCl_2$  sur le monomère (**Schéma 24a**).

Le TMSI réagit avec le 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal pour conduire à la formation in situ d'un groupement  $\alpha$ -iodoéther (**Schéma 25**). L'espèce active assurant la polymérisation de l'éther vinylique est ensuite générée par introduction de  $ZnCl_2$ , acide de Lewis qui agit comme catalyseur en se complexant sur l'espèce  $\alpha$ -iodoéther. Ceci a pour effet de modifier son caractère covalent en espèce partiellement ionisée, permettant ainsi l'addition du CEVE.



**Schéma 25 : Polymérisation cationique vivante du CEVE.**

La polymérisation est stoppée par terminaison des centres actifs par ajout dans le milieu réactionnel d'un mélange lutidine/méthanol ou par addition de borohydrure de lithium,  $\text{LiBH}_4$ , si l'on souhaite éviter la formation d'un groupe acétal en bout de chaîne.<sup>147</sup> Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol et séché. Les masses molaires des PCEVE ont été déterminées principalement par chromatographie d'exclusion stérique, CES, (**Figure 15**) en tenant compte du facteur de correction par rapport à l'étalonnage PS ( $\overline{DP}_n^{\text{PCEVE}}=0,87 \times \overline{DP}_n^{\text{PS}}$ ), mais également par RMN  $^1\text{H}$  dans le cas de PCEVE de faibles masses molaires, en calculant les rapports d'intégration des protons correspondant de la chaîne PCEVE, et des extrémités méthoxy (singulet f) et méthyl (triplet h) (**Figure 16**).



**Figure 15 : CES dans le THF à 25°C (détection IR) du PCEVE<sub>230</sub> ( $\overline{M}_n \approx 24500 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p=1,03$ ).**

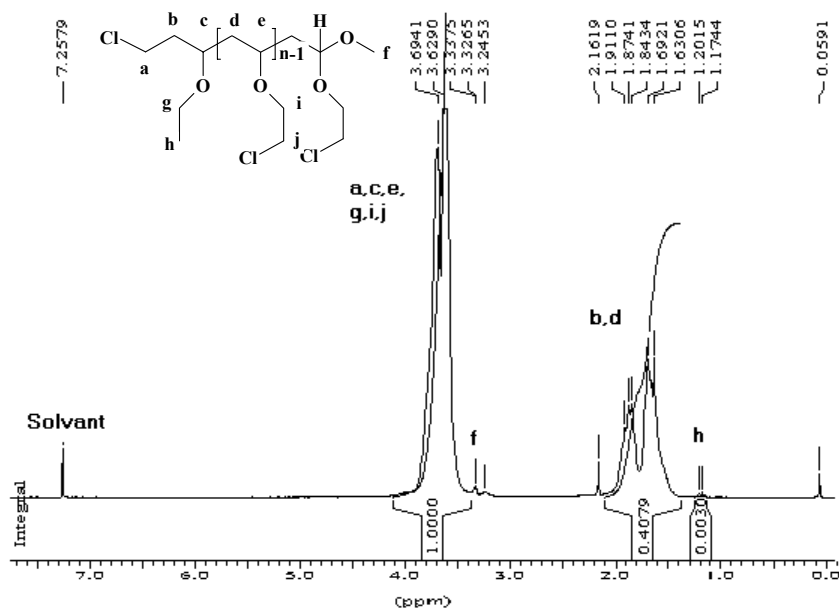


Figure 16 : RMN  $^1\text{H}$  d'un PCEVE linéaire.<sup>144</sup>

Le chromatogramme présenté **Figure 15** montre l'obtention d'un tronc PCEVE présentant une distribution des masses molaires très étroite ( $I_p=1,03$ ). Le second pic (II), très minoritaire, est attribué à des réactions de couplage lors de la désactivation par du méthanol non dégazé. Cette réaction n'intervient pas dans la réaction de greffage. Les caractéristiques du PCEVE utilisé sont rassemblées **Tableau 2**.

## I-B-2. Synthèse de peigne poly(2-chloroéthyl vinyl éther)-g-partiel polystyrène

### I-B-2-a. Synthèse des chaînes polystyryl-lithium, PS-Li

Les chaînes polystyryl-lithium utilisées pour former les branches des polymères en peigne ont été préparées par polymérisation anionique « vivante » dans le but de contrôler leurs dimensions et d'avoir une distribution étroite de leurs masses molaires.

A cette fin, la polymérisation du styrène est réalisée dans le cyclohexane à 20°C par ajout d'une quantité déterminée de sec-butyl-lithium dans la solution diluée de monomère (**Schéma 24b**). Après polymérisation complète du monomère, une fraction de la solution est prélevée et désactivée pour être caractérisée par CES. Le caractère contrôlé de la polymérisation obtenu dans ces conditions confère aux chaînes polystyrène des indices de



polymolécularité très étroites ( $I_p < 1,1$ ) et des masses molaires expérimentales en parfait accord avec les masses molaires théoriques.

#### *I-B-2-b. Greffage partiel des PS-Li sur le PCEVE*

La solution restante de polystyryl-lithium est ensuite utilisée pour réaliser la réaction de greffage “sur” les chaînes PCEVE par couplage entre l’extrémité polystyryl et la fonction chloroéther du PCEVE (**Schéma 24c**). Conformément aux techniques développées au laboratoire,<sup>81, 83, 84</sup> le greffage est réalisé par ajout lent de la solution de PS-Li sur une quantité connue de PCEVE solubilisé dans le THF anhydre. Une décoloration rapide de la solution carbanionique est observée lors de son ajout dans la solution de PCEVE, indiquant la rapide désactivation des PS-Li par greffage. La substitution des fonctions chloro du squelette PCEVE par les chaînes de polystyryl-lithium conduit à la formation de polymères en peigne PCEVE-g-PS. Dans le but de greffer ultérieurement des branches polyisoprène, un greffage partiel de PS-Li sur le tronc de PCEVE est réalisé (taux de greffage ~45 %). Pour cela le PS-Li est ajouté en défaut par rapport aux fonctions chlore du PCEVE. Cette approche permet de générer un polymère en peigne présentant une répartition aléatoire de greffons polystyrène le long du squelette. Le suivi du taux de greffage est réalisé par des prélèvements du milieu réactionnel sous atmosphère inerte afin de mesurer les variations de la masse molaire de la macromolécule. Celle-ci est évaluée par diffusion de la lumière laser à l’aide d’un appareil à détection multi-angles (MALLS) couplé à un système CES classique à détection réfractométrique.

Une fois le taux de greffage désiré atteint, le polymère ramifié est purifié par élimination des chaînes PS n’ayant pas réagi avec le PCEVE. Cette purification est réalisée par précipitation sélective dans un mélange cyclohexane/heptane. Le copolymère en peigne est alors caractérisé par CES, RMN <sup>1</sup>H (**Figures 17 et 18**) et par diffusion dynamique et statique de la lumière. La CES et la diffusion de la lumière nous permettent de connaître respectivement la distribution des masses molaires et de vérifier le taux de greffage des chaînes polystyrène. La **Figure 17** montre les chromatogrammes CES du précurseur macromoléculaire PCEVE et du peigne PCEVE-g-PS correspondant. Le déplacement de la courbe après greffage du polystyrène sur le tronc de PCEVE met en évidence l’effet du greffage. Les mesures par diffusion de la lumière nous renseignent sur la taille de l’objet et sa masse molaire. Les caractéristiques des principaux peignes synthétisés sont rassemblées dans le **Tableau 2**.

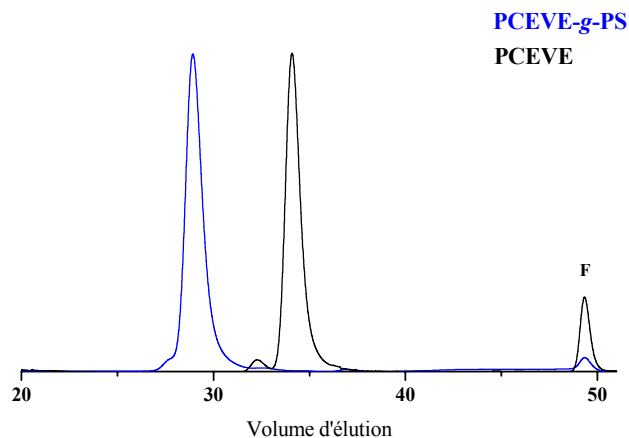


Figure 17 : CES (détection IR) des polymères PCEVE<sub>230</sub> et PCEVE<sub>230-g-PS</sub><sub>86</sub> ( $I_p=1,06$  ; taux de greffage PS=45 %) après purification.

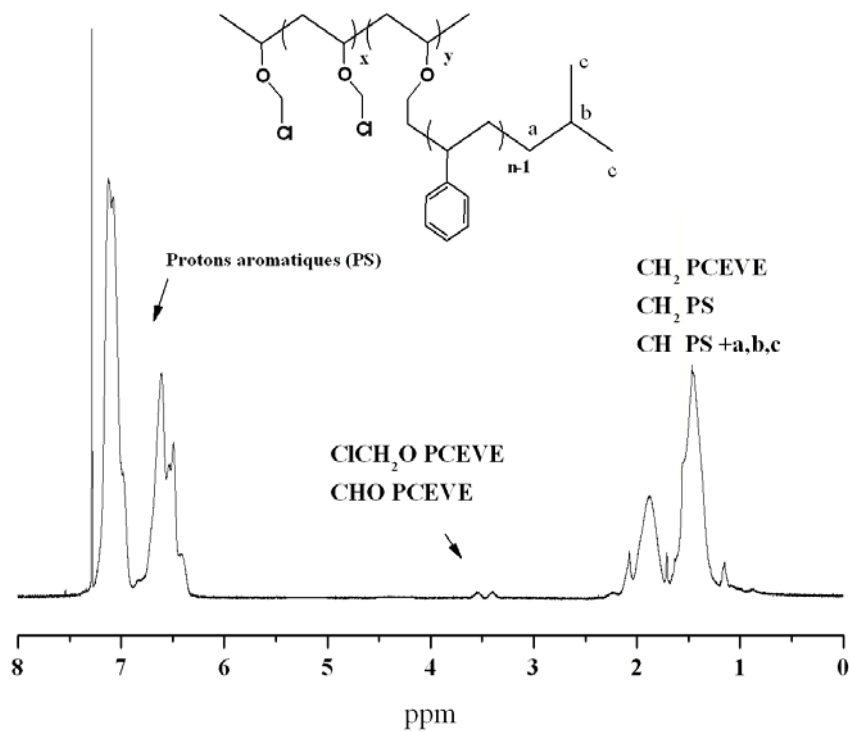


Figure 18 : RMN <sup>1</sup>H du polymère en peigne PCEVE<sub>230-g-PS</sub><sub>86</sub> dans le chloroforme D présentant un greffage partiel en polystyrène.

Les faibles indices de polymolécularité ( $I_p < 1,1$ ) observés en CES pour les peignes à greffage partiel PS corroborent l'absence de réactions secondaires lors des différentes étapes de synthèse, en accord avec l'utilisation systématique de processus de polymérisation anionique ou cationique « vivants ». Toutefois, il est nécessaire de noter que les indices de polymolécularité mesurés sont en réalité des indices «apparents»  $I_{p, app}$ . En effet, l'estimation par chromatographie d'exclusion stérique des masses molaires en nombre et en masse est erronée en raison du caractère ramifié des polymères greffés. L'indice de polymolécularité «apparents» nous donne cependant une indication sur l'homogénéité en taille de ces objets.

En considérant comme référence le greffage quantitatif des chaînes polystyryl-lithium sur les chaînes PCEVE, la connaissance des masses molaires des blocs élémentaires (PS et PCEVE) permet d'évaluer la masse molaire théorique de chaque copolymère en peigne à partir de la relation suivante :  $\overline{M}_n^{th} = \overline{M}_n^{PCEVE} + (\overline{M}_n^{PS} \times \overline{DP}_n^{PCEVE})$ . Sur la base de ce calcul ( $\overline{M}_n^{th} 100\%$ ) et de la masse molaire expérimentalement mesurée, on peut alors déterminer le taux de greffage partiel du peigne PS.

**Tableau 2 : Caractéristiques dimensionnelles du squelette PCEVE (0 et 0') et des copolymères en peigne PCEVE-g-PS partiel (1 et 1') et PCEVE-g-(PS, PI) (2, 2' et 3).**

n°	$\overline{DPn}$ PCEVE-g- PS, PI	$\overline{Mw, th}^a$ (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{Mw}^b$ (LS) (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{Mw, app}^c$ (CES) (g/mol)x10 <sup>-5</sup>	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$	Taux de greffage %, <sup>d</sup> PS PI		$\Phi_v$ PS/PI <sup>e</sup>
0	230-0, 0	0,245	-	0,28	1,03	-	-	0/0
0'	340-0, 0	0,36	-	0,42	1,03	-	-	0/0
1	230-86, 0	2,08	0,93	2,14	1,06	45	-	100/0
1'	340-206, 0	7,32	1,82	-	1,44	25	-	100/0
2	230-86, 57	1,44	1,51	2,47	1,08	45	55	60/40
3	230-86, 98	1,79	1,88	3,11	1,09	45	55	48/52
2'	340-206, 88	3,39	3,22	-	1,41	25	70	50/50

<sup>a)</sup> en supposant que chaque motif du PCEVE est greffé par une chaîne de PS,  $\overline{M}_{w,th} = \overline{M}_{w,PCEVE} + 230 \times \overline{M}_{w,PS}$  <sup>b)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans le THF à 25°C : dn/dc=0.181 ml/g (1, 1') pour PCEVE-g-PS et dn/dc=0.165, 0.135, 0.135 ml/g respectivement pour le PCEVE-g-(PS, PI) (2), (3) et (2'). <sup>c)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par SEC dans le THF <sup>d)</sup> taux de greffage basé sur la masse molaire déterminée par SLS. <sup>e)</sup>  $\Phi_v$  PS/PI : fraction volumique de PS et de PI ; le volume du PCEVE (<1%) est négligé.

I-B-3. Préparation des copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de greffons polystyrène et polyisoprène

*I-B-3-a. Synthèse des chaînes polyisoprényl-diphényl éthylène-lithium, PI-DPE-Li*

La polymérisation anionique de l'isoprène est réalisée dans le cyclohexane à 20°C par ajout du sec-butyl-lithium dans la solution de monomère. En fin de polymérisation, les chaînes de polyisoprényl-lithium sont fonctionnalisées par ajout de 1,1-diphényl éthylène, DPE, afin de donner une coloration à la solution, avant de réaliser l'étape de greffage « sur » le PCEVE partiellement greffés par des chaînes de PS (**Schéma 24d**). Une fraction de la solution de PI-DPE-Li est extraite, désactivée par du méthanol, puis caractérisée par CES. Le caractère contrôlé de la polymérisation confère aux chaînes polyisoprène des indices de polymolécularité étroits ( $I_p < 1,1$ ) et des masses molaires expérimentales en parfait accord avec les masses molaires théoriques (**Tableau 2**).

*I-B-3-b. Greffage partiel des PI-DPE-Li sur le PCEVE-g-PS partiel*

Les chaînes polyisoprényl-DPE-lithium ainsi élaborées sont ensuite greffées “sur” les unités chloroéthyl résiduelles du PCEVE selon le même principe que pour les chaînes polystyryl-lithium (**Schéma 24e**). Le greffage est réalisé par ajout lent de la solution de PI-DPE-Li sur le PCEVE solubilisé dans le THF anhydre. Une décoloration rapide de la solution carbanionique est tout d'abord observée due à l'avancement de la réaction de couplage, puis la vitesse de décoloration diminue fortement indiquant la présence de chaînes PI-DPE-Li non réagies dans le milieu. Une persistance de la coloration du milieu réactionnel pendant 24h indique la substitution quasi complète des fonctions chlorure du squelette PCEVE par les chaînes polyisoprényl-DPE-lithium introduites en excès (1,2 équivalent) par rapport à un greffage total, confortant ainsi la formation de polymères en peigne PCEVE-g-(PS, PI).

Le polymère en peigne est ensuite purifié en éliminant les chaînes PI n'ayant pas réagi sur le tronc PCEVE. Cette purification est réalisée par précipitation sélective du polymère dans un mélange diéthyl éther/méthanol, puis le copolymère en peigne est caractérisé par CES, RMN  $^1\text{H}$  (**Figures 19 et 20**) et diffusion de la lumière. Les indices de polymolécularité observés en CES pour les peignes restent faibles ( $I_p < 1,1$ ). La **Figure 19** montre les chromatogrammes CES du précurseur macromoléculaire PCEVE, du peigne PCEVE-g-PS et du polymère PCEVE-g-(PS, PI) correspondant. Le déplacement de la courbe après greffage

du polyisoprène sur le tronc de PCEVE partiellement greffés par des chaînes PS met en évidence la réussite du greffage. Les caractéristiques des principaux peignes à branches PS et PI synthétisés sont rassemblées dans le **Tableau 2**.

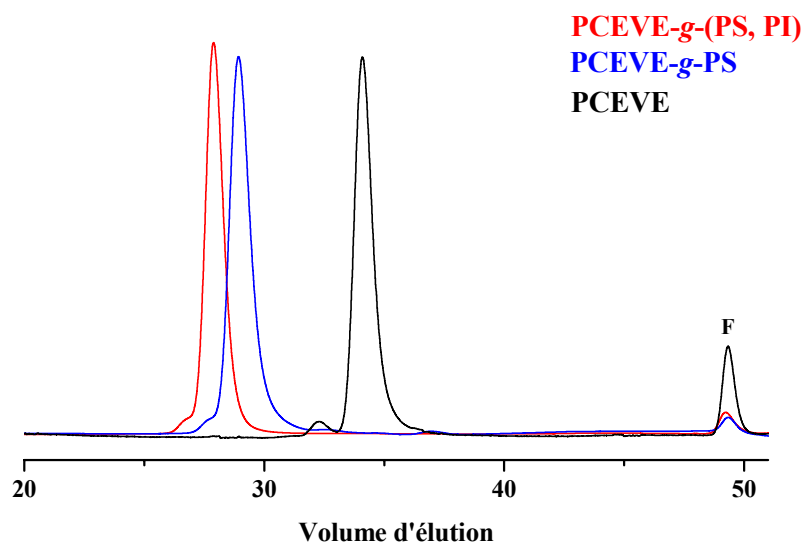


Figure 19 : CES (détection IR) du tronc PCEVE<sub>230</sub>, des polymères en peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-PS<sub>86</sub> et PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>) après purification.

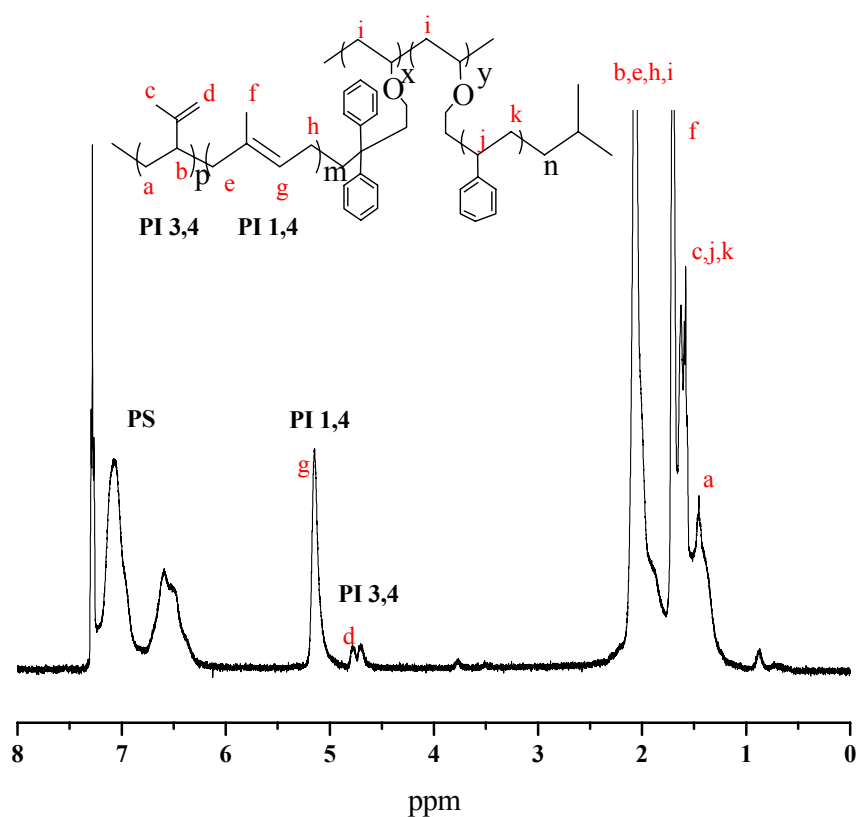
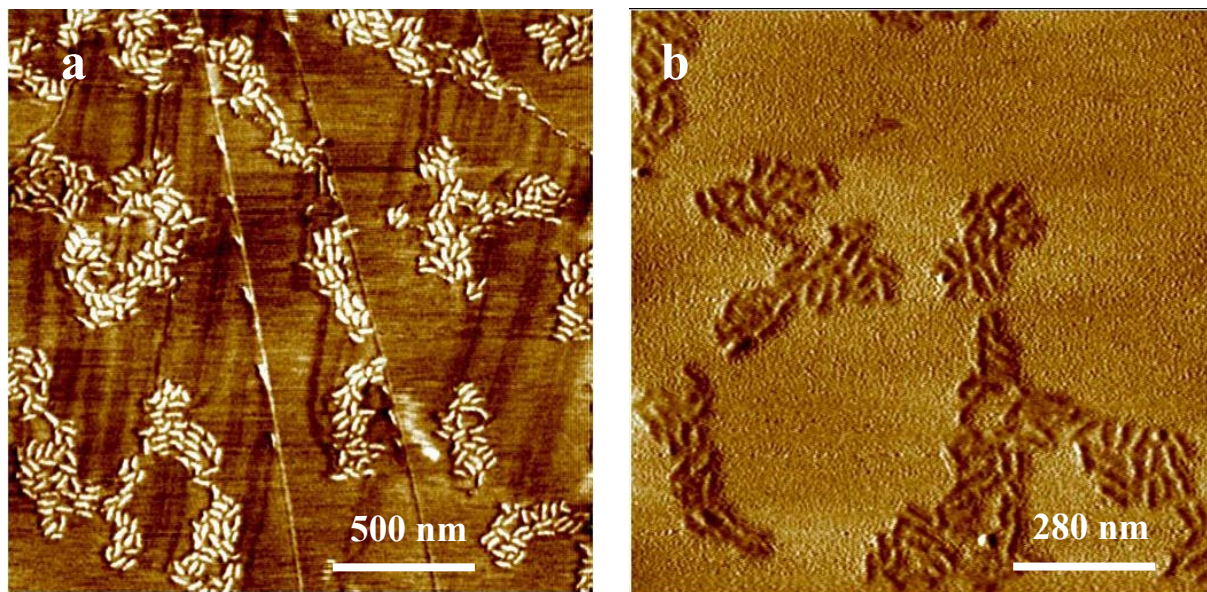


Figure 20 : RMN <sup>1</sup>H du polymère en peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>) dans le chloroforme D.

### I-C. Caractérisation des copolymères en peigne PCEVE-g-(PS, PI) par AFM

Après avoir examiné la distribution des masses molaires et l'homogénéité en taille de ces objets par chromatographie d'exclusion stérique, nous avons souhaité confirmer ces résultats par une technique d'imagerie plus appropriée permettant d'observer individuellement chaque polymère : la microscopie à force atomique. Cette technique permet d'imager des échantillons à des résolutions nanométriques. Son principe consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe dont les déplacements sont repérés par un laser. Les microscopes à force atomique fonctionnent selon deux modes de mesure : statique et dynamique. Seul le mode de fonctionnement dynamique a été utilisé dans notre étude et en particulier le mode « tapping », qui permet à la pointe d'osciller au voisinage de la surface de l'échantillon. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon. Ces données permettent ensuite de dresser la carte « topographique » de l'échantillon. Deux images sont alors obtenues : une image « hauteur » et une image de variation de phase. L'image « hauteur » est utilisée pour suivre la topographie de surface. L'image de variation de phase donne une information liée à l'élasticité du polymère constituant l'échantillon. Les supports les plus utilisés pour analyser en haute résolution des molécules isolées ou des complexes moléculaires sont le mica (échantillons hydrophiles) et le graphite orienté HOPG, Highly Oriented Pyrolytic Graphite (échantillons hydrophobes) qui présentent de grandes plages planes à l'échelle atomique. Les différents clichés que nous avons obtenus, fournissent des données directes sur la morphologie des objets synthétisés.

La préparation des échantillons est réalisée par dépôt par spin-coating d'une goutte d'une solution très diluée de polymère dans le dichlorométhane sur une surface de graphite HOPG. L'échantillon est alors observé sous la forme d'un dépôt sec. La **Figure 21** présente deux images AFM obtenues pour un échantillon de copolymères en peigne. Les images montrent des objets de taille homogène en accord avec les distributions étroites obtenues en CES. La morphologie adoptée à l'état solide par ces objets est de type ovoïde ou en « grain de riz ». Les dimensions des macromolécules évaluées par des mesures statistiques donnent pour dimension moyenne ( $L=51$  nm,  $l=22$  nm et  $e=2$  nm).



**Figure 21 : Images de phase du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>) déposé sur un substrat graphite (a) et (b) obtenues par AFM.**

Il est possible par le calcul d'évaluer la longueur des branches polystyrène ou polyisoprène complètement étirées. Si on prend une longueur pour unités monomère du styrène égale à 0,25 nm et une longueur de 0,50 nm<sup>148</sup> pour les unités isoprène, la longueur d'une branche dans une conformation complètement étirée serait équivalente à  $L_{PS}=21,5$  nm pour le bloc de PS<sub>86</sub> et à  $L_{PI}=49$  nm pour le bloc de PI<sub>98</sub>. Il est également possible d'évaluer la longueur des branches dans une conformation gaussienne à partir des relations III-1 et III-2 (bon solvant).<sup>149</sup>

$$R_g=2,45.10^{-2}M_{PS}^{0,546} \text{ nm} \quad \text{Eq. II-1}$$

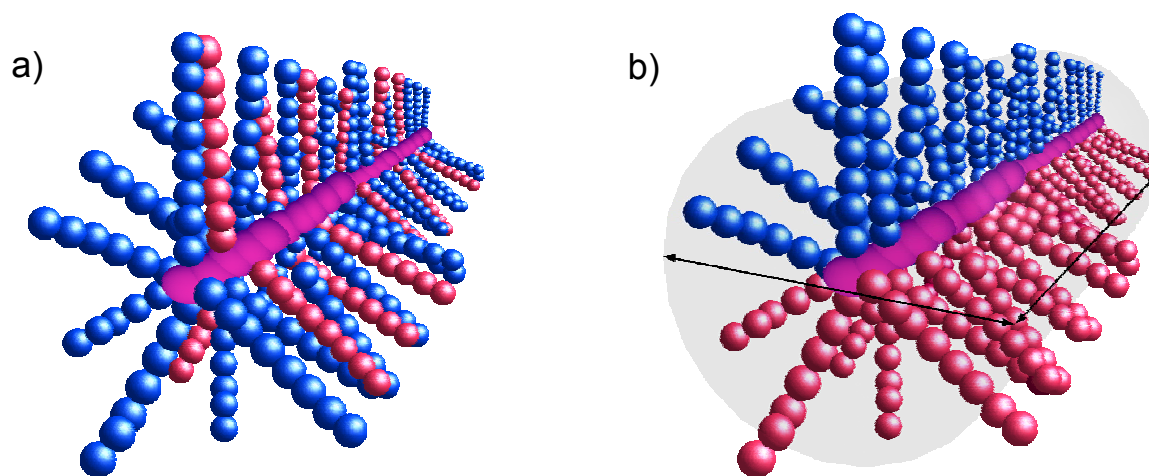
$$R_g=2,75.10^{-2}M_{PI}^{0,513} \text{ nm} \quad \text{Eq. II-2}$$

La longueur d'une branche dans une conformation gaussienne serait équivalente à  $L_{PS}=3,5$  nm pour le bloc de PS<sub>86</sub> et à  $L_{PI}=2,5$  nm pour le bloc de PI<sub>98</sub>. D'après les résultats expérimentaux mesurés ( $L_{2branches}=22$  nm), il apparaît clairement que les branches se rapprochent d'une conformation gaussienne (non étirée). De la même manière, si l'on considère une longueur équivalente à 0,25 nm pour les unités CEVE formant le tronc PCEVE<sub>230</sub>, ce dernier serait égal à  $L_{PCEVE} \sim 58$  nm dans une conformation complètement étirée. Il faut ajouter à cette valeur la longueur des branches qui peuvent être présentes sous une forme gaussienne au bout du squelette PCEVE, ce qui donne une valeur comprise entre  $58 \text{ nm} < L_{PCEVE} < 80 \text{ nm}$ . Si l'on compare ce résultat à celui mesuré expérimentalement par AFM ( $L \sim 51$  nm), nous pouvons



conclure que le squelette PCEVE est dans une conformation étendue. Les interactions répulsives entre branches voisines et l'affinité de la macromolécule avec le substrat sont probablement à l'origine de l'extension importante du tronc. De la même manière, Ces hypothèses sont en accord avec les résultats d'Okada.<sup>115</sup> On pouvait s'attendre à une extension des branches PS et PI, pensant que la distance entre deux branches était suffisamment faible pour induire une extension locale des chaînes, due aux interactions répulsives entre branches voisines. Cependant, cette conformation peut s'expliquer par un important volume libre disponible au fur et à mesure que l'on s'éloigne du squelette PCEVE.

Notons que nous ne pouvons pas distinguer sur les images les greffons polystyrène des greffons polyisoprène. Il n'est donc pas possible de savoir à l'aide de ces images si les branches de polystyrène et de polyisoprène se « mélangent » entre elles (**Schéma 26a**) ou s'il existe une séparation de phase spontanée de type « Janus », les blocs PS étant rassemblés dans un premier secteur et les blocs PI dans un deuxième secteur (**Schéma 26b**).



**Schéma 26 : Représentation en 3D des deux types de conformation interne possible dans le cas de copolymères en peigne statistiques PCEVE-g-(PS, PI).**

## II. Stratégie de synthèse des copolymères en peigne à branches diblocs de PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI)

### II-A. Introduction

Après avoir synthétisé un premier modèle de polymères en peigne, nous avons souhaité élargir le panel des macromolécules d'architecture en peigne en créant des objets de structure interne plus organisée, susceptibles de présenter des propriétés physico-chimiques différentes. Le second objectif de la thèse a été de préparer des **copolymères en peigne à branches diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène**.<sup>150</sup> La stratégie retenue repose sur la construction de ces objets par la succession des étapes élémentaires suivantes. La première étape consiste à synthétiser une chaîne poly(2-chloroéthyl vinyl éther), **PCEVE**, utilisée comme squelette réactif. Le greffage sur les groupes chloroéthyl du PCEVE de chaînes polystyryl-lithium fonctionnalisées en bout de chaîne par un groupement acétal (**PS-acétal**) est ensuite réalisé. Cette étape est suivie par le greffage sur les fonctions acétal terminales portées par les chaînes polystyrène latérales d'un second type de chaînes par désactivation de polyisoprényl-lithium. Le **schéma 27** illustre la stratégie utilisée pour l'obtention de ces nano-objets.

a. **ETAPE 1 : Greffage de chaînes PS-acétal sur un tronc PCEVE**

b. **ETAPE 2 : Greffage de chaînes PI sur les fonctions acétal terminales du PS**

**Schéma 27 : synthèse de PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI).**

## II-B. Synthèse de PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI)

Le schéma 28 rassemble les étapes de la synthèse de copolymères en peigne à branches diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène. Chacune de ces étapes élémentaires et la caractérisation des structures polymères correspondantes sont ensuite détaillées.

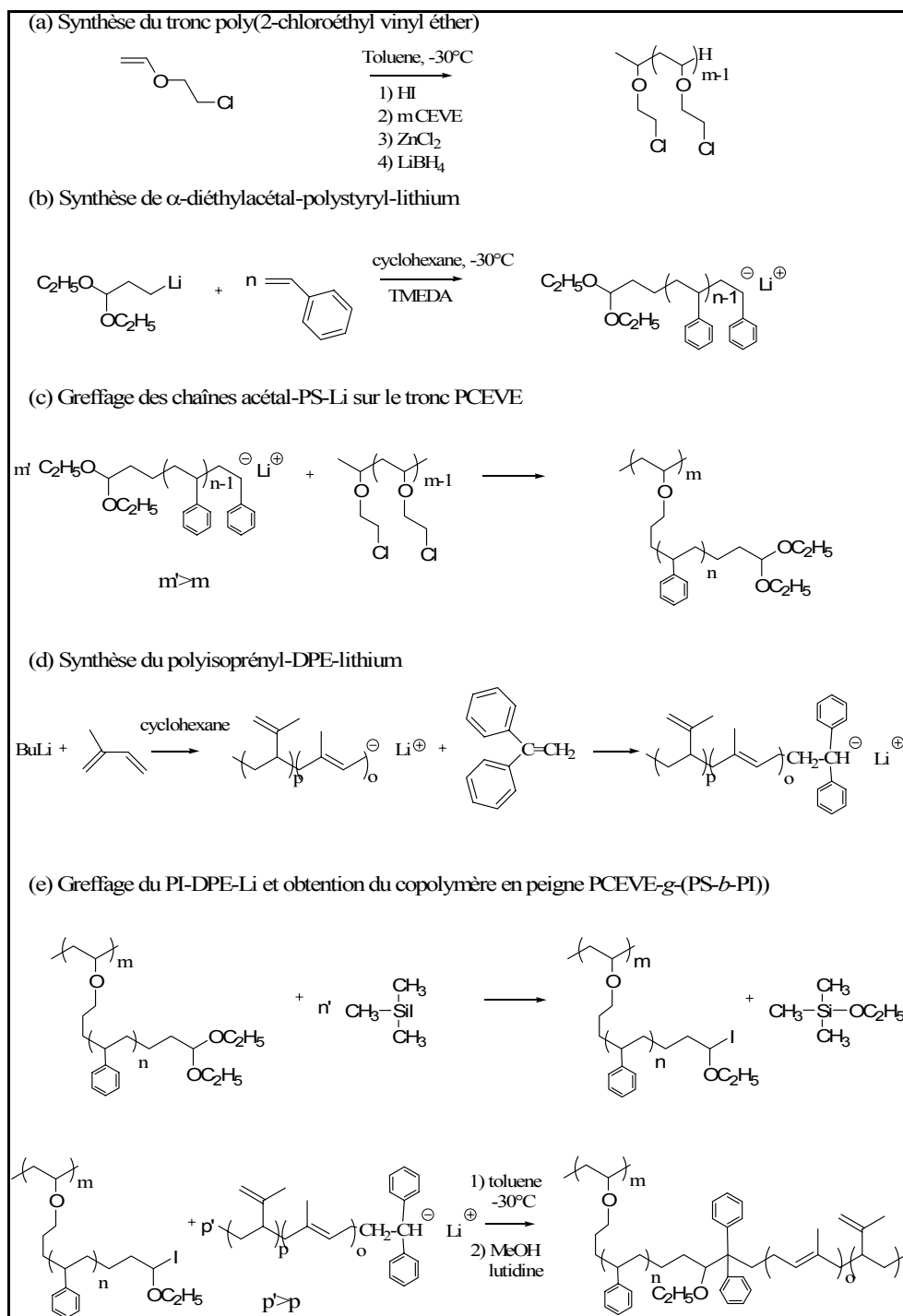


Schéma 28 : Différentes étapes de synthèse de copolymères en peigne à branches diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène.

## II-B-1. Synthèse de peignes poly(2-chloroéthyl vinyl éther)-g-polystyrène

### *II-B-1-a. Synthèse des chaînes $\alpha$ -diéthylacétal-polystyryl-lithium (acétal-PS-Li)*

Dans le but de contrôler les masses molaires des blocs élémentaires polystyrène constituant les branches latérales des futurs polymères ramifiés et de s'assurer de leur fonctionnalisation en bout de chaîne, nous nous sommes naturellement orientés vers la polymérisation anionique « vivante » du styrène amorcée par une espèce lithiée. La présence des groupements acétal en bout de chaînes des branches de PS offre la possibilité de greffer de nouveaux blocs polymères par la méthode convergente.

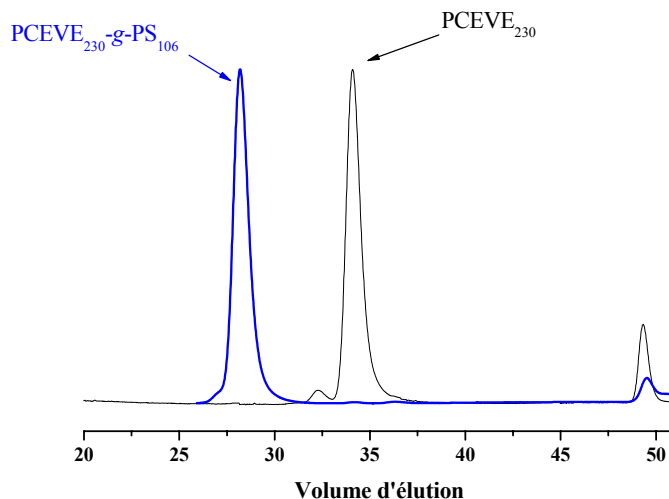
A cette fin, la polymérisation du styrène est réalisée dans le cyclohexane à  $-30^{\circ}\text{C}$  par ajout du 3-lithiopropionaldéhyde diéthyl acétal (**Schéma 28b**). Après polymérisation complète du monomère, une fraction de la solution est prélevée et désactivée pour être caractérisée par CES. Le caractère contrôlé de la polymérisation obtenue dans ces conditions confère aux chaînes PS des indices de polymolécularité très étroits ( $I_p < 1,1$ ) et des masses molaires expérimentales en parfait accord avec les masses molaires théoriques (**Tableau 3**).

### *II-B-1-b. Greffage des chaînes acétal-PS-Li sur le tronc PCEVE*

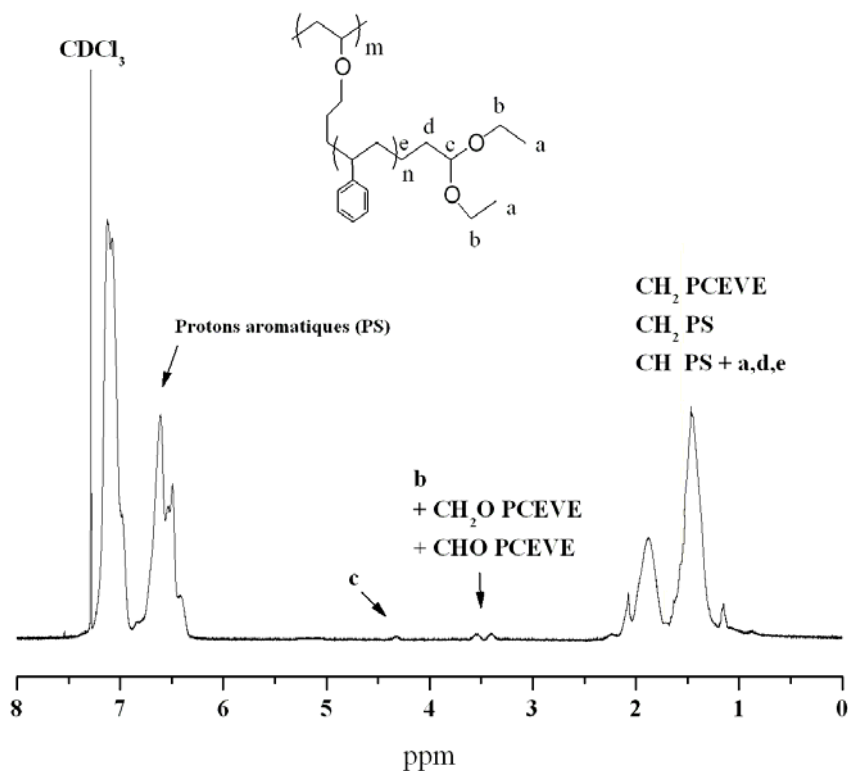
Après avoir synthétisé un tronc PCEVE (**cf. I-B-1**), la solution de diéthyl acétal-polystyryl-lithium est utilisée pour réaliser la réaction de greffage “sur” les chaînes PCEVE par couplage entre l'extrémité carbanionique polystyryl et la fonction chloroéther du PCEVE (**Schéma 28c**). Le greffage est réalisé suivant le même mode opératoire vu auparavant. La substitution quasi complète des fonctions chlorure du squelette PCEVE par les chaînes acétal-polystyryl-lithium introduites en excès (1,2 équivalent) par rapport à un greffage total, conforte ainsi la formation de polymères en peigne PCEVE-g-PS- $\omega$ -acétal.

Le polymère en peigne est ensuite purifié en éliminant les chaînes PS-acétal n'ayant pas réagi sur le tronc PCEVE. Cette purification est réalisée par précipitation sélective dans un mélange cyclohexane/heptane, puis le copolymère en peigne est caractérisé par CES, RMN  $^1\text{H}$  (**Figures 22 et 23**) et diffusion de la lumière. La **Figure 22** présente les chromatogrammes CES du précurseur macromoléculaire PCEVE et du peigne PCEVE-g-PS- $\omega$ -acétal correspondant après élimination du PS- $\omega$ -acétal non réagi. Le déplacement du signal CES

après réaction du polystyrène sur le tronc PCEVE confirme la formation d'un copolymère greffé. Les caractéristiques des principaux peignes PCEVE greffés PS synthétisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le **Tableau 2**.



**Figure 22 : Chromatogramme CES (détection IR) du PCEVE<sub>230</sub> et du polymère en peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-PS<sub>106</sub>- $\omega$ -acétal correspondant ( $I_p=1,06$ ) après purification.**



**Figure 23 : RMN <sup>1</sup>H d'un polymère en peigne PCEVE-g-PS- $\omega$ -acétal dans le chloroforme D.**

Les faibles indices de polymolécularité observés en CES pour les peignes à greffon PS ( $I_p < 1,2$ ) corroborent l'absence de réactions secondaires telles que couplage ou rupture de chaînes lors des différentes étapes de synthèse et sont en accord avec l'utilisation de processus de polymérisation anionique ou cationique « vivantes ».

En prenant comme hypothèse le greffage quantitatif des chaînes  $\omega$ -acétal-polystyryl-lithium sur les chaînes PCEVE, la connaissance des masses molaires des blocs élémentaires (PS et PCEVE) permet d'évaluer la masse molaire théorique de chaque copolymère en peigne à partir de la relation suivante :  $\overline{M}_n \text{ th} = \overline{M}_n \text{ PCEVE} + (\overline{M}_n \text{ PS} \times \overline{DP}_n \text{ PCEVE})$ . Sur la base de cette valeur de référence ( $\overline{M}_n \text{ th } 100 \%$ ) et de la masse molaire expérimentalement mesurée on peut alors déterminer le taux de greffage du peigne PS. Ces valeurs sont indiquées dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3 : Caractéristiques dimensionnelles de polymères en peigne PCEVE-*g*-PS- $\omega$ -acétal (1, 1', 1'') et de polymères à branches diblocs PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) (2, 2', 2'', 3, 3').**

n°	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS-PI	$\overline{M}_{w,th}$ <sup>a</sup> (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{M}_w$ (LS) <sup>b</sup> (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Taux de greffage, % <sup>c</sup>		$\Phi_{V, PS/PI}$ <sup>d</sup>
					PS	PI	
1	230-106-0	2,64	2,11	1,06	81	-	100/0
1'	230-122-0	2,86	2,49	1,21	87	-	100/0
1''	845-93-0	8,31	6,90	1,27	83	-	100/0
2	230-106-21	2,90	2,30	1,16	81	92	87/13
2'	230-122-78	4,23	3,68	1,63	87	94	67/33
3	230-106-115	4,48	3,84	1,20	81	97	55/45
3'	230-122-192	6,02	6,02	1,82	87	100	45/55
2''	845-93-138	16,25	16,92	1,69	83	100	51/49

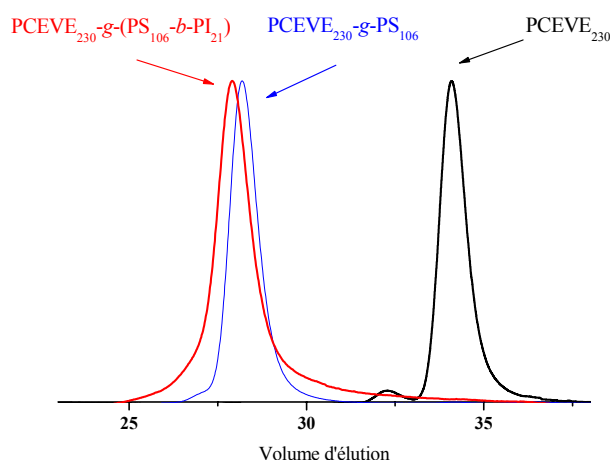
<sup>a)</sup> en supposant que chaque motif du PCEVE est greffé par une chaîne de PS,  $\overline{M}_{w,th} = \overline{M}_{w,PCEVE} + \overline{DP}_n^{PCEVE} \times \overline{M}_{w,PS} + \overline{DP}_n^{PCEVE} \times \overline{M}_{w,PI}$  <sup>b)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans le THF à 25°C : dn/dc=0.181 ml/g pour PCEVE-*g*-PS et dn/dc=0.173, 0.163, 0.129, 0.141 ml/g respectivement pour le PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) (2), (2'), (3), (3', 2''). <sup>c)</sup> taux de greffage basé sur la masse molaire déterminée par SLS. <sup>e)</sup>  $\Phi_{V, PS/PI}$  : fraction volumique de PS et de PI ; le volume du PCEVE (<1%) est négligé.

## II-B-2. Préparation des copolymères en peigne à branches diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène

L'introduction d'un second bloc macromoléculaire à l'extrémité des branches PS a été réalisée par greffage « sur » à partir des fonctions terminales  $\omega$ -diéthylacétal des branches polystyrène. Dans cet objectif, les extrémités acétal sont tout d'abord activées par addition de TMSI. Après avoir synthétisé des chaînes polyisoprényle-DPE-lithium selon la méthode décrite en **I-B-3-b**, ces chaînes « vivantes » sont ensuite greffées « sur » les unités iodoéthyl des bouts de chaînes PS par désactivation des chaînes à extrémité carbanionique

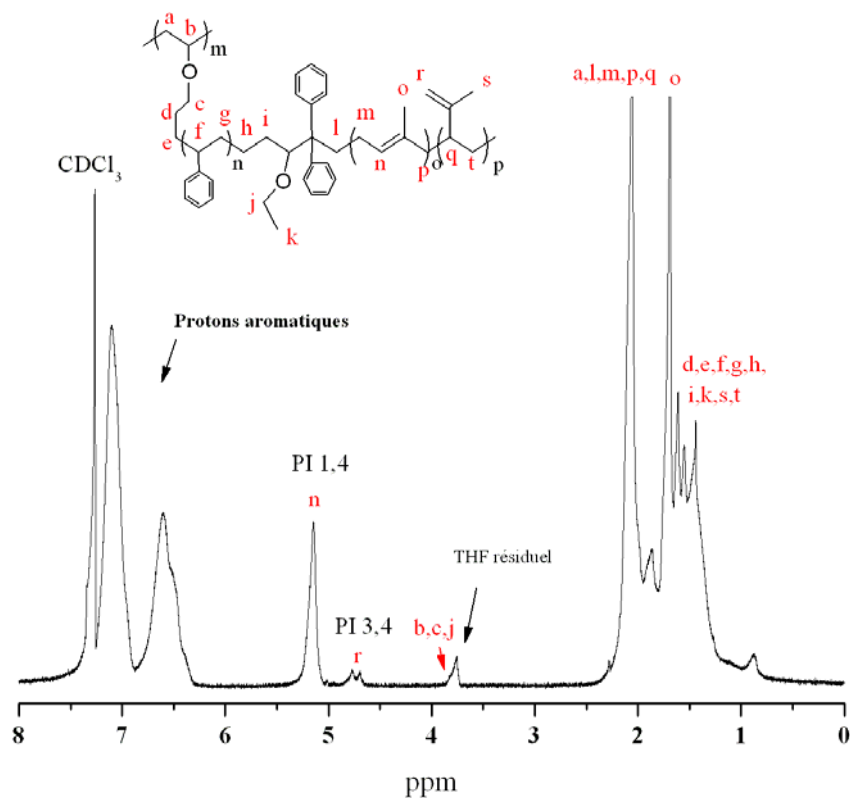
**(Schéma 28e).** Le greffage est réalisé par ajout lent de la solution de PI-DPE-Li sur une quantité connue de PCEVE-g-PS solubilisé dans le toluène anhydre. Une décoloration rapide de la solution carbanionique est observée au contact du peigne PCEVE-g-PS-acétal due à l'avancement de la réaction de couplage. Les chaînes polyisoprényl-DPE-lithium sont introduites en excès (1,2 équivalent) par rapport au fonction iodo éther afin d'obtenir un greffage total et la formation de polymères en peigne PCEVE-g-(PS-*b*-PI). Les chaînes résiduelles « vivantes » après réaction sont désactivées par ajout dans le milieu réactionnel d'un mélange lutidine/méthanol. Enfin, la solution de polymère est lavée plusieurs fois avec une solution de thiosulfate de potassium afin d'éviter une coloration orangée du polymère par l'iode.

Le polymère en peigne est ensuite purifié en éliminant les chaînes PI n'ayant pas réagi sur les fonctions terminales des branches PS. Cette purification est réalisée par précipitation sélective du polymère dans un mélange cyclohexane/acétone, puis le copolymère en peigne est caractérisé par CES, RMN  $^1\text{H}$  (**Figures 24 et 25**) et diffusion de la lumière. Les indices de polymolécularité observés en CES pour les peignes restent faibles, excepté dans trois cas (2', 2'' et 3') où les indices sont compris entre 1,5 et 2. Nous avons alors optimisé les conditions expérimentales qui nous permettent aujourd'hui d'obtenir des indices de polymolécularité inférieurs à 1,2. La **Figure 24** montre les chromatogrammes CES du précurseur macromoléculaire PCEVE, du peigne PCEVE-g-PS et du copolymère en peigne PCEVE-g-(PS-*b*-PI) correspondant. Le déplacement du signal CES après greffage du polyisoprène sur les branches PS-acétal confirme l'ancrage du PI. Les caractéristiques des principaux peignes à branches PS et PI synthétisés sont rassemblées dans le **Tableau 3**.



**Figure 24 :** Chromatogramme CES (détection IR) du tronc PCEVE<sub>230</sub>, des polymères en peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-PS<sub>106</sub>- $\omega$ -acétal et PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>106</sub>-*b*-PI<sub>21</sub>) après purification.



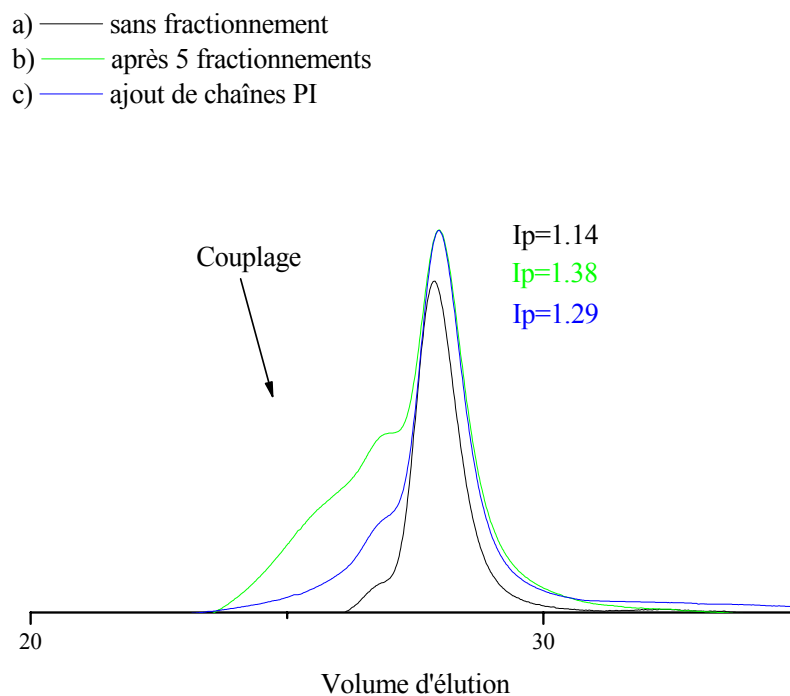


**Figure 25 : RMN <sup>1</sup>H 400 MHz dans le chloroforme D d'un polymère en peigne PCEVE-g-(PS-b-PI) après purification.**

En admettant un greffage quantitatif des chaînes polyisoprényl-lithium sur les fonctions terminales du PS, la connaissance des masses molaires des blocs élémentaires (PS, PI et PCEVE) permet d'évaluer la masse molaire théorique de chaque copolymère en peigne à partir de la relation suivante :  $\overline{M}_n^{\text{th}} = \overline{M}_n^{\text{PCEVE}} + (\overline{M}_n^{\text{PS}} \times \overline{DP}_n^{\text{PCEVE}} \times \text{TG}_{\text{PS}}) + (\overline{M}_n^{\text{PI}} \times \overline{DP}_n^{\text{PCEVE}} \times \text{TG}_{\text{PS}})$  avec  $\text{TG}_{\text{PS}}$  le **taux de greffage** en pourcentage du polystyrène. Sur la base de cette valeur et de la masse molaire expérimentalement mesurée on peut alors déterminer le taux de greffage en branches polyisoprène. Les résultats du **Tableau 3** indiquent un greffage compris entre 90 et 100% en polyisoprène.

### II-B-3. Problèmes rencontrés lors de la synthèse de copolymères en peigne à branches diblocs

La polymérisation anionique a été utilisée dans le but d'avoir des indices de polymolécularité faibles et ainsi obtenir une homogénéité en taille des polymères et copolymères en peigne. Ceci a été vérifié lors de la synthèse des copolymères en peigne à branches diblocs. Cependant, un problème récurrent a été constaté lors de l'étape de fractionnement entre copolymères en peigne et chaînes polyisoprène, provoquant une forte augmentation de l'indice de polymolécularité alors que les peignes à branches diblocs synthétisés ont un indice de polymolécularité inférieur à 1,2 avant purification. Les analyses par CES de la **Figure 26** montrent l'évolution de la distribution des tailles des macromolécules avant et après l'étape de fractionnement permettant d'éliminer les chaînes linéaires de polyisoprène.



**Figure 26 : Chromatogramme CES (détection IR) du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>122</sub>-b-PI<sub>192</sub>) a) sans fractionnement, b) après 5 fractionnements, c) avec ajout de chaînes linéaires PI<sub>192</sub>.**

La courbe CES (**Figure 26**), correspondant au peigne à branches diblocs avant l'étape de purification, montre un indice de polymolécularité faible ( $I_p = 1,14$ ) avec un second pic à peine perceptible correspondant à un léger couplage. Une fois purifié, l'indice de polymolécularité

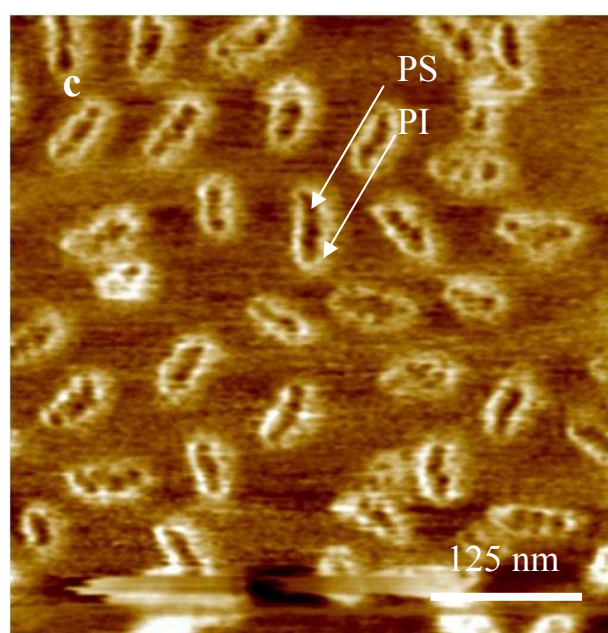
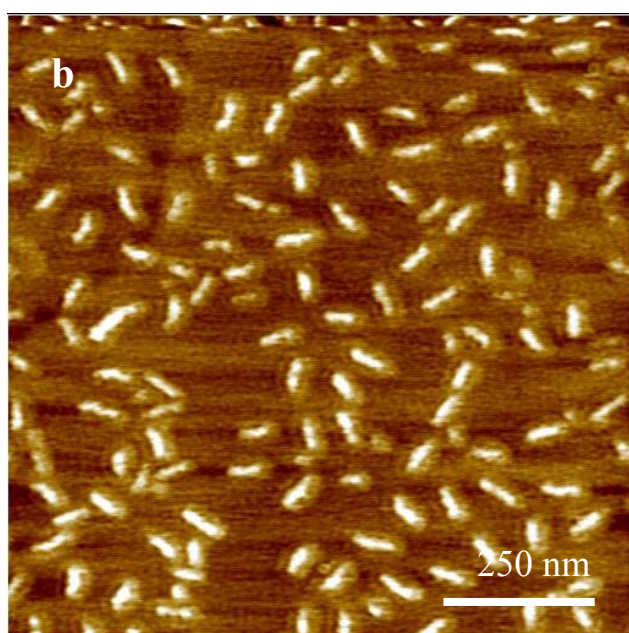
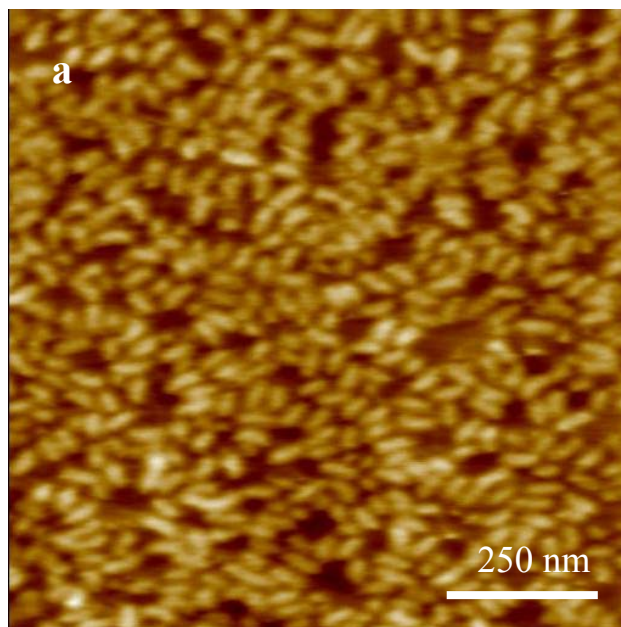
augmente de façon significatif passant d'un indice de  $I_p=1,14$  à  $I_p=1,38$ . Si le processus de fractionnement est répété plusieurs fois et/ou si les polymères en peigne restent longtemps dans un état solide sous forme de précipité, alors le couplage est plus important et l'indice de polymolécularité augmente. Ceci a été vérifié après chaque purification de polymères en peigne à branches diblocs. Ce phénomène est d'autant plus important lorsque les peignes possèdent de longues branches polyisoprène. Le fait que ces macromolécules évoluent avec le temps suggère un phénomène de réticulation intermoléculaire partiel mettant en jeu les chaînes polyisoprène soit par voie chimique par l'intermédiaire des doubles liaisons, soit par enchevêtrement physique des branches de façon quasi irréversible.

Nous avons tenté de rajouter des chaînes linéaires polyisoprène pour voir si celles-ci pouvaient jouer un rôle de stabilisant du peigne. On observe une diminution du couplage sans toutefois retrouver la distribution du départ. Par conséquent, la seule manière d'obtenir des indices de polymolécularité étroits est de maîtriser le fractionnement en un minimum d'étapes et en un minimum de temps.

### II-C. Caractérisation des copolymères en peigne PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) par AFM

Les polymères en peigne à branches diblocs ont été caractérisés par AFM. Des solutions très diluées de polymère dans le dichlorométhane ( $c=0,2$  g/L) ont été préparées et déposées par spin-coating sur un support hydrophobe de graphite HOPG.

La **Figure 27** présente trois clichés AFM obtenus pour deux échantillons de copolymères en peigne à branches diblocs ayant des blocs polystyrène de même longueur et des blocs polyisoprène de différentes longueurs. Les **Figures 27a** et **27b** correspondent aux images topographiques du PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>106</sub>-*b*-PI<sub>21</sub>) et du PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>106</sub>-*b*-PI<sub>115</sub>). La **Figure 27c** présente l'image de phase du PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>106</sub>-*b*-PI<sub>115</sub>).



**Figure 27 : Images topographiques de copolymères en peigne à branches diblocs (a)  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{21})$  et (b)  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{115})$ . Image de phase (c)  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{115})$ .<sup>150</sup>**

Ces images montrent clairement des objets individuels de taille homogène, en accord avec les distributions étroites des masses molaires obtenues en CES. Des particules ovoïdes ou en forme de « grain de riz » sont clairement observables. Les dimensions des macromolécules évaluées par des mesures statistiques donnent pour dimension moyenne  $L_{\text{PCEVE}} = 58 \text{ nm}$ ,

$L_{PS-b-PI} = 30$  nm et  $e = 1,5$  nm pour le  $PCEVE_{230-g-(PS_{106}-b-PI_{21})}$ , et  $L_{PCEVE} = 65$  nm,  $L_{PS-b-PI} = 35$  nm et  $e = 1,5$  nm pour le  $PCEVE_{230-g-(PS_{106}-b-PI_{115})}$ . La faible épaisseur de la macromolécule déposée sur graphite s'explique par la bonne affinité des matériaux avec la surface hydrophobe du substrat. La conformation adoptée par le copolymère en peigne à branches diblocs est la même que celle du copolymère en peigne présentant une répartition aléatoire de branches. Le tronc adopte une configuration très étendue tandis que les branches adoptent une conformation gaussienne. La conformation du tronc s'explique par un taux de greffage élevé : les interactions répulsives entre les branches sont à l'origine de cette extension ainsi que de son affinité avec le substrat. Par ailleurs, le volume libre disponible au fur et à mesure que l'on s'éloigne du squelette PCEVE est à l'origine de la conformation gaussienne des branches.

La **Figure 27c** montre clairement la séparation des domaines entre branches polystyrène au cœur et branches polyisoprène à la périphérie dans le cas du copolymère en peigne  $PCEVE_{230-g-(PS_{106}-b-PI_{115})}$ . Le cœur rigide de polystyrène (zone plus foncée) et la couronne de polyisoprène plus molle (zone claire) sont largement identifiables. Il n'est pas possible de distinguer ces deux domaines dans le cas du  $PCEVE_{230-g-(PS_{106}-b-PI_{21})}$ , car la longueur du bloc polyisoprène est trop courte.

### III. Copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » : stratégie de synthèse et résultats

#### III-1. Copolymères en peignes à base de polystyrène et de polyisoprène

##### III-1-A. Introduction

Un troisième type de copolymère à architecture en peigne a été préparé : un **copolymère en peigne de type « peigne-*b*-peigne »** dont la structure est constituée par deux domaines distincts de PS et PI. La stratégie mise en place pour la préparation de ce type d'objet est plus complexe et sa mise en œuvre délicate. Elle repose sur la construction de ces objets par la succession d'étapes élémentaires suivantes. La première consiste en la synthèse d'un squelette de type dibloc. Dans notre cas, celui-ci est composé d'un bloc poly(2-chloroéthyl vinyl éther) lié à un second bloc poly(acétate éthyl vinyl éther), **PCEVE-*b*-PAcEVE**, chacun des blocs portant des fonctions réactives. Le greffage de chaînes polystyryl-lithium sur les groupes chloroéthyl du bloc est ensuite réalisé. La deuxième phase consiste à fonctionnaliser par des chloro-acétal le deuxième bloc afin de l'utiliser comme cible pour un greffage de chaînes polyisoprène. La désactivation de chaînes polyisoprényl-lithium sur les nouveaux groupes chlorés permet d'obtenir un polymère ramifié de type « peigne-*b*-peigne » à branches PS et PI. Le **schéma 29** illustre la stratégie utilisée pour l'obtention de ces nano-objets.

a. **ETAPE 1** : Greffage de chaînes PS sur un tronc PCEVE-*b*-PpyranEVE

b. **ETAPE 2** : Greffage de chaînes PI sur les fonctions modifiées du PCpyranEVE

Schéma 29 : synthèse de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI).

### III-1-B. Synthèse et caractérisation de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI)

Le **schéma 30** rassemble les principales étapes de la synthèse de copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » constitués par l'association de deux peignes respectivement à branches PS et PI. Chacune de ces étapes élémentaires et la caractérisation des structures polymères correspondantes sont ensuite détaillées.

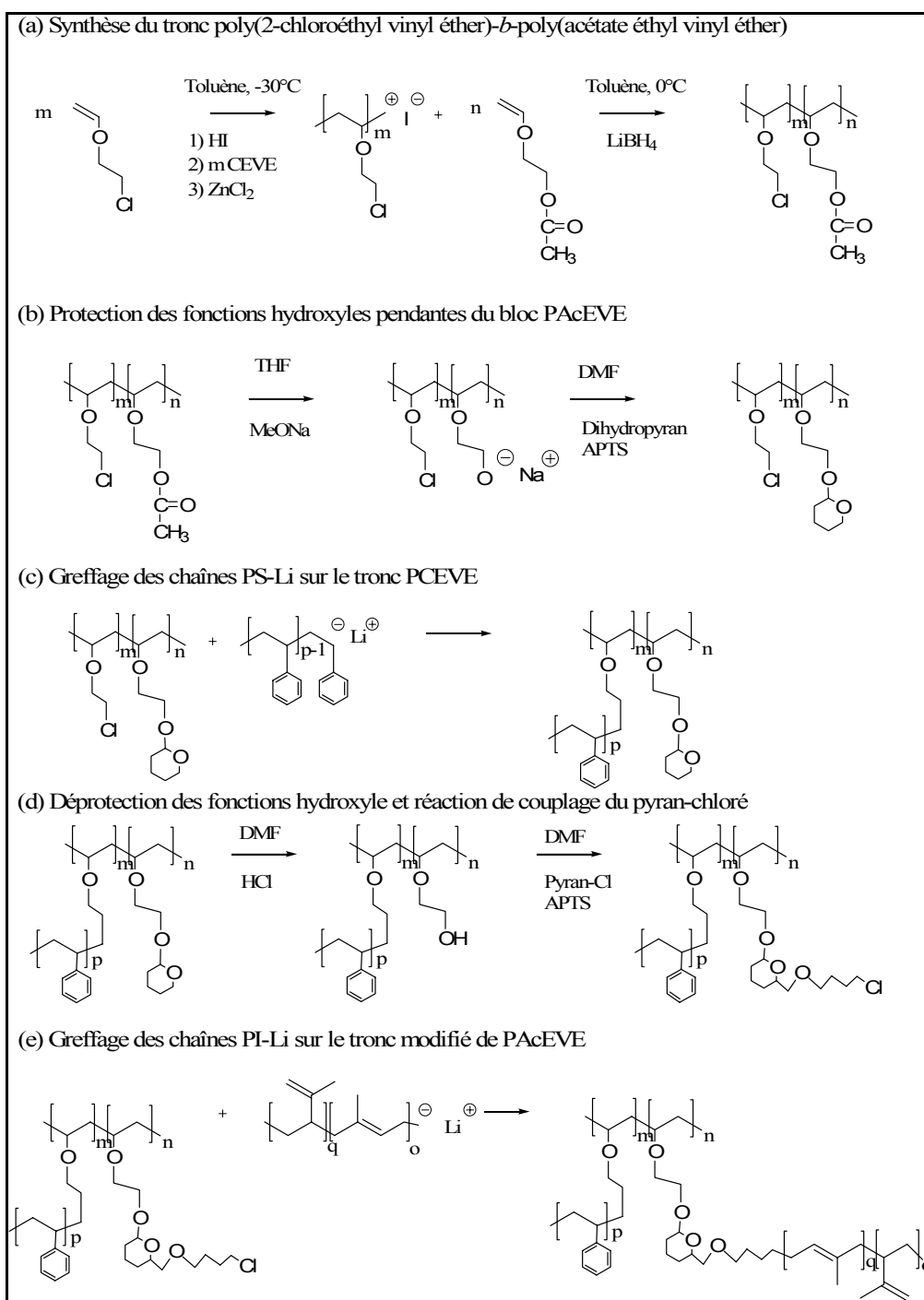


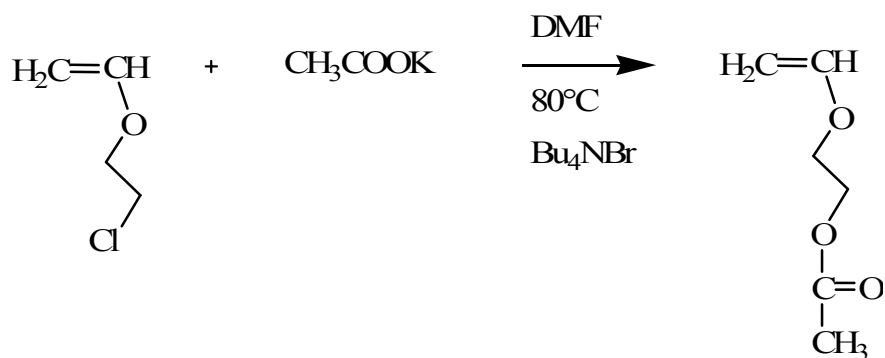
Schéma 30 : Différentes étapes de synthèse des copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne ».



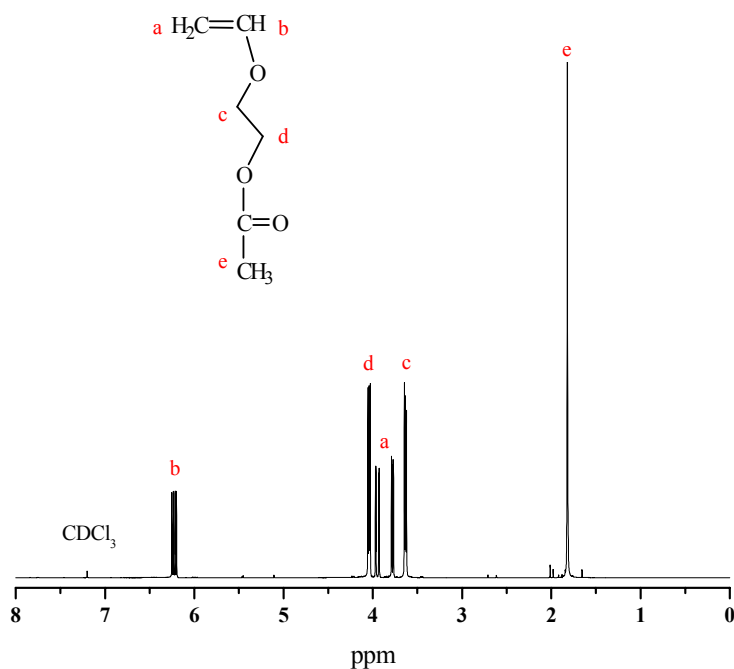
III-1-B-1. Préparation du squelette poly(2-chloroéthyl vinyl éther)-*b*-poly(acétate éthyl vinyl éther), PCEVE-*b*-PAcEVE

*III-1-B-1-a. Elaboration du monomère AcEVE*

Pour synthétiser le copolymère dibloc il a fallu tout d'abord synthétiser un des monomères : l'acétate d'éthyl vinyl éther, **AcEVE**. Ce dernier est obtenu en faisant réagir l'acétate de potassium sur le chloroéthyl vinyl éther dans le DMF, en présence de bromure de tétrabutyl d'ammonium à 80°C pendant une nuit (**Schéma 31**). Le produit est purifié par une série de lavage à l'eau distillée, puis distillé et caractérisé par RMN <sup>1</sup>H (**Figure 28**).



**Schéma 31 : Synthèse de l'acétate d'éthyl vinyl éther, AcEVE .**



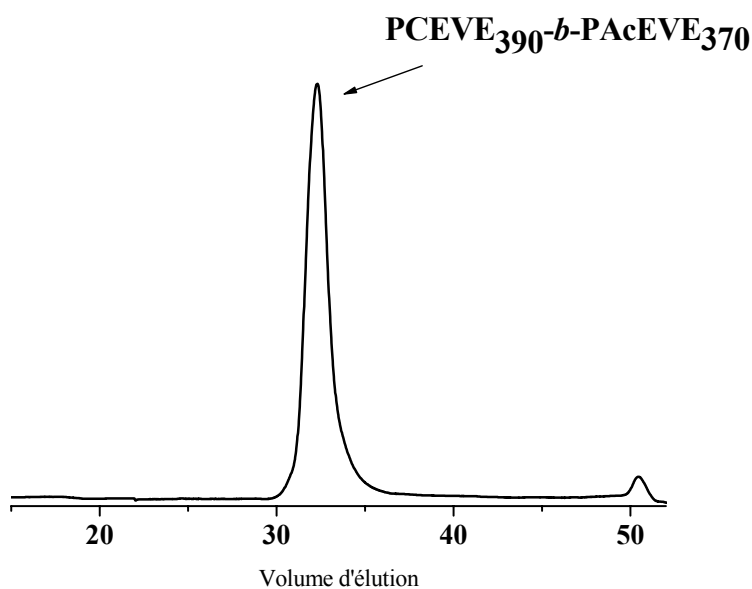
**Figure 28 : RMN <sup>1</sup>H de l'acétate d'éthyl vinyl éther, AcEVE, après purification.**

### *III-1-B-1-b. Préparation du copolymère dibloc PCEVE-*b*-PAcEVE*

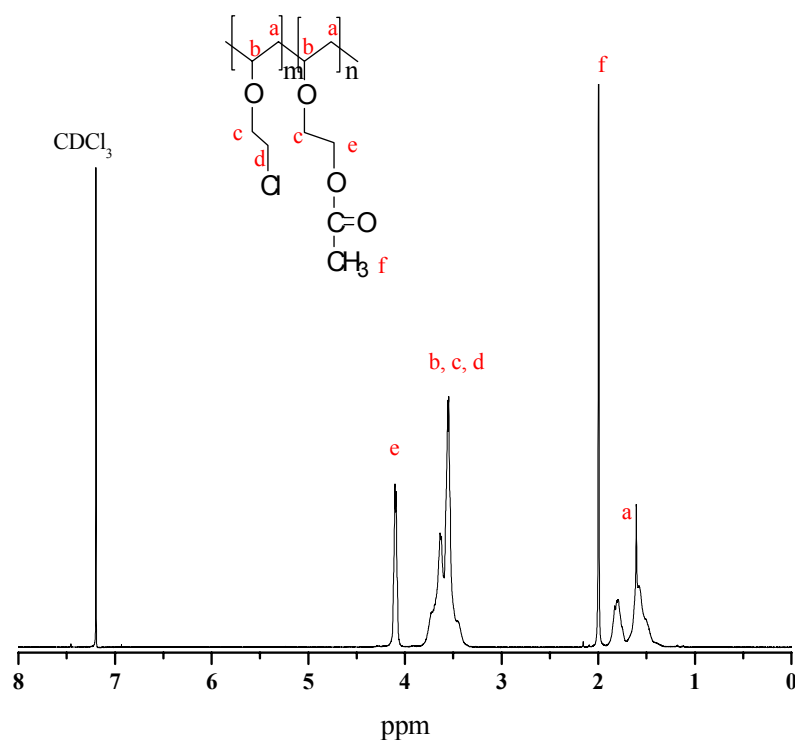
Le copolymère dibloc PCEVE-*b*-PAcEVE utilisé en tant que futur squelette du copolymère en peigne à structure dibloc est synthétisé par copolymérisation cationique « vivante » par ajout successif du monomère CEVE et du monomère AcEVE.<sup>151, 152</sup> L'amorçage de la polymérisation est réalisé par action du couple iodure d'hydrogène HI/ZnCl<sub>2</sub> sur le monomère **(Schéma 30a)**.

Dans un premier temps, l'ajout de l'iodure d'hydrogène sur le CEVE conduit à la formation d'un adduit par addition sur la double liaison du monomère. L'espèce active assurant la polymérisation de l'éther vinylique est ensuite générée par introduction de ZnCl<sub>2</sub>, acide de Lewis qui agit comme catalyseur en se complexant sur l'espèce α-iodo éther. Ceci a pour effet de modifier son caractère covalent en espèce partiellement ionisée, permettant ainsi l'addition du CEVE. Après polymérisation complète du CEVE et prélèvement d'un échantillon, le monomère AcEVE est ajouté au milieu réactionnel et de la même façon, s'additionne à l'extrémité de la chaîne PCEVE conduisant à la formation d'un copolymère dibloc **(PCEVE-*b*-PAcEVE)**.

En fin de polymérisation, les centres actifs  $\alpha$ -iodo éther sont désactivés par addition de borohydrure de lithium,  $\text{LiBH}_4$ .<sup>147</sup> Le polymère est ensuite lavé, puis précipité dans le méthanol et séché. Le copolymère dibloc ainsi obtenu est alors caractérisé par CES et RMN  $^1\text{H}$  (**Figures 29 et 30**). Les masses molaires du bloc PCEVE ont été déterminées à partir d'un prélèvement, en se basant sur la CES en tenant compte du facteur de correction par rapport à l'étalonnage PS ( $\overline{DP}_n \text{PCEVE} = 0,87 \times \overline{DP}_n \text{PS}$ ). Les masses molaires du second bloc, PAcEVE, ont été déterminées ensuite par RMN  $^1\text{H}$  en calculant les rapports d'intégration des protons correspondant aux motifs CEVE et AcEVE.



**Figure 29 : Chromatogramme CES (détection IR) d'un copolymère dibloc PCEVE<sub>390</sub>-b-PAcEVE<sub>370</sub> ( $I_p=1,11$ ) après purification.**



**Figure 30 : RMN  $^1\text{H}$  400 MHz d'un copolymère dibloc PCEVE-*b*-PAcEVE réalisée dans le chloroforme D.**

Le chromatogramme CES présenté **Figure 29** montre l'obtention d'un copolymère PCEVE-*b*-PAcEVE présentant une distribution des masses molaires très étroite ( $I_p=1,11$ ). Les caractéristiques du PCEVE-*b*-PAcEVE utilisé dans cette étude sont rassemblées dans le **Tableau 4**.

### III-1-B-2. Synthèse du (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE

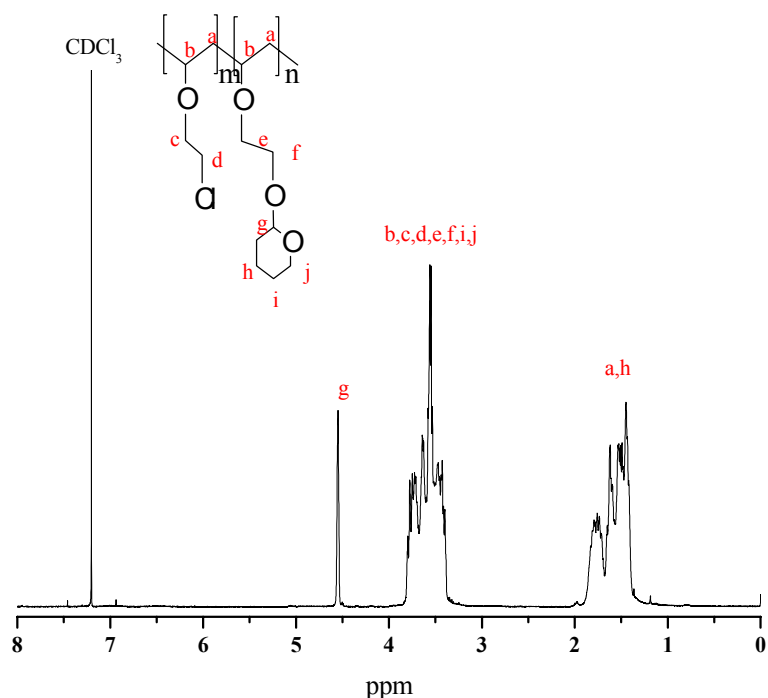
#### *III-1-B-2-a. Hydrolyse des groupes acétate du bloc PAcEVE*

Pour réaliser la réaction de greffage du polystyryl-lithium sur les fonctions chloroéther du PCEVE, il est nécessaire d'hydrolyser le bloc AcEVE et de protéger les fonctions hydroxyle afin d'éviter la désactivation des centres actifs du PS-Li.

Le copolymère dibloc PCEVE-*b*-PAcEVE est dissous dans le THF. On génère des fonctions alcoolate sur le tronc PAcEVE par action du méthanolate de sodium, qui conduit au clivage

du groupe acétate. On neutralise ensuite la solution par ajout d'acide chlorhydrique dilué afin d'obtenir des fonctions hydroxyle et la formation d'un bloc polyhydroxy éther, **POHEVE**. Le copolymère dibloc est ensuite purifié par une série de précipitations dans l'éther.

Les fonctions hydroxyle sont ensuite transformées en acétal par ajout de dihydro-3,4-pyran dans une solution acide de DMF (**Schéma 30b**). Le copolymère dibloc, **PCEVE-*b*-PpyranEVE**, est ensuite purifié par précipitation dans le méthanol. L'indice de polymolécularité des copolymères reste toujours très étroit, ce qui permet de conclure que les modifications chimiques se sont effectuées sans réactions secondaires. Le copolymère formé a été caractérisé par RMN du proton (**Figure 31**).



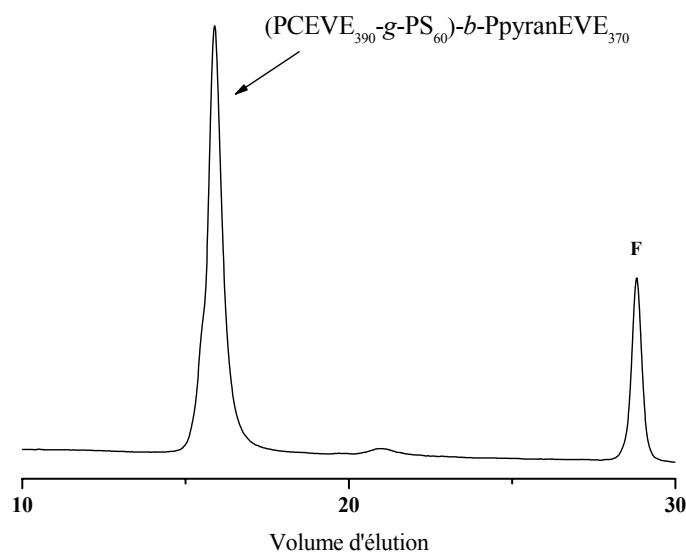
**Figure 31** : RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère dibloc **PCEVE-*b*-PpyranEVE** dans le chloroforme D, après protection des fonctions hydroxyle par le pyrane.

### *III-1-B-2-b. Greffage des chaînes PS-Li sur le bloc PCEVE*

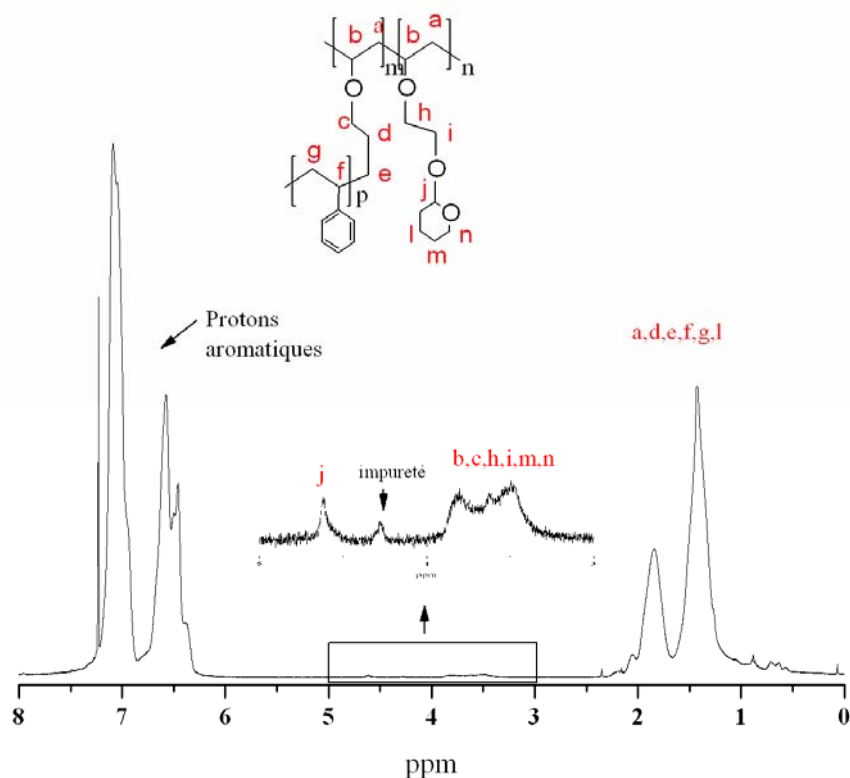
Une solution de polystyryl-lithium est ajoutée à la solution de copolymères pour réaliser le greffage "sur" le bloc PCEVE par réaction entre l'extrémité carbanionique polystyryl et les chlores des fonctions chloroéthyl éther du PCEVE (**schéma 30c**). Le greffage est réalisé

suivant le mode opératoire précédemment décrit (cf. II-B-1). Afin de réaliser une substitution quasi complète des fonctions chlorure du squelette PCEVE par les chaînes polystyryl-lithium, ces dernières sont introduites en léger excès (1,2 équivalent). Il en résulte la formation de polymères en peigne de polystyrène prolongés par le bloc PpyranEVE, à savoir (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE.

Le polymère en peigne est ensuite purifié en éliminant les chaînes PS n'ayant pas réagi sur le tronc PCEVE. Cette purification est réalisée par précipitation sélective dans un mélange cyclohexane/heptane, puis le copolymère en peigne est caractérisé par CES, RMN  $^1\text{H}$  (**Figures 32 et 33**) et diffusion de la lumière. La **Figure 32** présente le chromatogramme CES du peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE après élimination du PS non greffé. Le déplacement du signal CES après réaction du polystyryl-lithium sur le tronc PCEVE-*b*-PpyranEVE confirme la formation d'un copolymère greffé. Les caractéristiques des principaux peignes PCEVE greffés PS synthétisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le **Tableau 4**.



**Figure 32 : Chromatogramme CES (détection IR) du copolymère en peigne (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub> ( $I_p=1,20$ ) après purification.**



**Figure 33 : RMN <sup>1</sup>H du copolymère en peigne (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub> (*I<sub>p</sub>*=1,20) après purification.**

Les faibles indices de polymolécularité observés en CES pour les peignes à greffon PS (*I<sub>p</sub>*<1,3) corroborent l'obtention d'objets de dimensions homogènes et l'absence de réactions secondaires lors des différentes étapes de synthèse, en accord avec l'utilisation de processus de polymérisation anionique « vivant ».

En prenant comme hypothèse le greffage quantitatif des chaînes polystyryl-lithium sur les chaînes PCEVE-*b*-PpyranEVE, la connaissance des masses molaires des blocs élémentaires (PS, PCEVE et PpyranEVE) permet d'évaluer la masse molaire théorique de chaque copolymère en peigne à partir de la relation suivante :  $\overline{M}_n^{\text{th}} = \overline{M}_n^{\text{PCEVE-}b\text{-PpyranEVE}} + (\overline{M}_n^{\text{PS}} \times \overline{DP}_n^{\text{PCEVE}})$ . Sur la base de cette valeur de référence ( $\overline{M}_n^{\text{th}} 100\%$ ) et de la masse molaire expérimentalement mesurée, on peut alors déterminer le taux de greffage du peigne PS. Ces valeurs sont indiquées dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4 : Caractéristiques dimensionnelles de copolymères PCEVE-*b*-PACeVE (0, 0'), de copolymères en peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE (1, 1') et de « peigne-*b*-peigne » (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI) (2, 2').**

n°	$\overline{DP}_n$ (PCEVE-PS)- <i>b</i> - (PCpyranEVE-PI)	$\overline{M}_{w,th}^a$ (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{M}_w$ (LS) <sup>b</sup> (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Taux de greffage, % <sup>c</sup>		$\Phi_{v, PS/PI}^d$
					PS	PI	
0	(390-0)-(370-0)	0,15	-	1,11	-	-	0/0
0'	(300-0)-(474-0)	0,17	-	1,27	-	-	0/0
1	(390-60)-(370-0)	2,59	2,22	1,20	85	-	100/0
1'	(300-58)-(474-0)	1,98	1,49	1,31	75	-	100/0
2	(390-60)-(370-60)	4,10	3,17	1,21	85	77	58/42
2'	(300-58)-(474-62)	3,98	3,50	1,45	75	88	52/48

<sup>a)</sup> en supposant que chaque motif du PCEVE est greffé par une chaîne de PS et que chaque motif du PACeVE est greffé par une chaîne de PI,  $\overline{M}_{w,th} = \overline{M}_{w,PCEVE-b-PACeVE} + \overline{DP}_n_{PCEVE} \times \overline{M}_{w,PS} + \overline{DP}_n_{PACeVE} \times \overline{M}_{w,PI}$  <sup>b)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans le THF à 25°C : dn/dc=0.181 ml/g pour (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE et dn/dc=0.150, 0.146 ml/g respectivement pour le (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI) (2) et (2'). <sup>c)</sup> taux de greffage basé sur la masse molaire déterminée par SLS. <sup>e)</sup>  $\Phi_{v, PS/PI}$  : fraction volumique de PS et de PI ; le volume du PCEVE-*b*-PACeVE (<1%) est négligé.

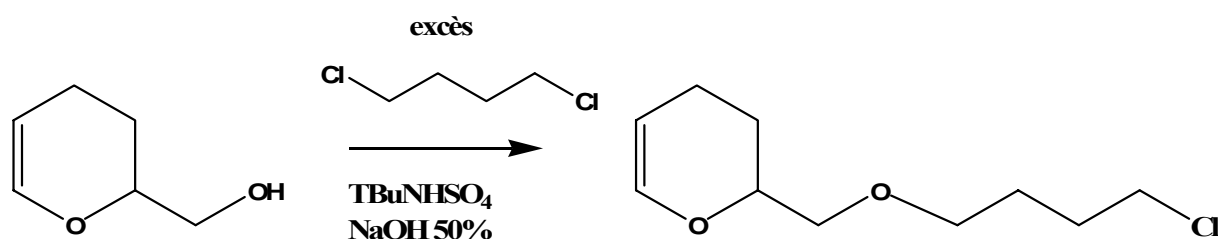
### III-1-B-3. Synthèse de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI)

#### III-1-B-3-a. Préparation du 3-4-dihydro-2H-pyrane-2-(4 chlorobutyl méthyl éther)

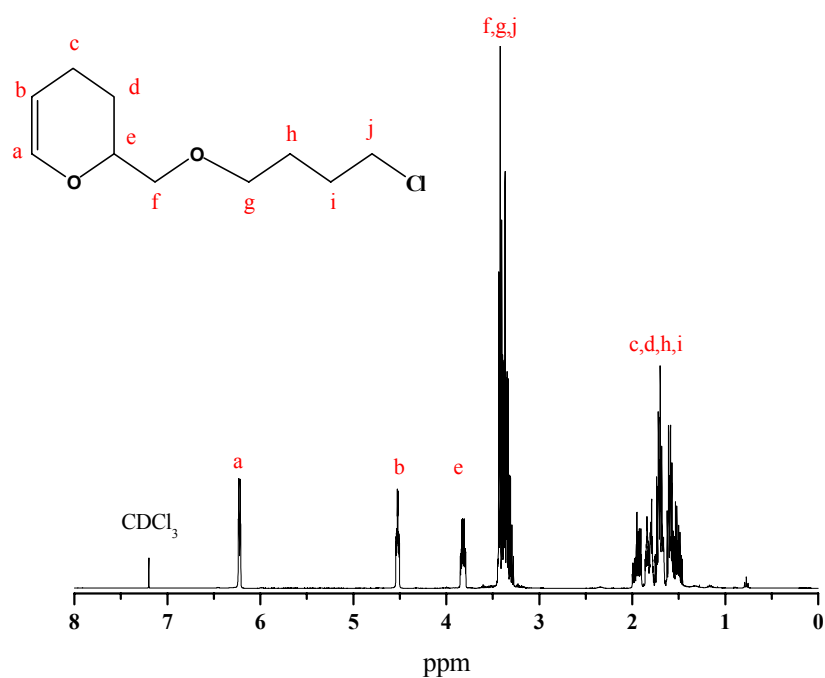
Dans le but de greffer les chaînes polyisoprényl-lithium sur le bloc PCpyranEVE, les fonctions hydroxyle pendantes distribuées le long du squelette doivent être modifiées chimiquement en fonctions réactives. Dans cette objectif une nouvelle molécule, le 3-4-dihydro-2H-pyrane-2-(4 chlorobutyl méthyl éther) a été préparé afin d'être substituée aux fonctions hydroxyle régénérant ainsi des fonctions chlore pendantes.



Cette dernière molécule chloropyrane est synthétisée en faisant réagir le 3-4-dihydro-2H-pyrane-(2-hydroxyméthyl) sur le 1,4-dichlorobutane, en présence de soude et de bromure de tétrabutyl ammonium sous agitation pendant 12h (**Schéma 32**). Le produit obtenu est purifié par une série de lavage à l'eau basique pour éviter les risques d'acidité de la solution qui serait susceptible d'entraîner sa dégradation ou sa polymérisation. Cette étape de purification est suivie par une distillation classique et le produit est finalement caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  (**Figure 34**).



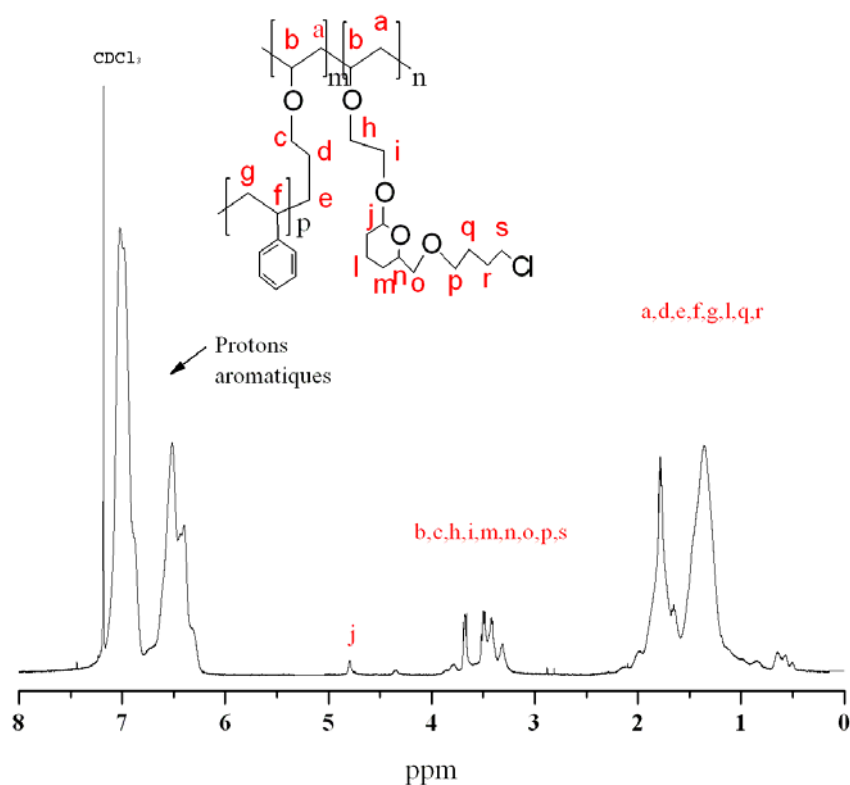
**Schéma 32 : Synthèse du 2-chlorobutane méthyl éther-3-4-dihydro-2H-pyrane.**



**Figure 34 : RMN  $^1\text{H}$  du 2-chlorobutane méthyl éther-3-4-dihydro-2H-pyrane.**

### III-1-B-3-a. Fonctionnalisation des fonctions hydroxyle en groupement chloropyrane

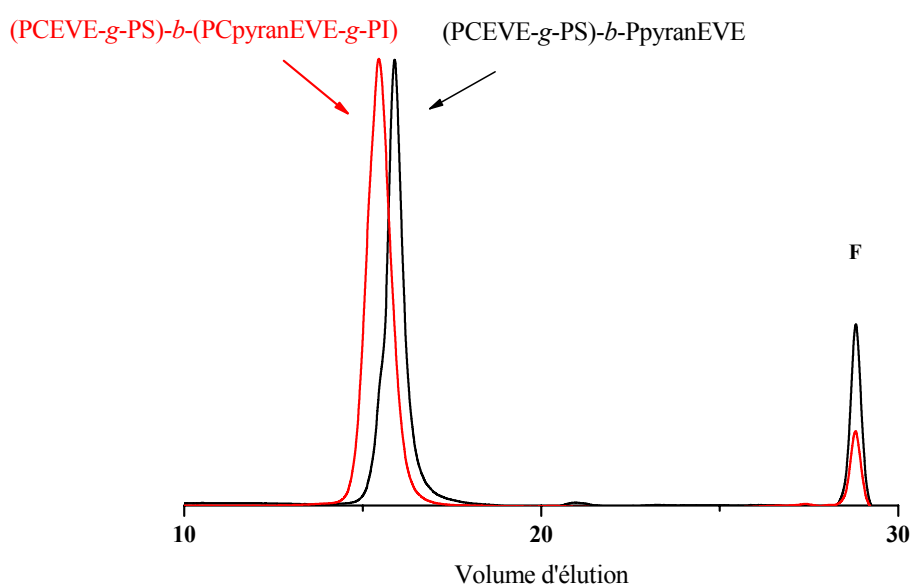
La fonctionnalisation par des groupements chloropyrane du bloc PpyranEVE nécessite dans un premier temps la déprotection des fonctions hydroxyle pendants distribués sur le squelette. Ces dernières sont ensuite transformées en fonctions réactives par ajout du 3-4-dihydro-2H-pyrane-2-(4 chlorobutyl méthyl éther) en présence d'acide paratoluène sulfonique, APTS, dans une solution de DMF anhydre (**Schéma 30d**). Le produit est ensuite purifié et caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  (**Figure 35**). Il est difficile dans le cas de ce polymère de déterminer avec précision le rendement de ces différentes étapes en raison d'un grand nombre de chaînes PS qui « masquent », sur les spectres RMN, les fonctions réactives de la chaîne PCpyranEVE. Cependant, comme nous le verrons par la suite, le taux de greffage important des chaînes linéaires polyisoprène laisse à penser que le rendement est élevé.



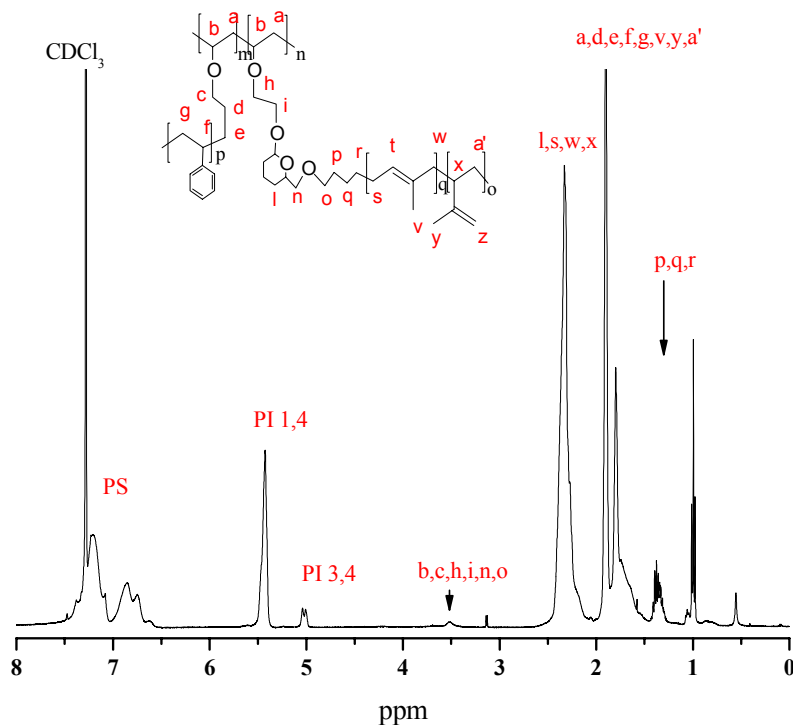
**Figure 35 : RMN  $^1\text{H}$  du copolymère en peigne (PCEVE<sub>300-g</sub>-PS<sub>58</sub>)-b-PCpyranEVE<sub>474</sub> ( $I_p=1,31$ ) après fonctionnalisation par le chloropyrane.**

### III-1-B-3-b. Greffage des chaînes PI-Li sur le bloc PCpyranEVE

Une solution de polyisoprényl-lithium est utilisée pour réaliser le greffage “sur” les unités chlorobutyl du PCpyranEVE (**Schéma 30e**) des branches PI. Ce dernier est réalisé par ajout lent de la solution de PI-Li sur le copolymère (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PCpyranEVE solubilisé dans le THF anhydre. Afin de réaliser une substitution importante des fonctions chlorure du squelette PCpyranEVE par des chaînes polyisoprényl introduites en léger excès (1,2 équivalent) afin d’obtenir un copolymère en peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI). Le copolymère en peigne obtenu est ensuite purifié en éliminant les chaînes PI n’ayant pas réagi sur le tronc PCpyranEVE par précipitation sélective du polymère dans un mélange diéthyl éther/2-butanol. Le copolymère en peigne récupéré est ensuite caractérisé par CES, RMN <sup>1</sup>H (**Figures 36 et 37**) et diffusion de la lumière. Les indices de polymolécularité observés en CES pour les peignes sont légèrement plus large que pour les structures précédentes ( $I_p < 1,45$ ). Sur la **Figure 36** sont présentés les chromatogrammes CES du peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE et du copolymère (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI). Le déplacement du signal CES après greffage du polyisoprène sur le tronc greffés par des chaînes polystyrène, (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PCpyranEVE, confirme l’ancrage du polyisoprène. Les caractéristiques des principaux « peigne-*b*-peigne » synthétisés selon cette voie sont rassemblées dans le **Tableau 4**.



**Figure 36 : Chromatogramme CES (détection IR) de copolymères en peigne, (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-PCpyranEVE<sub>370</sub> ( $I_p=1,20$ ) et (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>370</sub>-*g*-PI<sub>60</sub>) ( $I_p=1,21$ ) après purification.**



**Figure 37 : RMN <sup>1</sup>H d'un copolymère dibloc (PCEVE<sub>300-g</sub>-PS<sub>58</sub>)-b-(PCpyranEVE<sub>474-g</sub>-PI<sub>62</sub>) dans le chloroforme D.**

III-1-B-4. Difficultés rencontrés lors de la synthèse de copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne »

La préparation de copolymères en peigne dont la structure est constituée par deux domaines distincts de PS et PI a été une tâche délicate, longue et complexe.

La première difficulté a été de préparer un monomère adapté, l'AcEVE, autorisant une copolymérisation efficace avec le second monomère, le CEVE. Ce monomère devait également être pourvu d'un groupement facilement fonctionnalisable afin de pouvoir greffer par la suite les chaînes polyisoprène.

La deuxième contrainte a été de travailler avec un copolymère amphiphile. En effet, les processus de fonctionnalisation, de purification et de récupération du polymère sont complexes en raison de la formation de micelles ou d'agrégats dans les solvants organiques.

A ce stade, la fonctionnalisation du bloc POHEVE par le chloropyrane, et le greffage des chaînes PI sur ces fonctions ont été des étapes particulièrement délicates. La première raison est liée à l'encombrement stérique en raison de la présence des branches PS qui rendent

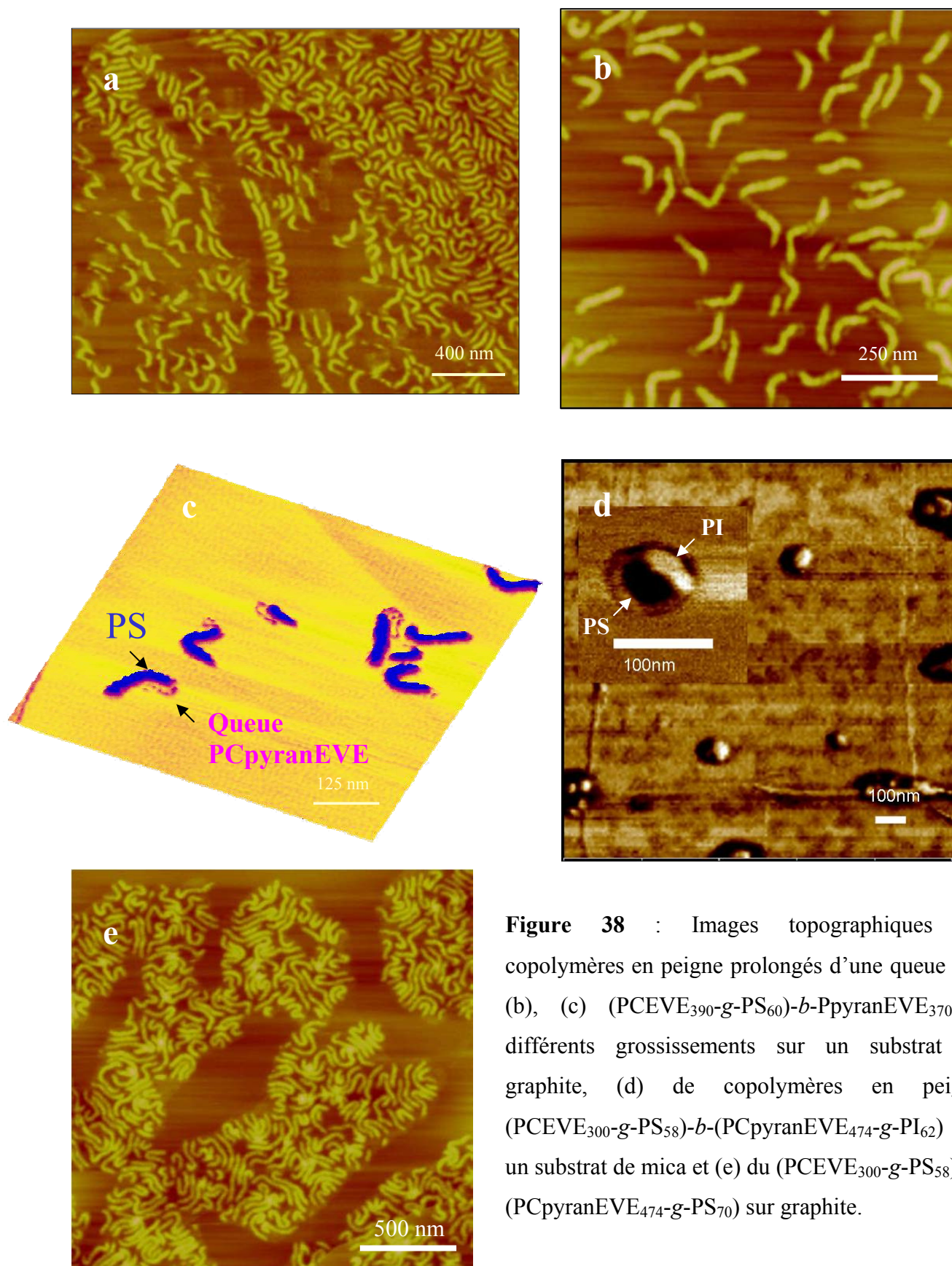
l'approche des chaînes PI-Li difficile. La seconde est propre à la nature de la macromolécule qui lors de la déprotection du bloc PAcEVE se compose par un bloc hydrophobe PS et d'une chaîne hydrophile POHEVE. Ceci conduit à ce que la queue hydrophile de la macromolécule se replie sur elle-même en solvant organique, et est alors « masquée » rendant impossible la modification de groupements hydroxyle.

Le contournement de ces difficultés a été possible en modifiant de multiples paramètres réactionnels tels que la température, l'utilisation de solvant et de cosolvant, le choix des groupements réactifs, la taille des greffons PS et de la queue hydrophile, etc., et de trouver ainsi les conditions adéquates à l'obtention de ces objets.

### **III-1-C. Caractérisation de copolymères en peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI) par AFM**

Les différents copolymères de type « peigne-*b*-peigne » présentés **Tableau 4** ont été également caractérisés par AFM. Pour cela, des solutions très diluées de polymère dans le dichlorométhane ( $c=0,2$  g/L) ont été préparées et déposées par spin-coating sur un support hydrophobe de graphite HOPG.

La **Figure 38** présente cinq clichés AFM obtenus pour les copolymères en peigne de type « peigne-*b*-queue », ayant des blocs polystyrène et une queue d'acétate éthyl vinyl éther, et les copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne ». De nouveau, nous pouvons observer des objets de taille homogène. La morphologie adoptée par ces objets est de type cylindrique. Il est intéressant de noter que l'on peut discerner avec précision non seulement le copolymère en peigne, mais également sa queue PCpyranEVE. Cependant, il est regrettable de ne pas avoir obtenu des images de cette qualité montrant des copolymères en peigne ayant des blocs polystyrène et des blocs polyisoprène sur un substrat graphite. Plusieurs tentatives pour imager ce type de structure sur une surface de graphite ont échoué. Il semble que les chaînes polyisoprène soient trop étalées sur la surface pour être perçues par la pointe du microscope. Par contre, il est possible d'identifier ces objets sur un substrat de mica (**Figure 38d**). Un repliement de la macromolécule est perceptible en raison du dépôt sur une surface hydrophile. La macromolécule tend à minimiser la surface de contact avec le milieu environnant. Cette image montre clairement la séparation des domaines entre branches polystyrène (zone claire) et branches polyisoprène (zone sombre).



**Figure 38** : Images topographiques de copolymères en peigne prolongés d'une queue (a), (b), (c)  $(PCEVE_{390}\text{-}g\text{-}PS_{60})\text{-}b\text{-}PpyranEVE_{370}$  à différents grossissements sur un substrat de graphite, (d) de copolymères en peigne  $(PCEVE_{300}\text{-}g\text{-}PS_{58})\text{-}b\text{-}(PCpyranEVE_{474}\text{-}g\text{-}PI_{62})$  sur un substrat de mica et (e) du  $(PCEVE_{300}\text{-}g\text{-}PS_{58})\text{-}b\text{-}(PCpyranEVE_{474}\text{-}g\text{-}PS_{70})$  sur graphite.

La **Figure 38e** correspond à un copolymère en peigne de type « peigne-*b*-peigne » ayant des chaînes polystyrène sur les deux blocs composant le tronc, PCEVE-*b*-PCpyranEVE. La taille de la macromolécule est deux fois plus longue que le peigne (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub>. Ceci confirme la greffe des chaînes PS sur le bloc PCpyranEVE et permet de valider la méthode.

Les dimensions des macromolécules ont été évaluées à partir des clichés AFM par des mesures statistiques. Celles-ci donnent pour dimension moyenne  $L_{(\text{PCEVE-g-PS})-b\text{-PpyranEVE}}=114$  nm (sans la queue),  $L_{\text{branches PS}}=24$  nm et  $e=1,5$  nm pour le (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub>. La longueur de contour du PCEVE est à peu près le double de celle mesurée pour les autres copolymères en peigne PCEVE<sub>230</sub>. Cette valeur semble raisonnable puisque le degré de polymérisation du squelette est deux fois plus important. Dans le cas du (PCEVE<sub>300</sub>-*g*-PS<sub>58</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>474</sub>-*g*-PS<sub>70</sub>), la longueur moyenne mesurée est égale à  $L_{(\text{PCEVE-g-PS})-b\text{-(PCpyranEVE-g-PS)}}=214$  nm.

Les conclusions concernant la conformation du squelette et des branches restent identiques aux résultats rapportés par les structures précédentes, à savoir : le tronc adopte une conformation étendue tandis que les branches sont partiellement repliées et présentent une conformation gaussienne. La faible épaisseur observée pour la macromolécule déposée sur graphite s'explique par la bonne affinité des polymères utilisés avec la surface hydrophobe du substrat.

## III-2. Copolymères de type « peigne-*b*-peigne » à base de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène)

### III-2-A. Introduction

Un second type de copolymère en **peigne à architecture « peigne-*b*-peigne »** a été synthétisé. Leur structure est constituée par l'association de deux domaines distincts, l'un de polystyrène **PS** et l'autre de poly(oxyde d'éthylène), **PEO**. La stratégie retenue repose sur une succession d'étapes élémentaires mettant en jeu les processus de greffage « convergent » et « divergent ». La première étape consiste en la synthèse d'un squelette dibloc **PCEVE-*b*-PACeVE**. Le greffage de chaînes polystyryl-lithium sur les groupes chloroéthyl du premier bloc est ensuite réalisé. Cette étape est suivie par l'hydrolyse des groupes acétate du second bloc **PACeVE**. La deuxième phase consiste à faire croître des chaînes poly(oxyde d'éthylène) à partir des groupes hydroxyle du second bloc afin d'obtenir un copolymère « peigne-*b*-peigne ». Le **Schéma 33** illustre la stratégie utilisée pour l'obtention de ces nano-objets.

a. **ETAPE 1 : Greffage de chaînes PS sur un tronc PCEVE-*b*-PpyranEVE**

b. **ETAPE 2 : Croissance de chaînes PEO à partir des fonctions hydroxyle**

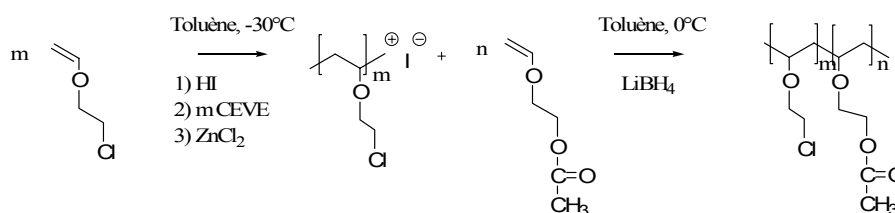
**Schéma 33 : synthèse de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO).**



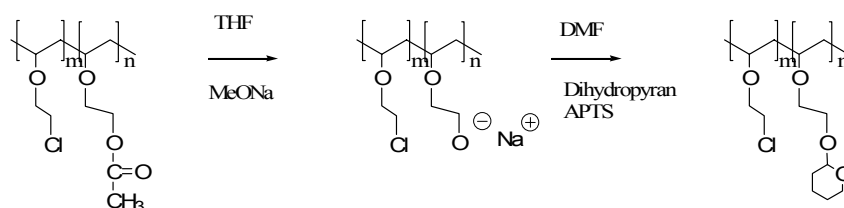
### III-2-B. Synthèse et caractérisation de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO)

Le schéma 34 rassemble les principales étapes de la synthèse de copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » constitués par l'association de deux peignes à branches PS et PEO. Chacune de ces étapes élémentaires et la caractérisation des structures polymères correspondantes sont ensuite détaillées.

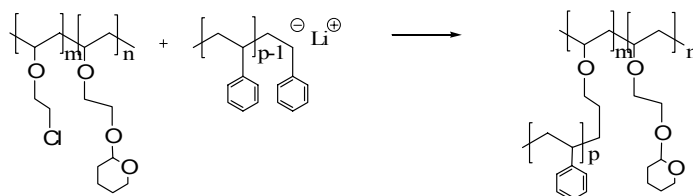
(a) Synthèse du tronc poly(2-chloroéthyl vinyl éther)-*b*-poly(acétate éthyl vinyl éther)



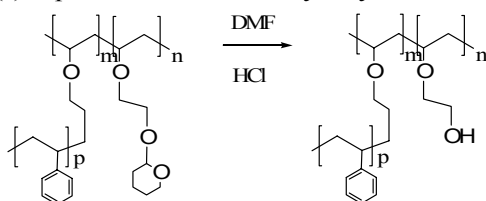
(b) Hydrolyse du bloc PAcEVE et protection des fonctions hydroxyle par le dihydropyran



(c) Greffage des chaînes PS-Li sur le tronc PCEVE



(d) Déprotection des fonctions hydroxyle



(e) Croissance des chaînes PEO à partir des fonctions hydroxyle

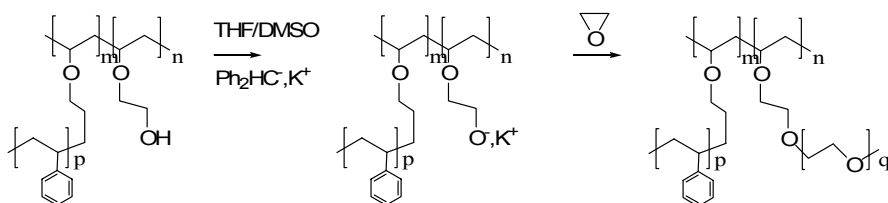
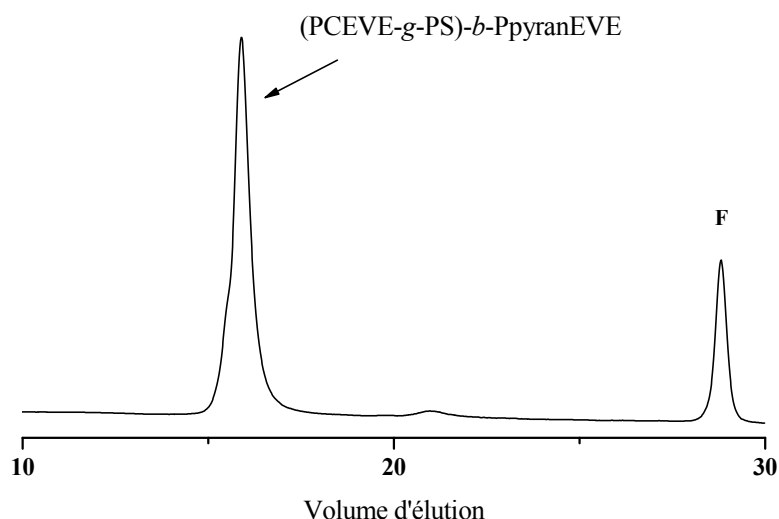


Schéma 34 : Différentes étapes de synthèse de copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne ».

### III-2-B-1. Synthèse du (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE

Après avoir synthétisé un copolymère dibloc PCEVE-*b*-PACeEVE (cf. III-1-B-1-b, Schéma 34a), les groupes acétate du bloc PACeEVE sont hydrolysés en milieu basique, puis les fonctions hydroxyle sont protégés par l'introduction de dihydro-3,4pyrane (cf. III-1-B-2-a, schéma 34b). Une solution de polystyryl-lithium est ensuite préparée et ajoutée à la solution de copolymère PCEVE-*b*-PpyranEVE pour réaliser le greffage "sur" les chaînes PCEVE de branches PS par couplage entre l'extrémité carbanionique polystyryl et la fonction chloroéther du PCEVE (schéma 34c). Le greffage est réalisé suivant le mode opératoire précédemment décrit. Il en résulte la formation d'un copolymère en peigne polystyrène prolongé d'une queue constituée par le bloc PpyranEVE, à savoir (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE.

Le copolymère en peigne est ensuite purifié en éliminant les chaînes PS n'ayant pas réagi sur le tronc PCEVE. Cette purification est réalisée par précipitation sélective dans un mélange cyclohexane/heptane, puis le copolymère en peigne est caractérisé par CES, RMN  $^1\text{H}$  (Figures 39 et 33) et diffusion de la lumière. La Figure 39 présente le chromatogramme CES du peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE après élimination du PS non greffé. Les caractéristiques des principaux peignes PCEVE greffés PS synthétisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le Tableau 5.



**Figure 39 : Chromatogramme CES (détection IR) d'un copolymère en peigne (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>71</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub> ( $I_p=1,20$ ) après purification.**

**Tableau 5 : Caractéristiques dimensionnelles de copolymères PCEVE-*b*-PACeVE (0, 0'), de copolymères en peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE (1, 1') et de « peigne-*b*-peigne » (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO) (2, 2').**

n°	$\overline{DP}_n$ (PCEVE-PS)- <i>b</i> - (POHEVE-PEO)	$\overline{M}_{w,th}$ <sup>a</sup> (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{M}_w$ (LS) <sup>b</sup> (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Taux de greffage, % <sup>c</sup>		$\Phi_v$ PS/PEO <sup>d</sup>
					PS	PEO	
0	(230-0)-(80-0)	0,03	-	1,08	-	-	0/0
0'	(390-0)-(370-0)	0,15	-	1,11	-	-	0/0
1	(230-79)-(80-0)	1,92	1,69	1,17	88	-	100/0
1'	(390-71)-(370-0)	2,96	2,52	1,20	85	-	100/0
2	(230-79)-(80-60)	2,14	2,04	1,22	88	100	90/10
2'	(390-71)-(370-136)	5,17	3,57	1,26	85	100	56/44

<sup>a)</sup> en supposant que chaque motif du PCEVE est greffé par une chaîne de PS et que chaque motif du POHEVE est greffé par une chaîne de PEO,  $\overline{M}_{w,th} = \overline{M}_{w,PCEVE-b-PACeVE} + \overline{DP}_n$  PCEVE  $\times \overline{M}_{w,PS} + \overline{DP}_n$  POHEVE  $\times \overline{M}_{w,PEO}$  <sup>b)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans le THF à 25°C : dn/dc=0.181 ml/g pour (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE et dn/dc=0.171, 0.132 ml/g respectivement pour (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO) (2) et (2'). <sup>c)</sup> taux de greffage basé sur la masse molaire déterminée par SLS. <sup>d)</sup>  $\Phi_v$  PS/PEO : fraction volumique de PS et de PEO ; le volume du PCEVE-*b*-POHEVE (<1%) est négligé.

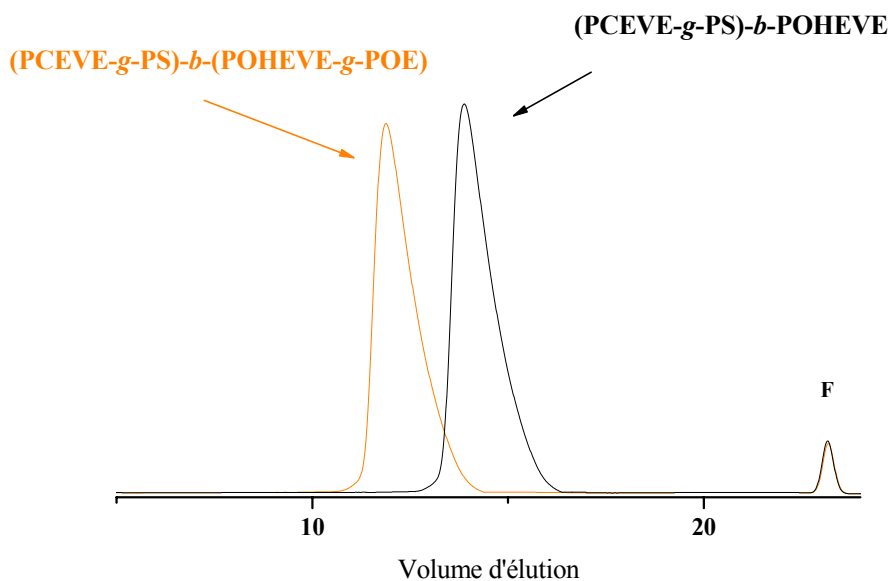
### III-2-B-2. Synthèse de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO)

Lors de la synthèse du copolymère en peigne de type « peigne-*b*-peigne », l'introduction de greffons d'oxyde d'éthylène met en jeu plusieurs étapes. Dans un premier temps, la déprotection des fonctions hydroxyle pendantes distribuées sur le bloc PpyranEVE du peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE est réalisée. Ensuite, après purification par précipitation, le polymère (PCEVE-*g*-PS)-*b*-POHEVE est dissous dans un mélange de solvant THF/DMSO anhydre. La déprotonation des fonctions hydroxyle est alors réalisée par l'ajout d'une solution de diphenyl méthyl potassium, DPMK, de concentration connue qui transforme les hydroxyles en fonctions alcoolate à partir desquels est réalisé la polymérisation de l'oxyde

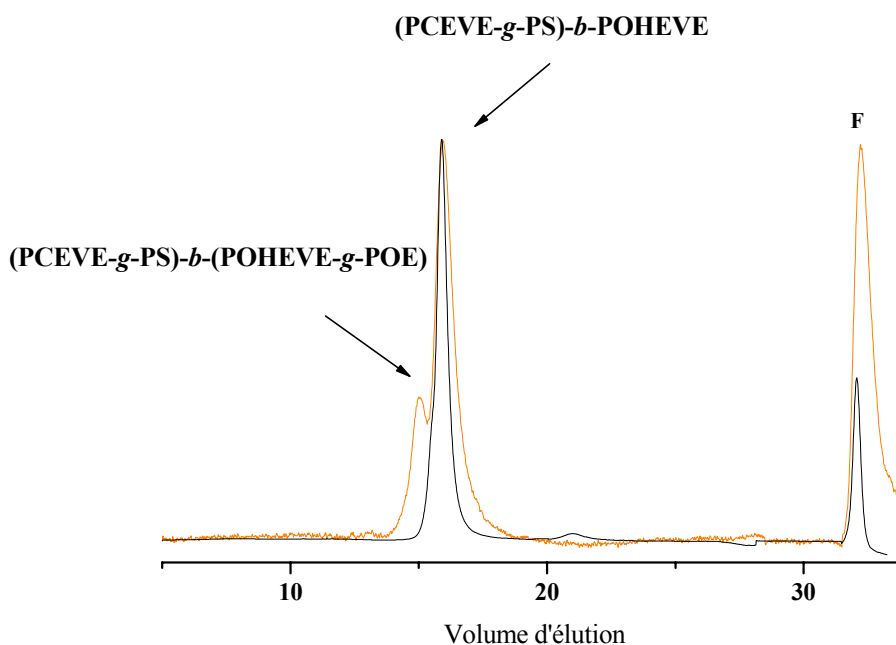
d'éthylène. En raison de la propension des alcoolates à s'agréger, il est difficile d'assurer une déprotonation totale des fonctions hydroxyle présentes sur le squelette. Cependant, même si tous les alcools ne sont pas déprotonés, l'existence de réactions d'échange entre les fonctions hydroxyle et les alcoolates permet d'assurer un amorçage quantitatif. Dans la mesure où l'échange est rapide par rapport à la vitesse de polymérisation, aucun impact sur la distribution des masses molaires n'est a priori décelable. L'utilisation d'un mélange de solvant THF/DMSO favorise la solubilisation des macromolécules et réduit les phénomènes d'agrégation. Après ajout de l'oxyde d'éthylène dans le milieu réactionnel, des greffons de poly(oxyde d'éthylène) croissent à partir des fonctions hydroxyle du second bloc. Ceci conduit à la formation de copolymères en peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO).

Le copolymère en peigne est ensuite purifié en éliminant les chaînes PEO formées pendant la synthèse du peigne et résultant d'un amorçage lié à l'utilisation d'un excès de DPMK. Cette purification est réalisée par précipitation sélective dans l'eau, puis le copolymère en peigne est caractérisé par CES, RMN  $^1\text{H}$  (**Figures 40a, 40b et 41**) et diffusion de la lumière. Les **Figures 40a et 40b** présentent les chromatogrammes CES du peigne (PCEVE<sub>230</sub>-*g*-PS<sub>79</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>80</sub>-*g*-PEO<sub>60</sub>) et (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>71</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>370</sub>-*g*-PEO<sub>136</sub>), après élimination des chaînes linéaires PEO. Il est intéressant de voir que la réussite de greffage dépend de la longueur de la queue. En effet, si on prend le cas d'un copolymère en peigne possédant une queue courte (POHEVE<sub>80</sub>) par rapport au premier bloc (PCEVE<sub>230</sub>), la croissance des chaînes PEO s'effectue de façon homogène sur l'ensemble des macromolécules. Par contre, dans le cas du copolymère en peigne où la longueur de la queue (POHEVE<sub>370</sub>) est quasiment équivalente à celle du premier bloc (PCEVE<sub>390</sub>), les branches PEO ne croissent que sur une partie des macromolécules (PCEVE-*g*-PS)-*b*-POHEVE. Ceci est expliqué par un phénomène d'agrégation des macromolécules dû aux alcoolates présents en grand nombre. La coexistence de copolymères en peigne sous forme unimère et sous forme d'agrégats en solution, pourrait conduire à la seule croissance des greffons PEO sur les chaînes unimères.

Les caractéristiques des principaux peignes greffés PEO synthétisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le **Tableau 5**.



**Figure 40a : Chromatogramme CES (détection IR) de copolymères en peigne  $(\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{79})\text{-b-POHEVE}_{80}$  ( $I_p=1,17$ ) et  $(\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{79})\text{-b-(POHEVE}_{80}\text{-g-PEO}_{60})$  ( $I_p=1,22$ ) après purification.**



**Figure 40b : Chromatogramme CES (détection IR) de copolymères en peigne  $(\text{PCEVE}_{390}\text{-g-PS}_{71})\text{-b-POHEVE}_{370}$  ( $I_p=1,20$ ) et  $(\text{PCEVE}_{390}\text{-g-PS}_{71})\text{-b-(POHEVE}_{370}\text{-g-PEO}_{136})$  ( $I_p=1,26$ ) après purification.**

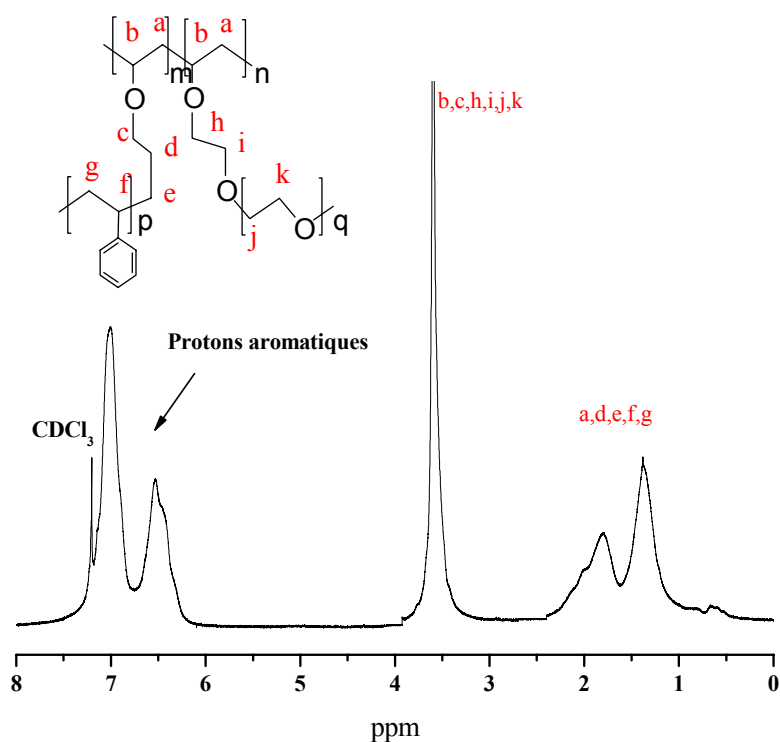


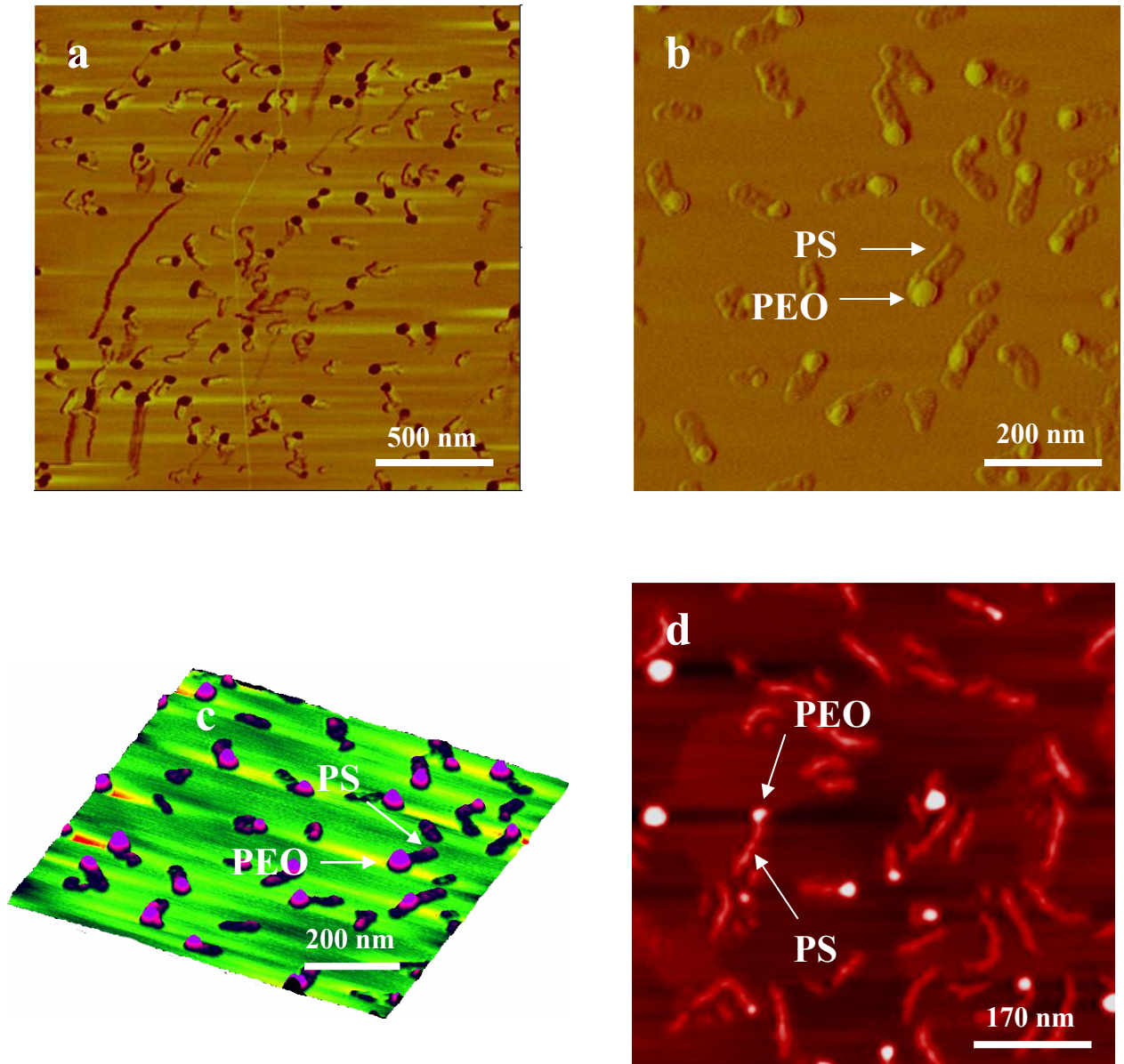
Figure 41 : RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère en peigne ( $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{79}$ )- $b$ -( $\text{POHEVE}_{80}\text{-g-PEO}_{60}$ ) après purification.

### III-2-C. Caractérisation de copolymères en peigne ( $\text{PCEVE-g-PS}$ )- $b$ -( $\text{POHEVE-g-PEO}$ ) par AFM

Les différents copolymères en peigne ont été caractérisés par AFM. Pour cela, des solutions très diluées de polymère dans le dichlorométhane ( $c=0,2$  g/L) ont été préparées et déposées par spin-coating sur un support hydrophobe de graphite HOPG.

La **Figure 42** présente quatre clichés AFM obtenus pour les copolymères en peigne dont la structure est constituée par deux domaines distincts de PS et PEO. Les **Figures 42a** et **42b** correspondent aux images de phase du copolymère en peigne ( $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{79}$ )- $b$ -( $\text{POHEVE}_{80}\text{-g-PEO}_{60}$ ). Ces images montrent clairement des objets individuels de taille homogène, en accord avec les distributions étroites des masses molaires obtenues en CES. Les **Figures 42c** et **42d** correspondent respectivement aux images topographiques du copolymère en peigne de type « peigne- $b$ -peigne » ( $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{79}$ )- $b$ -( $\text{POHEVE}_{80}\text{-g-PEO}_{60}$ ) et

(PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>71</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>370-g</sub>-PEO<sub>136</sub>). Dans le cas du copolymère en peigne constitué d'une longue queue de POHEVE, les images montrent un mélange de peignes (PCEVE-*g*-PS)-*b*-POHEVE et (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO) qui confirment les résultats obtenus en CES, à savoir que toutes les macromolécules ne sont pas greffées.



**Figure 42 : Images de phase de copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » (a) et (b) (PCEVE<sub>230-g</sub>-PS<sub>79</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>80-g</sub>-PEO<sub>60</sub>). Images topographiques de copolymères en peigne (c) (PCEVE<sub>230-g</sub>-PS<sub>79</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>80-g</sub>-PEO<sub>60</sub>) et (d) (PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>71</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>370-g</sub>-PEO<sub>136</sub>).**

L'organisation interne de ces structures peut s'expliquer par la nature hydrophile-hydrophobe des copolymères en peigne. En effet, le copolymère en peigne est constitué d'un domaine hydrophobe de PS et d'un domaine hydrophile de PEO. Etant déposé sur une surface hydrophobe, les blocs PS peuvent s'étendre complètement sur la surface tandis que les blocs PEO se replient sur eux-mêmes afin d'éviter le contact avec la surface.



### **Chapitre 3 – Propriétés physico-chimiques des polymères « en peigne »**



Après avoir réalisé la synthèse d'une série de copolymères en peigne, une étude concernant l'effet de l'architecture sur le comportement de ces structures en solution et en masse a été réalisée.

Beaucoup de questions concernant l'impact de ces paramètres architecturaux, sur la morphologie de ces systèmes et sur les propriétés physico-chimiques restaient évidemment en suspens. Est-ce que des copolymères en peigne peuvent avoir un comportement auto-associatif en solution ou en masse ? Peuvent-ils s'organiser selon des morphologies différentes ? Quels sont les effets de l'architecture de la macromolécule sur les phénomènes de micellisation ? Est-ce que dans un solvant  $\theta$  l'architecture des copolymères en peigne peut influencer la température  $\theta$  ? ... Autant de questions fondamentales auxquelles il était intéressant de tenter d'amener une réponse.

C'est avec cet objectif que des études physico-chimiques en solution et en masse ont été entreprises. Les techniques d'investigation utilisées ont été principalement la diffusion de la lumière, élastique et quasi élastique, afin de déterminer les dimensions et l'état d'association de ces structures en solution diluée. Cette technique a été couplée à la microscopie à force atomique pour visualiser les molécules isolées et les phénomènes possibles de micellisation des différents copolymères en peigne, notamment lors de leur passage dans un solvant sélectif. Pour finir, des études par diffusion de rayons-x ont été également entreprises dans le but d'étudier la nano-organisation des peignes à l'état solide.

# I. Techniques expérimentales

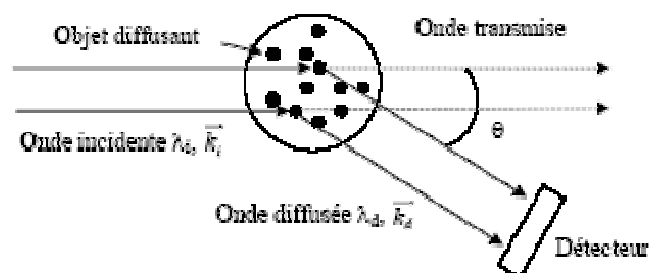
## I-A. Introduction à la diffusion du rayonnement

Les techniques expérimentales basées sur les phénomènes de diffusion du rayonnement permettent d'obtenir des informations sur la structure de la matière. Elles sont particulièrement utilisées en science des polymères pour la caractérisation des macromolécules. La diffusion est l'une des conséquences des interactions entre la matière et le rayonnement. En effet, lorsqu'un milieu diffusant est traversé par un rayonnement incident, chaque élément de volume renvoie dans toutes les directions de l'espace une partie du faisceau incident.

On distingue trois techniques principales de diffusion selon le rayonnement incident : la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons-x et la diffusion des neutrons. Les rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons-x) sont diffusés par les électrons présents dans le matériau alors que les neutrons sont diffusés par les noyaux des différents atomes constituant l'échantillon. Ces techniques diffèrent également par la longueur d'onde  $\lambda_i$  du faisceau incident :

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

Une expérience typique de diffusion du rayonnement, consiste à envoyer un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_i$  et de vecteur d'onde  $k_i$  sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé ( $\lambda_d$  et  $k_d$ ) en fonction de l'angle d'observation, comme le montre le **Schéma 35**.



**Schéma 35** : Principe d'une expérience de diffusion du rayonnement.

L'intensité diffusée dans une direction donnée est définie par le vecteur d'onde de transfert  $\vec{q}$  appelé également vecteur de diffusion ( $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ ). Dans le cas d'une diffusion élastique (c'est-à-dire sans transfert d'énergie), les longueurs d'onde incidente et diffusée sont égales, et les modules des vecteurs d'onde sont égaux. Ainsi, nous pouvons écrire le module de  $\vec{q}$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ , qui détermine la direction d'observation :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_1} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq. III-1}$$

Parce que les informations structurales obtenues sont à l'échelle de la longueur d'onde du rayonnement incident utilisé, l'expérimentateur peut être amené à aussi bien recourir à la lumière, qu'au rayonnement neutronique ou aux rayons-x. Indépendamment de la longueur d'onde du faisceau incident, ce sont les mêmes phénomènes qui sont responsables de la diffusion par la matière. Selon le rayonnement utilisé, le contraste va dépendre des variations de l'indice de réfraction (lumière), de la longueur de diffusion entre éléments hydrogénés et deutériés (neutrons), ou encore de la densité électronique (rayons-x).

## I-B. Introduction à la diffusion de la lumière élastique et quasi élastique

### I-B-1 Diffusion de la lumière élastique

La diffusion statique de la lumière est basée sur la mesure de l'intensité moyenne diffusée. Elle néglige les fluctuations temporelles et repose uniquement sur l'analyse de fluctuations spatiales. Elle permet d'accéder aux facteurs de structure et de forme des objets en solution, à leur masse, à leur forme et à leur taille, ainsi qu'au second coefficient du viriel qui renseigne sur les interactions inter-moléculaires.

Pour une solution non idéale de concentration  $C$  où les objets ne sont pas en interactions, Debye a démontré la relation suivante :

$$\frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2A_2 C \quad \text{Eq. III-2}$$

où  $M_w$  est la masse molaire moyenne en masse,  $A_2$  le second coefficient du viriel,  $P(q)$  le facteur de forme de l'objet et  $K$  la constante de diffusion définie par :

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda_i^4 N_A} (dn/dc)^2 \quad \text{Eq. III-3}$$

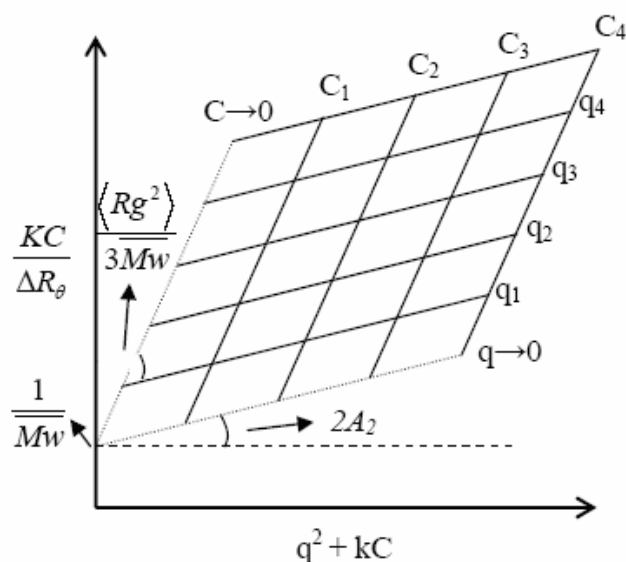
avec  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $(dn/dc)$  l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration. Expérimentalement, on obtient le facteur de Rayleigh  $\Delta R_\theta$  de façon indirecte par la relation suivante :

$$\Delta R_\theta = \frac{I - I_{\text{solvant}}}{I_{\text{standard}}} \left( n_{\text{solvant}} / n_{\text{standard}} \right)^2 R_{\text{standard}} \quad \text{Eq. III-4}$$

où  $I$ ,  $I_{\text{solvant}}$  et  $I_{\text{standard}}$  correspondent respectivement à l'intensité mesurée pour l'échantillon, le solvant et le standard.  $n_{\text{solvant}}$  et  $n_{\text{standard}}$  se rapportent respectivement aux indices de réfraction du solvant et du standard.  $R_{\text{standard}}$  est le facteur de Rayleigh du standard. Dans notre cas, le composé standard utilisé est le toluène, dont le facteur de Rayleigh est connu ( $R_{\text{standard}} = 1,3522 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  à  $\lambda_i = 632,8 \text{ nm}$ ). Dans le régime de Guinier, défini pour  $qR_g \ll 1$ , le facteur de forme  $P(q)$  est relié au rayon de giration des particules  $R_g$  par la relation suivante :

$$P(q)_{q \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{q^2}{3} \langle R_g^2 \rangle \quad \text{Eq. III-5}$$

Lors d'une expérience classique de diffusion statique de la lumière, on mesure l'intensité diffusée à différents angles  $\theta$  et à différentes concentrations. Pour l'exploitation des résultats, on utilise habituellement le diagramme de Zimm<sup>153</sup> (**Schéma 36**), qui permet de représenter sur le même graphique le produit  $KC/\Delta R_\theta$  en fonction des deux variables  $C$  et  $q$ . Cette méthode, valable en régime dilué et dans le cas où les particules sont caractérisées par une taille inférieure à 200 nm, permet à travers une double extrapolation (à  $c=0$  et  $q=0$ ), d'obtenir simultanément la masse molaire moyenne en masse  $M_w$ , le rayon de giration  $R_g$ , le second coefficient du viriel  $A_2$  et le facteur de forme  $P(q)$ . Ce coefficient qui traduit les propriétés thermodynamiques de la solution est positif en bon solvant, négatif en mauvais solvant, et nul en solvant thêta. Les pentes des courbes obtenues par extrapolation à angle nul et à concentration nulle sont respectivement égales à  $2A_2$  et  $\langle R_g^2 \rangle / 3M_w$ . Dans les deux cas, l'ordonnée à l'origine permet d'obtenir  $M_w^{-1}$ .



**Schéma 36 : Représentation schématique d'un diagramme de Zimm.**

La connaissance de l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$  du système polymère/solvant est indispensable, car il intervient dans l'expression de la constante de diffusion  $K$  (Eq. III-3). Ce paramètre peut être déterminé à l'aide d'un réfractomètre différentiel muni d'une source laser opérant à 633 nm et préalablement étalonné avec des solutions de polystyrène dans le THF.

### I-B-2 Diffusion de la lumière quasi élastique

La diffusion de la lumière quasi élastique nous renseigne sur les fluctuations dans le temps de l'intensité diffusée par la matière. En effet, ces fluctuations diffusantes, engendrées par le mouvement brownien des particules, sont susceptibles de provoquer un élargissement de la raie spectrale incidente. Cet élargissement est certes petit, mais détectable si la source lumineuse incidente est suffisamment monochromatique. L'étude de cet élargissement par analyse temporelle du signal diffusé permet d'avoir accès à la dynamique des systèmes étudiés et notamment aux temps de relaxation des particules, et à leurs coefficients de diffusion.<sup>154</sup> Cependant, les informations dynamiques ne sont pas mesurées directement en diffusion dynamique de la lumière. C'est la fonction d'auto-corrélation temporelle normée de l'intensité diffusée  $g^2(q,t)$ , pour un angle d'observation donné, qui est accessible.

$$g^2(q,t) = \frac{\langle I(q,0)I(q,t) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad \text{Eq. III-6}$$

La fonction d'auto-corrélation représente la distribution de probabilité pour une particule de subir un déplacement  $R$  durant le temps  $t$ . Cette fonction d'auto-corrélation indique la manière dont sont dépendantes les valeurs de l'intensité diffusée à deux instants différents. Généralement,  $g^2(q,t)$  décroît lorsque  $t$  augmente. En effet, après un temps suffisamment long, la marche au hasard des particules induit une perte de « mémoire » du système et la corrélation avec l'instant zéro devient inexistante. Si le champ électrique obéit à une distribution gaussienne, on peut relier par la relation de Siegert les fonctions d'auto-corrélations temporelles normées du champ électrique diffusé,  $g^1(q,t)$ , et de l'intensité diffusée,  $g^2(q,t)$  :

$$g^2(q,t) = 1 + |g^1(q,t)|^2 \quad \text{Eq. III-7}$$

Cette fonction  $g^1(q,t)$  est l'inverse de la transformée de Laplace du spectre des temps de relaxation. En conséquence, connaissant  $g^2(q,t)$ , le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde de transfert  $q$ . Il existe plusieurs méthodes pour analyser les fonctions d'auto-corrélation. La plus simple dans le cas de particules monodisperses consiste à décrire la fonction d'auto-corrélation par une simple exponentielle :

$$g^1(q,t) = Ae^{-\Gamma t} \quad \text{Eq. III-8}$$

avec  $\Gamma$  la fréquence de relaxation de la fonction d'auto-corrélation temporelle normée des fluctuations de concentrations. Une autre méthode, couramment utilisée lorsqu'un seul temps caractéristique est présent, consiste à traiter l'écart à une mono-exponentielle en termes de cumulants.<sup>155</sup> On développe la fonction d'auto-corrélation en puissance de  $t$  en s'arrêtant généralement au terme quadratique.

$$\ln(g^1(q,t))_{t \rightarrow 0} \approx \Gamma_0 - \Gamma_1 t + \Gamma_2 \frac{t^2}{2!} + \dots \quad \text{Eq. III-9}$$

Les coefficients  $\Gamma_n$  sont appelés cumulants. Pour une solutions idéale monodisperse, le développement s'arrête au terme linéaire du premier cumulant  $\Gamma_1$ . Pour une solution « polydisperse », le premier cumulant  $\Gamma_1$  donne la valeur moyenne de la fréquence de relaxation, tandis que le deuxième cumulant  $\Gamma_2$  donne l'écart type de la distribution des fréquences de relaxation. Le degré de dispersité est obtenu par le rapport  $\Gamma_2 / \Gamma_1$ .<sup>156</sup> Finalement, une approche plus complète pour déterminer les différents temps de relaxation est la méthode CONTIN développée par Provencher.<sup>157</sup> Elle présente l'avantage de ne pas imposer initialement de contrainte sur la forme analytique de la solution éventuelle et permet



d'évaluer la distribution des temps de relaxation. Ainsi, si le profil du spectre de diffusion de la lumière est décrit par une multi-exponentielle, alors  $g^1(q,t)$  peut se mettre sous la forme :

$$g^1(q,t) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad \text{Eq. III-10}$$

$G(\Gamma)$  représente la distribution des constantes de décroissance normalisées et  $\Gamma$  l'amplitude de la décroissance. Cette méthode est très bien appropriée dans le cas où l'on a un seul ou plusieurs types de particules de tailles très différentes. Dans le cas contraire, elle peut donner lieu à des difficultés (recouvrements de pics, épaulements). L'utilisation pour cette étude des deux dernières méthodes a permis d'obtenir des résultats très comparables.

La mesure de la fréquence de relaxation  $\Gamma$  permet de remonter au coefficient de diffusion. Ainsi, pour un phénomène purement diffusif et à une concentration donnée en particules, le temps de relaxation  $\tau$  ( $1/\Gamma$ ) est associé à un coefficient de diffusion apparent  $D$  par la relation de Fick :

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2} \quad \text{Eq. III-11}$$

La valeur du coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est obtenue en prenant en compte la dépendance de  $D$  avec la concentration  $c$  et du vecteur d'onde  $q$  selon l'expression :

$$D = D_0(1 + Ac + \dots)(1 + Bq^2 + \dots) \quad \text{Eq. III-12}$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres caractéristiques propres au système étudié. Le coefficient  $D_0$  est donc mesuré par extrapolation à angle nul, puis à concentration nulle. C'est à partir de ce dernier que l'on peut calculer le rayon hydrodynamique des objets diffusants (assimilés à des sphères) en régime dilué en utilisant la relation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0} \quad \text{Eq. III-13}$$

avec  $k_B T$  le facteur d'énergie de Boltzman et  $\eta_0$  la viscosité du solvant.

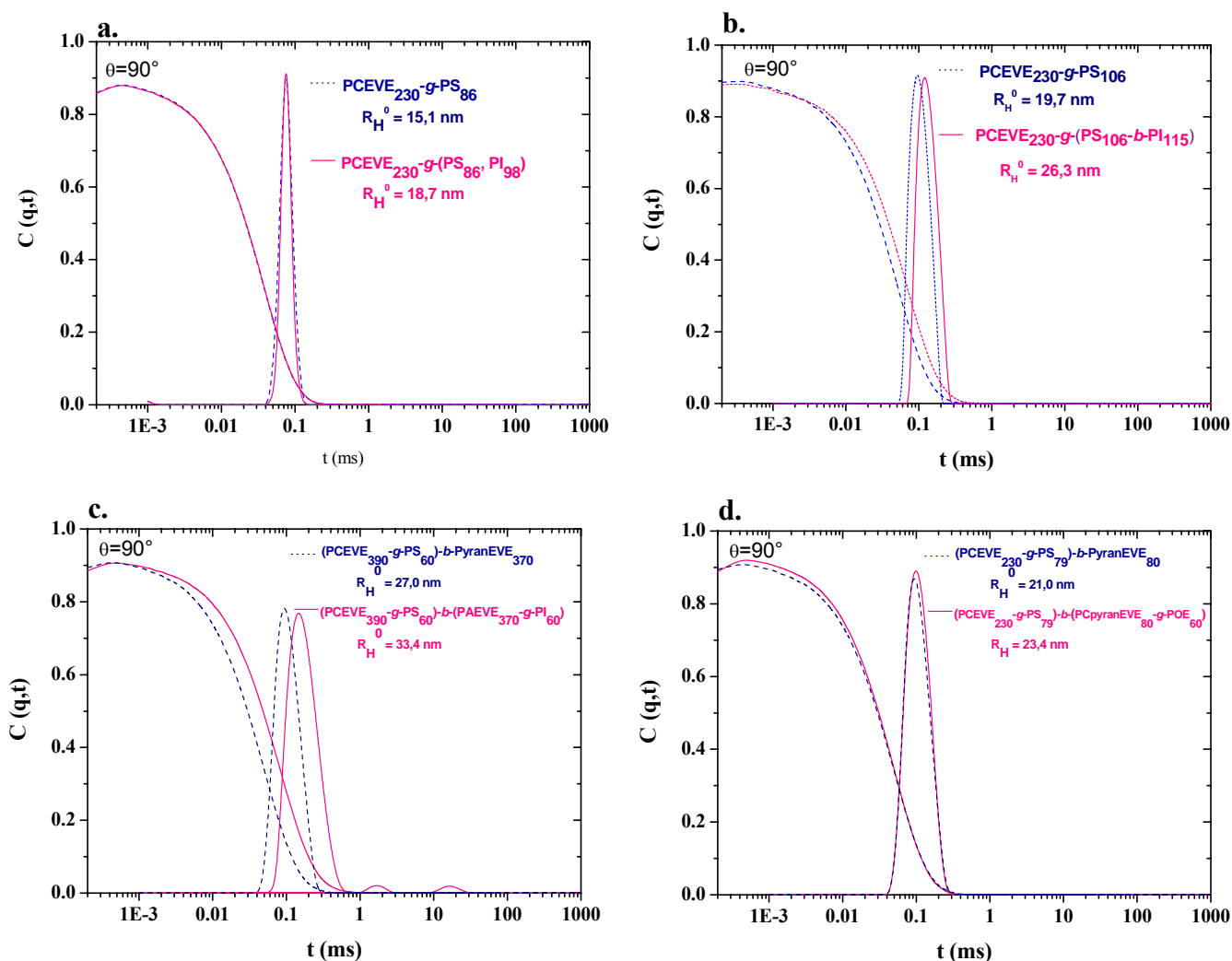
## II. Comportement en solution des copolymères à structure en peigne

### II-A. Etudes en solution diluée des copolymères en peigne à l'état isolé en bon solvant

Les copolymères en peigne ont été analysés par diffusion de la lumière, statique et dynamique, dans le but d'étudier les caractéristiques propres des macromolécules telles que la taille (rayon de giration  $R_g$  et rayon hydrodynamique  $R_H$ ), la masse molaire  $\overline{M}_w$  et l'homogénéité des tailles en solution diluée dans un bon solvant (THF). La connaissance du comportement et des dimensions de ces objets à l'état isolé est essentielle pour pouvoir examiner les phénomènes induits dans un solvant sélectif (auto-assemblage, organisation interne). Pour chaque type d'architecture de copolymère en peigne, des mesures ont été réalisées avec des solutions de différentes concentrations et à plusieurs angles de diffusion (entre 50 et 130°). Pour chaque concentration étudiée, les temps de relaxation des copolymères en peigne ont été analysés suivant la méthode CONTIN.

#### II-A-1. Propriétés des copolymères en peigne en solution diluée

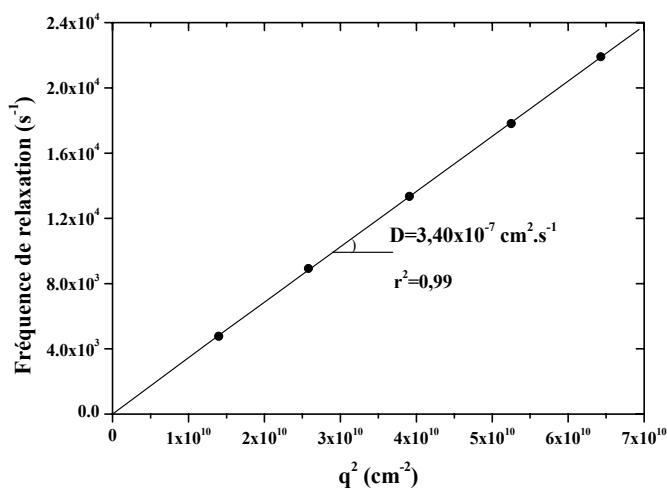
La **Figure 43** présente une série d'exemples représentatifs des fonctions d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et des distributions en taille des particules obtenues à  $\theta=90^\circ$  à partir des données de diffusion dynamique de la lumière dans le THF (bon solvant des deux blocs) à  $t=25^\circ\text{C}$ . Les **Figures 43a** et **43b** illustrent respectivement le cas d'un copolymère en peigne présentant une répartition aléatoire des branches et celle d'un copolymère à branches diblocs. Les **Figures 43c** et **43d** concernent respectivement des copolymères de type « peigne-*b*-peigne » PS-PI et PS-PEO.



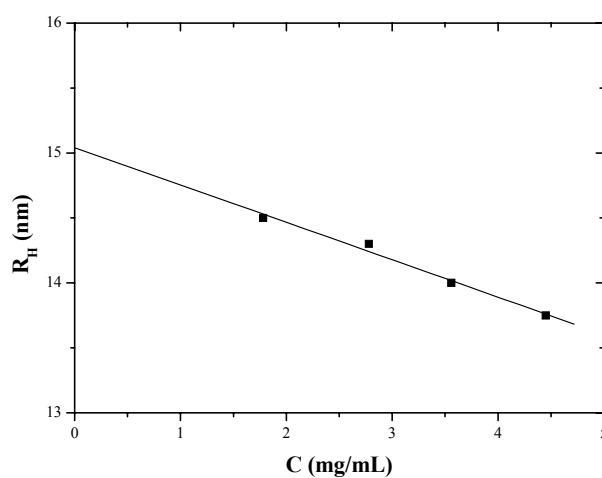
**Figure 43 : Fonctions d’auto-corrélation et distributions des temps de relaxation (CONTIN) pour les copolymères en peigne (a) à répartition de branches aléatoires (c=3,3 g/L), (b) à branches diblocs (c=2,2 g/L), (c) de type « peigne-b-peigne » PS-PI (c=4,1 g/L) et (d) de type « peigne-b-peigne » PS-PEO dans le THF (c=2,0 g/L).**

Un seul temps de relaxation est observé dans chacun des cas, indiquant la présence d’une seule distribution d’objets. Ces fonctions d’auto-corrélation montrent clairement que les macromolécules sont sous forme unimère en solution. De plus, elles indiquent une distribution des particules étroite et monomodale indépendante de l’angle de diffusion. Ces résultats confirment les résultats obtenus par d’autres techniques comme la CES et l’AFM.

Les différents types de copolymères en peigne ont été étudiés par diffusion de la lumière dynamique (Dynamic Light Scattering, DLS) à plusieurs concentrations et les fréquences de relaxation  $\Gamma$  associées ont été déterminées par la méthode CONTIN à plusieurs angles de diffusion. La **Figure 44** donne un exemple représentatif de l'évolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  pour tous les systèmes d'architecture. Le coefficient de corrélation linéaire obtenu par l'ajustement de ces données est de  $r^2=0,99$  et nous indique d'une part que seule la diffusion par translation des macromolécules a lieu dans le système, et d'autre part que les macromolécules concernées sont homogènes en taille. Le coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$  est obtenu à partir de la pente de cette droite. Il est alors possible de calculer le rayon hydrodynamique apparent  $R_{Happ}$  par l'intermédiaire de la relation de Stocke-Einstein. En traçant les valeurs du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration en polymère, puis en extrapolant à concentration nulle, nous pouvons accéder finalement à la valeur du rayon hydrodynamique réel  $R_H^0$  de la macromolécule (**Figure 45**).



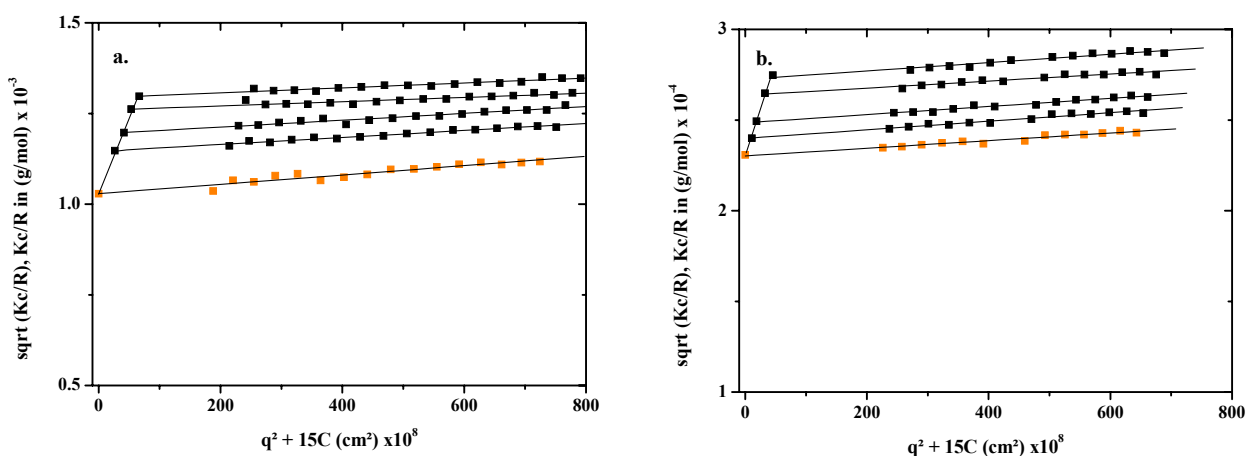
**Figure 44 :** Fréquences de relaxation en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde au carré pour le copolymère en peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-PS<sub>86</sub> dans le THF à  $c=3,6$  g/L.



**Figure 45 :** Evolution du rayon hydrodynamique  $R_H$  du PCEVE<sub>230</sub>-g-PS<sub>86</sub> en fonction de la concentration dans le THF.

## II-A-2. Copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches polystyrène et polyisoprène

Afin de déterminer les types de conformation adoptés par ces différents peignes à distribution de branches aléatoires, nous avons complété les mesures obtenues en diffusion de la lumière quasi élastique par des mesures de diffusion statique de la lumière (Static Light Scattering, SLS). Les **Figures 46a et 46b** présentent les diagrammes de Zimm obtenus respectivement pour le PCEVE-*g*-PS à greffage partiel et pour le PCEVE-*g*-(PS, PI). Les mêmes échantillons ont été analysés dans des conditions identiques afin de déterminer le rayon de giration  $R_g$  et la masse molaire moyenne des macromolécules  $\overline{M}_w$ . Ces dimensions ont été déterminées en utilisant la relation de Debye et la méthode du diagramme de Zimm. Les caractéristiques des principaux peignes synthétisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le **Tableau 6**.



**Figure 46 : Diagrammes de Zimm des copolymères en peigne (a) PCEVE<sub>230</sub>-*g*-PS<sub>86</sub> partiel et (b) PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>) dans le THF à 25°C.**

**Tableau 6 : Caractéristiques dimensionnelles de copolymères en peigne PCEVE-g-PS partiel (1) et PCEVE-g-(PS, PI) (2 et 3).**

Peignes à répartition aléatoire de branches	n°	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS, PI	$\overline{M}_w$ (LS) (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$R_H^0$ (nm)	$R_g$ (nm)	$R_g / R_H$
	1	230-86, 0	0,93	15,1	25,0	1,65
2	230-86, 57	1,51	16,6	23,7	1,43	
3	230-86, 98	1,88	18,7	23,5	1,26	

Bien que les polymères en peigne aient des masses molaires très élevées (**Tableau 6**), comprises entre  $10^6 < \overline{M}_w < 2.10^6$  g/mol, elles ont une taille relativement faible puisque leur rayon de giration est compris entre 23 et 25 nm. Ce résultat confirme la compacité des copolymères en peigne que l'on peut attribuer à leur architecture particulière.

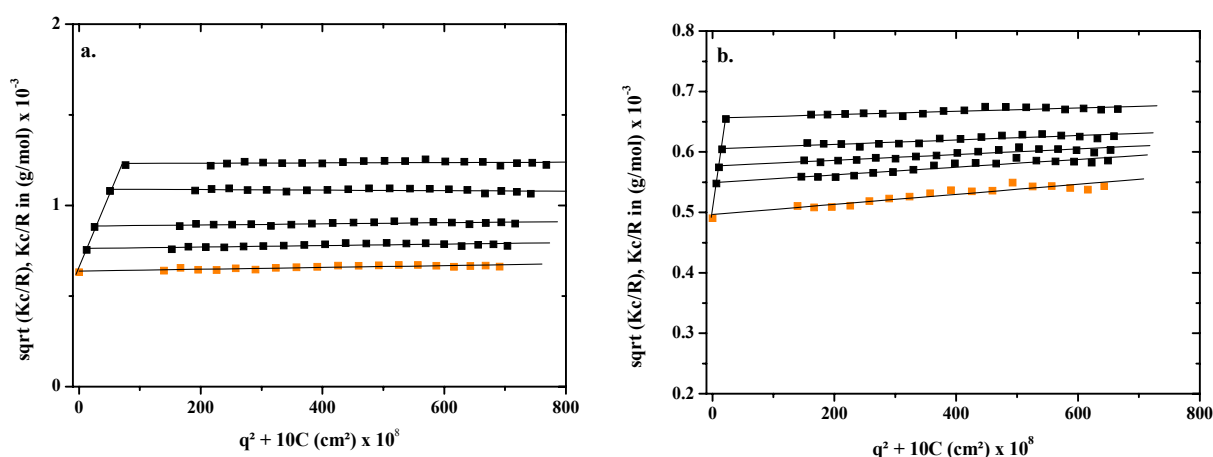
Le rapport des deux rayons ( $R_g/R_H$ ), noté  $\rho$ , est une des caractéristiques de la structure diffusante : pour une sphère uniforme  $\rho=0,774$ , pour une structure creuse de type vésiculaire  $\rho=1$ , pour un polymère en conformation de type pelote statistique  $\rho=1,5$ , pour une chaîne de type vermiculaire (« wormlike chain »)  $1,5 \leq \rho \leq 1,8$ , et enfin pour une structure en bâtonnet  $\rho \geq 1,8$ .<sup>158, 159</sup> D'après les valeurs de  $\rho$  que nous avons déterminées, la morphologie du copolymère en peigne partiellement greffé de branches PS (1) est de type vermiculaire tandis que les copolymères en peigne à répartition de branches aléatoires PS, PI (2, 3) auraient une conformation les positionnant entre sphère et chaîne vermiculaire.

### II-A-3. Copolymères en peigne à branches diblocs

#### *II-A-3-a. Etude des dimensions par diffusion de la lumière*

Les copolymères en peigne à branches diblocs ont été également étudiés par diffusion de la lumière élastique et quasi élastique dans le but d'étudier leur comportement en solution diluée et déterminer leur taille, leur masse molaire et leur conformation en bon solvant (THF). Les méthodes d'analyse utilisées en statique et en dynamique sont les mêmes que celles décrites précédemment (cf. II-A-1).

Les études en dynamique ont permis de mesurer les temps de relaxation et de remonter aux coefficients de diffusion, à partir desquels les rayons hydrodynamiques réels des copolymères en peigne ont été déterminés. Les études en statique ont permis de remonter aux valeurs de la masse molaire et du rayon de giration. Les **Figures 47a et 47b** montrent un exemple représentatif des diagrammes de Zimm obtenus respectivement pour le PCEVE-*g*-PS et pour le PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI). Les caractéristiques des principaux peignes synthétisés sont rassemblées dans le **Tableau 7**.



**Figure 47 : Diagrammes de Zimm des copolymères en peigne (a) PCEVE<sub>230</sub>-*g*-PS<sub>106</sub> et (b) PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>106</sub>-*b*-PI<sub>115</sub>) dans le THF à 25°C.**

**Tableau 7 : Caractéristiques dimensionnelles de copolymères en peigne PCEVE-*g*-PS (1 et 1') et PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) (2, 2', 3 et 3').**

Copolymères en peigne à branches diblocs	$n^{\circ}$	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS-PI	$\overline{M}_w$ (LS) (g/mol) $\times 10^{-6}$	$R_H^0$ (nm)	$R_g$ (nm)	$R_g / R_H$
	1	230-106-0		2,11	19,4	24,7
1'	230-122-0		2,49	19,7	24,9	1,26
2	230-106-21		2,30	20,6	21,7	1,05
2'	230-122-78		3,68	23,2	25,9	1,12
3	230-106-115		3,84	26,3	29,3	1,11
3'	230-122-192		6,02	34,3	39,0	1,14

Les masses molaires des peignes à branches diblocs sont comprises entre  $2.10^6 < \overline{M}_w < 6.10^6$  g/mol (**Tableau 7**). Bien que la masse molaire soit élevée, les rayons hydrodynamiques et de giration sont faibles. Le **Tableau 8** présente une étude comparative des rayons hydrodynamiques et des rayons de giration entre un polymère linéaire de PS et un polymère en peigne  $PCEVE_x-g-PS_y$  pour une même masse molaire. Les rayons hydrodynamiques et les rayons de giration du polymère en peigne avec des branches polystyrène sont beaucoup moins élevés que les valeurs calculées pour une chaîne linéaire de polystyrène. Les calculs comparatifs de densité confirment la compacité importante des peignes qui ont beaucoup plus de contrainte thermodynamique que les chaînes linéaires.

**Tableau 8 : Comparaison du  $R_H$  et du  $R_g$  entre un polymère linéaire de PS et un polymère en peigne  $PCEVE_x-g-PS_y$  pour une même masse molaire.**

$\overline{M}_w$ (g/mol) $\times 10^{-6}$	PS linéaire			Peigne PS		
	$R_{H,th}$ (nm) <sup>a</sup>	$R_{g,th}$ (nm) <sup>b</sup>	densité <sup>c</sup> (g/cm <sup>3</sup> ) $\times 10^3$	$R_H$ (nm) <sup>d</sup>	$R_g$ (nm) <sup>d</sup>	densité <sup>c</sup> (g/cm <sup>3</sup> ) $\times 10^3$
2,1	50,8	69,5	2,5	19,4	24,7	55,2
2,5	55,8	76,1	2,2	19,7	24,9	64,2

<sup>a)</sup>  $R_{H,th}$  calculé théoriquement selon la formule  $R_H=1,44.10^{-2}M^{0,561}$ , <sup>b)</sup>  $R_{g,th}$  calculé théoriquement selon la formule  $R_g=2,45.10^{-2}M^{0,546}$  dans le THF.<sup>149</sup> <sup>c)</sup> densité mesurée à partir du  $R_g$ . <sup>d)</sup> Valeurs mesurées expérimentalement (cf. Tableau 6).

Les valeurs des rapports  $R_g/R_H$  calculées (**Tableau 7**) comprises entre  $1,14 < \rho < 1,27$  montrent que ces macromolécules se rapprochent d'une morphologie sphérique. La valeur du rapport  $\rho$  est plus faible après greffage des chaînes polyisoprène sur les chaînes polystyrène. Ceci s'explique par l'augmentation de la longueur des branches par rapport au tronc : la macromolécule apparaît alors comme une sphère plus parfaite.



*II-A-3-b. Etude de la conformation par le modèle de l'ellipsoïde « allongée »*

La morphologie des copolymères en peigne à branches diblocs a été vérifiée par le modèle de l'ellipsoïde « allongée » (prolate ellipsoid model).<sup>115</sup> Ce modèle est basé sur une ellipsoïde ayant un demi grand axe, noté a, et un demi petit axe, noté b, et permet le calcul du coefficient de diffusion  $D_0$  à l'aide de la relation :

$$D_0 = k_B T / f_0 = k_v T / 6\pi \eta_0 a G(\rho) \quad \text{Eq. III-14}$$

$$\text{avec } G(\rho) = (1 - \rho^2)^{1/2} / \ln[(1 + (1 - \rho^2)^{1/2}) / \rho] \quad \text{Eq. III-15}$$

où  $f_0$  est le coefficient de frottement,  $\eta_0$  le coefficient de diffusion,  $\rho=b/a$  est le rapport axial,  $k_B$  la constante de Boltzman et T la température. Quand  $a=b=R$ ,  $G(\rho)$  est égale à l'unité. L'équation III-14 se réduit alors à l'équation de Stocke-Einstein valable pour une sphère rigide de rayon R.

$$D_0 = k_B T / f_0 = k_B T / 6\pi \eta_0 R \quad \text{Eq. III-16}$$

Trois cas peuvent être considérés dans ce modèle :

- le **modèle 1** de l'ellipsoïde allongée : le squelette de PCEVE et les branches PS et PI prennent une conformation zig-zag planaire, a et b sont calculés de sorte à ce que  $2a=L_{PCEVE}+2L_{PS}+2L_{PI}$  et  $b=2L_{PS}+2L_{PI}$  selon les relations III-17 et III-18.

$$L_i=0,25 \times DP_i \quad (i=PCEVE, PS) \quad \text{Eq. III-17}$$

$$L_i=0,50 \times DP_i \quad (i=PI) \quad \text{Eq. III-18}$$

- le **modèle 2** de l'ellipsoïde allongée : le squelette de PCEVE prend une conformation zig-zag planaire comme le modèle 1 tandis que les branches sont gaussiennes. Avec ce modèle, les dimensions de l'ellipsoïde sont calculées selon  $2a=L_{PCEVE}+2\langle L_{PS}^2 \rangle^{1/2}+2\langle L_{PI}^2 \rangle^{1/2}$  et  $b= \langle L_{PI}^2 \rangle^{1/2}+\langle L_{PS}^2 \rangle^{1/2}$ . L'équation III-17 est alors utilisée dans le cas du PCEVE et les relations III-19 et III-20, correspondant à l'écart quadratique moyen d'une chaîne linéaire dans un état  $\theta$ , sont utilisés dans le cas du PS et du PI.

$$\langle L_{PS}^2 \rangle^{1/2} = 7,00 \times 10^{-2} M_{PS}^{1/2} \text{ nm} \quad \text{Eq. III-19}$$

$$\langle L_{PS}^2 \rangle^{1/2} = 9,00 \times 10^{-2} M_{PI}^{1/2} \text{ nm} \quad \text{Eq. III-20}$$

- le **modèle 3** de la chaîne gaussienne : le squelette de PCEVE et les branches PS et PI prennent une forme gaussienne. Le rayon de la sphère peut-être exprimé comme la somme du rayon de giration du PCEVE selon la relation III-21 et la somme des relations III-19 et III-20.

$$R_g = 9,00 \times 10^{-2} M_{\text{PCEVE}}^{1/2} \text{ nm} \quad \text{Eq. III-21}$$

Le coefficient de diffusion a été calculé pour chaque modèle dans le but de le comparer à la valeur expérimentale du coefficient et de déterminer la conformation adoptée par ces objets. Les valeurs sont rassemblées dans le **Tableau 9**.

**Tableau 9 : Valeurs expérimentales et calculées des coefficients de diffusion selon le modèle de l'ellipsoïde allongée pour les copolymères en peignes à branches diblocs.**

n°	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS-PI	$D_0^a$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^7$	Modèle 1 $D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^7$	Modèle 2 $D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^7$	Modèle 3 $D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^7$
1	230-106-0	2,467	1,348	3,088	2,237
1'	230-122-0	2,430	1,209	2,955	2,176
2	230-106-21	2,324	1,036	2,493	1,930
2'	230-122-78	2,063	0,607	2,072	1,674
3	230-106-115	1,813	0,512	1,992	1,678

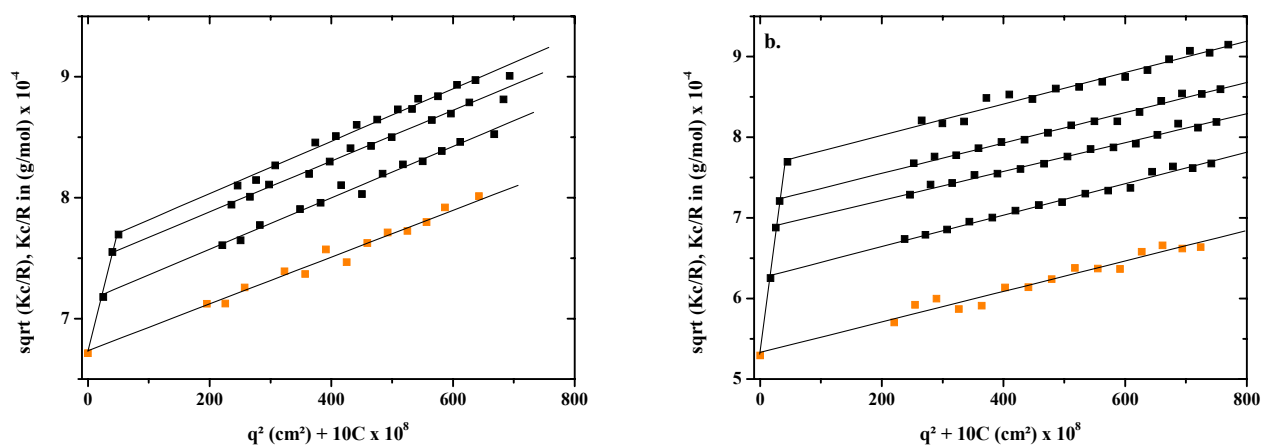
<sup>a)</sup>  $D_0$  déterminé par diffusion dynamique de la lumière dans le THF à 25°C (DLS).

Les valeurs calculées pour les peignes PCEVE-g-PS (1, 1') montrent que leur conformation se situerait entre celle du modèle 2, c'est-à-dire un tronc prenant une conformation zigzag planaire et des branches gaussiennes, et celle du modèle 3, c'est-à-dire un tronc et des branches adoptant une conformation gaussienne, avec une légère dominance du modèle 3. Pour les copolymères en peigne PCEVE-g-(PS-*b*-PI) (2, 2', 3), les valeurs théoriques du coefficient de diffusion du modèle 2 affichent clairement une similitude avec les valeurs expérimentales. Dans tous les cas, le modèle 1, c'est-à-dire un tronc et des branches prenant une conformation zig zag planaire, n'est pas adapté. Par conséquent, une représentation des copolymères en peigne où le tronc aurait une conformation zigzag planaire et les branches seraient gaussiennes (**modèle 2**) semble être une bonne approximation de la conformation de ces objets.<sup>150</sup> Ceci est en accord avec les résultats obtenus en AFM.

## II-A-4. Copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne »

### II-A-4-a. Copolymères en peigne PS-PI

Les copolymères en peigne diblocs « peigne PS-*b*-peigne PI » ont été également étudiés par diffusion de la lumière statique et dynamique dans le but de déterminer les dimensions des macromolécules en solution diluée dans un bon solvant (THF). Les méthodes d'analyse utilisées en statique et en dynamique sont les mêmes que celles décrites dans les paragraphes précédents (cf. II-A-1). Les études en dynamique ont permis de calculer les rayons hydrodynamiques des copolymères en peigne. Les études en statique ont permis de remonter aux valeurs de la masse molaire et du rayon de giration. Les **Figure 48a et 48b** présentent les diagrammes de Zimm obtenus respectivement pour le (PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>60</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub> et pour un (PCEVE<sub>300-g</sub>-PS<sub>58</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>474-g</sub>-PI<sub>62</sub>). Les caractéristiques des principaux peignes synthétisés et étudiés au cours de ce travail sont rassemblées dans le **Tableau 10**.



**Figure 48 : Diagrammes de Zimm des copolymères en peigne (a) (PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>60</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub> et (b) (PCEVE<sub>300-g</sub>-PS<sub>58</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>474-g</sub>-PI<sub>62</sub>) dans le THF à 25°C.**

**Tableau 10 : Caractéristiques dimensionnelles de polymères en peigne (PCEVE-g-PS)-b-PpyranEVE (1 et 1') et (PCEVE-g-PS)-b-(PCpyranEVE-g-PI) (2 et 2').**

Copolymères en peigne PS-PI	n°	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS-PI	$\overline{M}_w$ (LS) (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$R_H^0$ (nm)	$R_g$ (nm)	$R_g / R_H$
	1	(390-60)-(370-0)	2,22	27,1	35,1	1,30
1'	(300-58)-(474-0)	1,49	30,8	38,7	1,26	
2	(390-60)-(370-60)	3,17	33,4	49,5	1,48	
2'	(300-58)-(474-62)	3,50	34,1	46,8	1,37	

Les masses molaires des copolymères en peignes sont élevées et sont comprises entre  $2.10^6 < \overline{M}_w < 4.10^6$  g/mol tandis que les valeurs des rayons hydrodynamiques et des rayons de giration révèlent des objets de petite taille par rapport à leur masse confirmant la compacité de ces architectures.

Les valeurs des rapports  $R_g/R_H$  calculées comprises entre  $1,30 < \rho < 1,48$  montrent que ces macromolécules se trouvent dans un état intermédiaire entre une morphologie sphérique et vermiculaire. La valeur du rapport augmente après greffage des chaînes polyisoprène sur le second bloc PCpyranEVE. Ce ratio confirme bien l'allongement de la macromolécule.

#### *II-A-4-b. Copolymères en peigne PS-PEO*

Les dimensions des copolymères en peigne de type « peigne-b-peigne » PS-PEO ont été également étudiées par diffusion de la lumière en solution diluée dans un bon solvant (THF). Les méthodes d'analyse utilisées en statique et en dynamique sont les mêmes que celles décrites précédemment (cf. II-A-1). Les **Figure 49a et 49b** présentent un exemple représentatif des diagrammes de Zimm obtenus respectivement pour le (PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>71</sub>)-b-PpyranEVE<sub>370</sub> et pour le (PCEVE<sub>230-g</sub>-PS<sub>79</sub>)-b-(PCpyranEVE<sub>80-g</sub>-PEO<sub>60</sub>). Les caractéristiques des principaux peignes synthétisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le **Tableau 11**.

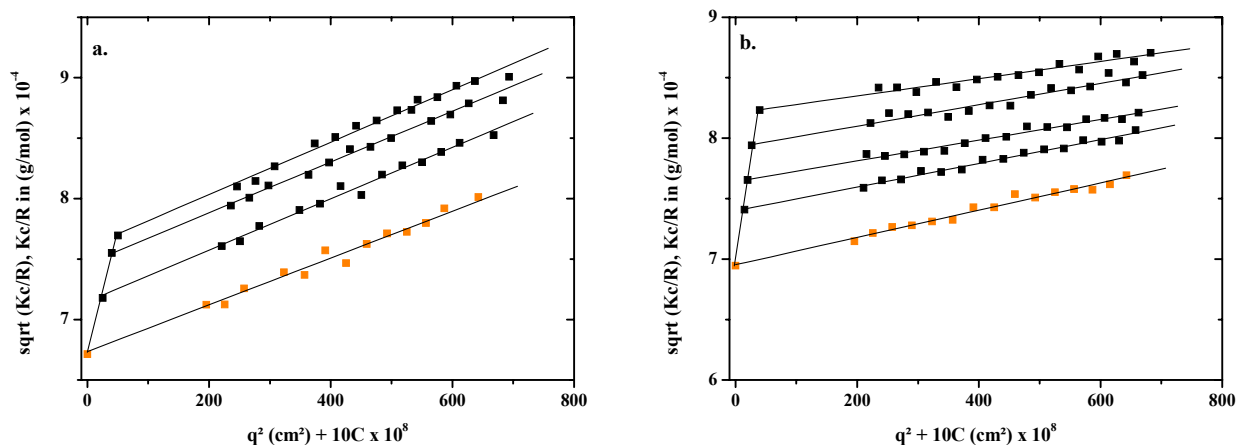


Figure 49 : Diagrammes de Zimm des copolymères en peigne (a) (PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>71</sub>)-b-PpyranEVE<sub>370</sub> et (b) (PCEVE<sub>230-g</sub>-PS<sub>79</sub>)-b-(PCpyranEVE<sub>80-g</sub>-PEO<sub>60</sub>) dans le THF à 25°C.

Tableau 11 : Caractéristiques dimensionnelles de copolymères en peigne (PCEVE-g-PS)-b-PpyranEVE (1 et 1') et (PCEVE-g-PS)-b-(PCpyranEVE-g-PEO) (2 et 2').

Copolymères en peigne PS-PEO	n°	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS-PEO	$\overline{M}_w$ (LS) (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	R <sub>H</sub> <sup>0</sup> (nm)	R <sub>g</sub> (nm)	R <sub>g</sub> / R <sub>H</sub>
	1	(230-79)-(80-0)	1,69	21,0	24,7	1,18
1'	(390-71)-(370-0)	2,52	31,1	39,8	1,28	
2	(230-79)-(80-60)	2,04	24,2	30,2	1,25	
2'	(390-71)-(370-136)	3,57	36,5	70,2 (agrégats)	1,92	

Les valeurs du **Tableau 11** confirment les résultats obtenus pour les copolymères de type « peigne-b-peigne » PS-PI pour des dimensions de peigne plus ou moins équivalente : les rayons hydrodynamiques et les rayons de giration augmentent après greffage de chaînes poly(oxyde d'éthylène).

Les valeurs des rapports R<sub>g</sub>/R<sub>H</sub> calculées, comprises entre 1,18 < ρ < 1,28, montrent également que ces macromolécules se trouvent dans un état intermédiaire entre une morphologie

sphérique et vermiculaire. Le greffage des branches PEO conduit à une augmentation du rapport  $R_g/R_H$  en accord avec l'allongement global de la macromolécule.

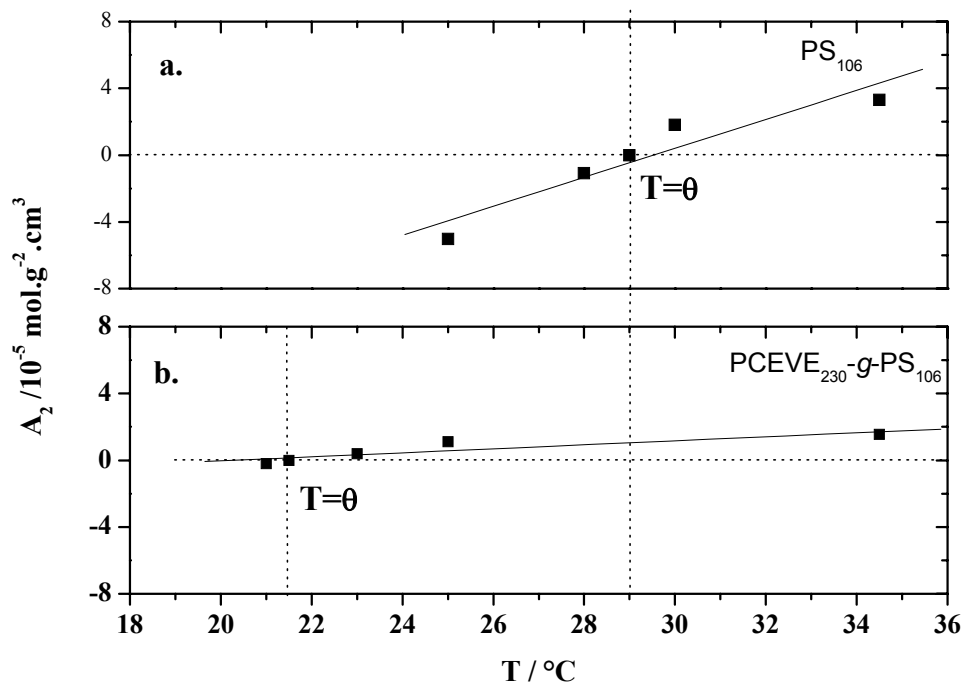
Remarque : nous ne tiendrons pas compte des valeurs du copolymère en peigne (PCEVE<sub>390-g-PS71</sub>)-*b*-(PpyranEVE<sub>370-g-PEO136</sub>) dont le greffage des chaînes poly(oxyde d'éthylène) n'est que partiel (cf. II-2-B-2). Dans ce cas, deux distributions en taille sont présentes en solution avec une proportion importante d'agrégats. Les résultats présentés ne peuvent donc pas être révélateur des dimensions du copolymère en peigne (PCEVE<sub>390-g-PS71</sub>)-*b*-(PpyranEVE<sub>370-g-PEO136</sub>), mais correspond plutôt à une moyenne de deux distributions (PCEVE<sub>390-g-PS71</sub>)-*b*-PpyranEVE<sub>370</sub> et (PCEVE<sub>390-g-PS71</sub>)-*b*-(PpyranEVE<sub>370-g-PEO136</sub>).

## II-B. Influence de l'architecture « en peigne » sur la température $\theta$

L'architecture de la macromolécule peut modifier considérablement la température  $\theta$  comme nous avons pu le voir dans la bibliographie (cf. II-A-3).<sup>123, 160</sup> Ainsi, en s'appuyant sur la diffusion de la lumière statique et en déterminant la variation du second coefficient du viriel  $A_2$  en fonction de la température, il a pu être démontré que la température  $\theta$  pour laquelle  $A_2$  s'annule, est inférieure pour un PS ramifié par rapport à son équivalent linéaire.

Nous avons pu confirmer cet abaissement de la température  $\theta$  pour le copolymère en peigne PCEVE-g-PS dans une solution de cyclohexane (solvant  $\theta$  du PS), d'une part par diffusion de la lumière statique et d'autre part en déterminant la température de précipitation  $T_p$  par des mesures dynamiques.

La **Figure 50** présente les variations du second coefficient du viriel  $A_2$  avec la température pour un homopolymère PS correspondant à une branche isolée PS<sub>106</sub> et un copolymère en peigne PCEVE<sub>230-g-PS106</sub> dans le cyclohexane, si l'on admet que le volume du PCEVE est négligeable, car il est inférieur à 1% massique. On constate que la température  $\theta$  du polymère en peigne est nettement inférieure ( $T_\theta = 21,5^\circ\text{C}$ ) à celle du polystyrène linéaire ( $T_\theta = 29,0^\circ\text{C}$  pour une branche).



**Figure 50 : Evolution de  $A_2$  avec la température (a) pour une chaîne linéaire  $\text{PS}_{106}$  et (b) pour le polymère en peigne  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{106}$  dans le cyclohexane. La ligne verticale en pointillé indique la température  $\theta$  pour laquelle  $A_2=0$  pour les deux polymères.**

Plusieurs travaux montrent que l'abaissement de la température  $\theta$  s'explique par la densité importante en segments PS au sein de la macromolécule. Si l'on prend le potentiel chimique du solvant dans une solution de polymère,<sup>161</sup> il peut-être exprimé sous la forme d'un développement en fonction de la concentration  $c$  :

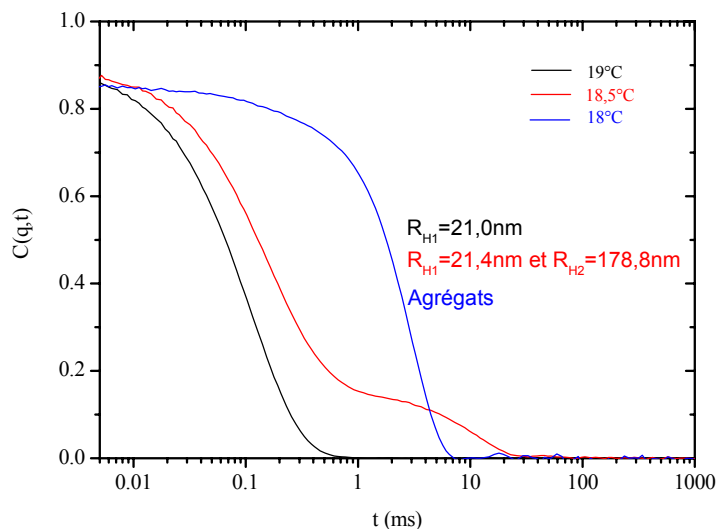
$$\mu_1 - \mu_1^0 = -RTV_1c \left( \frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + A_4c^3 + \dots \right) \quad \text{Eq. III-22}$$

$V_1$  étant le volume partiel molaire du solvant,  $A_2$ ,  $A_3$  et  $A_4$  étant les coefficients du viriel. La solution est idéale à la température  $\theta$  ( $A_2=0$ ) dans l'approximation du « contact simple ». Par contre, si on se trouve dans un domaine de concentration élevée, il faut prendre en compte les termes suivants du viriel, et dans ce cas le potentiel chimique s'écarte des conditions idéales.<sup>162</sup> Il est alors nécessaire de diminuer la température pour avoir une compensation entre le second terme et les termes supérieurs du viriel à des concentrations élevées. On a alors la formule :

$$\mu_1 - \mu_1^0 = - \frac{RTV_1}{M} c \quad \text{Eq. III-23}$$

Cette situation peut être appliquée au cas des copolymères en peigne. La densité au sein des macromolécules est très importante (**cf. Tableau 7**), ce qui entraînerait un abaissement de la température  $\theta$ .

Cette étude a été complétée par la détermination de la température de précipitation  $T_p$  du PCEVE<sub>230-g-PS</sub><sub>106</sub> en solution dans le cyclohexane par la diffusion de la lumière dynamique. La **Figure 51** présente l'évolution des fonctions d'auto-corrélation en fonction de la température. La température de précipitation du polymère en peigne est égale à  $T_p = 18,5^\circ\text{C}$ . A cette température, deux distributions en taille coexistent : des macromolécules à l'état isolé et des agrégats. Le polymère précipite totalement à  $t=18^\circ\text{C}$ .



**Figure 51 :** Evolution des fonctions d'auto-corrélation avec la température pour le copolymère en peigne PCEVE<sub>230-g-PS</sub><sub>106</sub> dans le cyclohexane à  $\theta=90^\circ$  et  $c=4$  g/L.



## II-C. Etudes des copolymères en peigne dans des solvants sélectifs

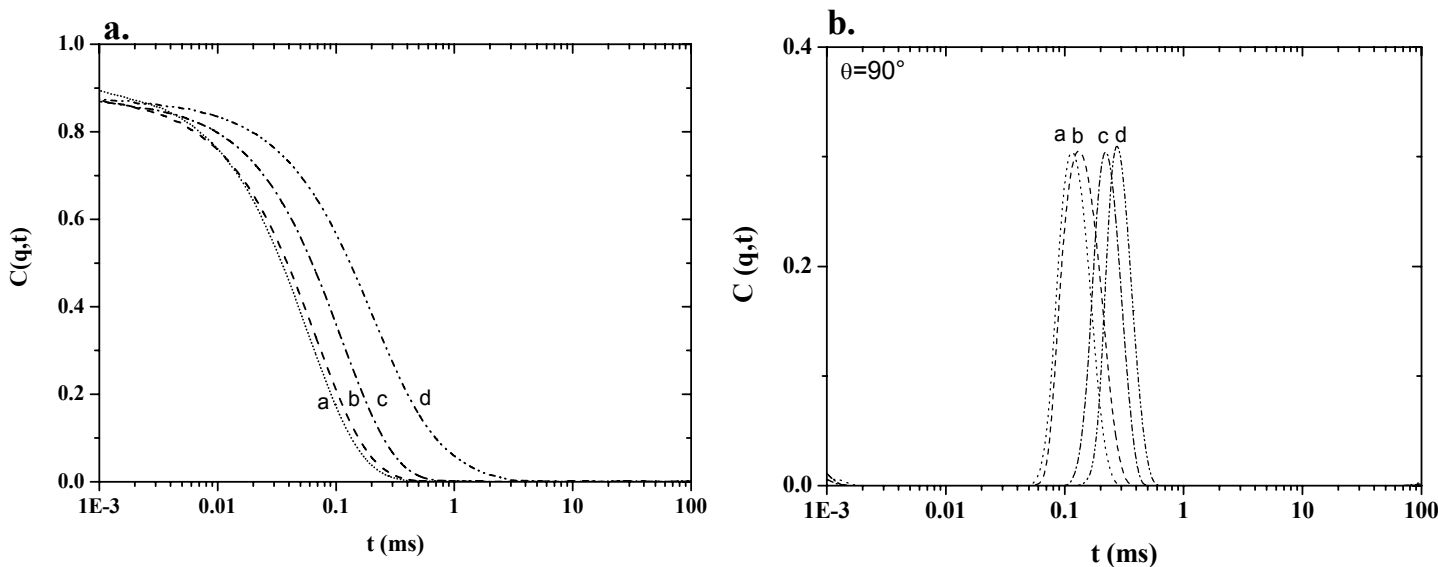
Après avoir étudié le comportement des copolymères en peigne en bon solvant, une étude de ces mêmes systèmes a été réalisée en solvant sélectif et en solvant  $\theta$  (polystyrène). Ces travaux ont été réalisés dans le but d'observer une éventuelle organisation de ces structures en solution. Le rôle de l'architecture dans les différents processus d'auto-assemblage n'est en effet pas connu et fait l'objet de ces travaux. L'étude de ces objets s'appuie sur deux techniques complémentaires, la diffusion de la lumière et la microscopie à force atomique. Dans cette partie du manuscrit, nous présenterons et comparerons les données obtenues pour chaque type d'architecture de copolymères en peigne.

### II-C-1. Comportement des macromolécules isolées: copolymères à branches diblocs PS-PI

Les copolymères à branches diblocs PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) ont un comportement à part qui les distinguent des autres architectures. En effet, leur mise en solution dans un solvant sélectif du polyisoprène ne provoque aucun phénomène d'agrégation. Les macromolécules restent plutôt sous forme unimère et forment des solutions stables. Par contre, les dimensions des objets varient drastiquement selon le solvant ou la température. Ceci est directement relié à la nature des branches qui jouent un rôle crucial dans l'évolution des dimensions de la macromolécule en solution.

#### *II-C-1-a. Effet du solvant*

L'influence de la qualité du solvant sur la morphologie et les dimensions des copolymères en peigne à branches diblocs ont été étudiées. La **Figure 52** présente, dans un exemple représentatif, les fonctions d'auto-corrélation  $C(q,t)$  obtenues à  $\theta=90^\circ$  à partir des données de diffusion dynamique de la lumière dans différents solvants (THF, heptane, décane) à  $t=25^\circ\text{C}$  et dans le cyclohexane à  $t=8^\circ\text{C}$ .

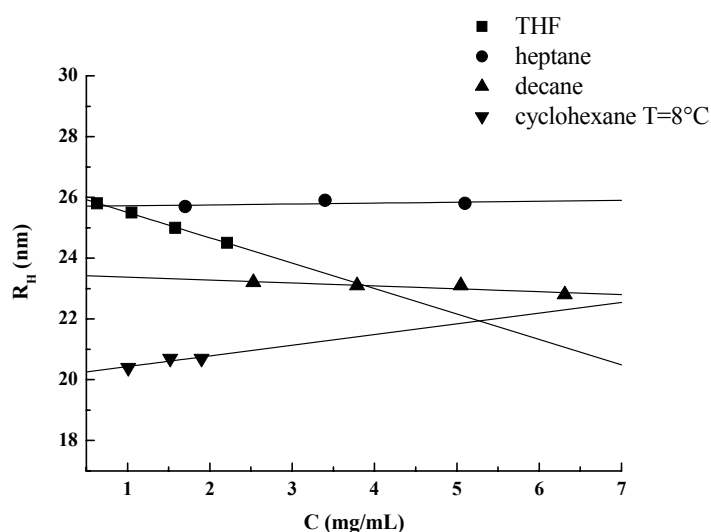


**Figure 52 : a) Fonctions d’auto-corrélation et b) distributions respectives des temps de relaxation pour le copolymère en peigne PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>106-b</sub>-PI<sub>115</sub>) ( $\theta=90^\circ$ ) dans différents solvants (a : THF à  $c=0,6$  g/L, b : heptane à  $c=1,7$  g/L, c : décane à  $c=2,5$  g/L) à  $25^\circ\text{C}$ , et d : cyclohexane ( $c=1,9$  g/L) à  $8^\circ\text{C}$ .**

Un seul temps de relaxation est observé quel que soit le solvant, indiquant la présence d’une seule distribution d’objets. Les fonctions d’auto-corrélation montrent clairement que les macromolécules se trouvent dans un état isolé, que ce soit dans un bon solvant (THF) ou dans un solvant sélectif du polyisoprène (heptane, décane, cyclohexane). La distribution des particules est étroite et monomodale, et ne montre aucun signe d’agrégation des macromolécules. Cette distribution est indépendante de l’angle de diffusion. Pour chaque concentration étudiée, les temps de relaxation des copolymères en peigne ont été analysés suivant la méthode CONTIN.

La **Figure 53** présente l’évolution du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration du peigne PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>106-b</sub>-PI<sub>115</sub>) dans différents solvants. Les résultats confirment que le THF, bon solvant pour le copolymère en peigne à branches diblocs PS-*b*-PI, conduit à la plus grande expansion de la macromolécule. Dans ce cas, les branches polystyrène et polyisoprène sont dans une conformation « étendue ». Dans le cas de l’heptane, du décane à  $t=25^\circ\text{C}$  et du cyclohexane à  $t=8^\circ\text{C}$  (température prise au-dessous de la température  $\theta$  pour le PS), le rayon hydrodynamique réel devient plus petit et décroît dans l’ordre

heptane>décane>cyclohexane. Rappelons qu'il s'agit de solvants sélectifs du polyisoprène et donc de mauvais solvant pour le polystyrène. Une contraction du cœur de PS est alors observée, car ce dernier se trouve dans un milieu inadéquat et tend à s'effondrer. Cependant, la couronne de polyisoprène protège le cœur de polystyrène et maintient la macromolécule dans un état stable en solution. Le copolymère en peigne se comporte comme une « micelle unimoléculaire ». Ainsi, le volume hydrodynamique réel de la macromolécule diminue de 121% entre le bon solvant (THF) et le mauvais solvant (cyclohexane à  $t=8^{\circ}\text{C}$ ) (**Tableau 12**).



**Figure 53 :** Variation du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration du PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>106-b</sub>-PI<sub>115</sub>) dans différents solvants.

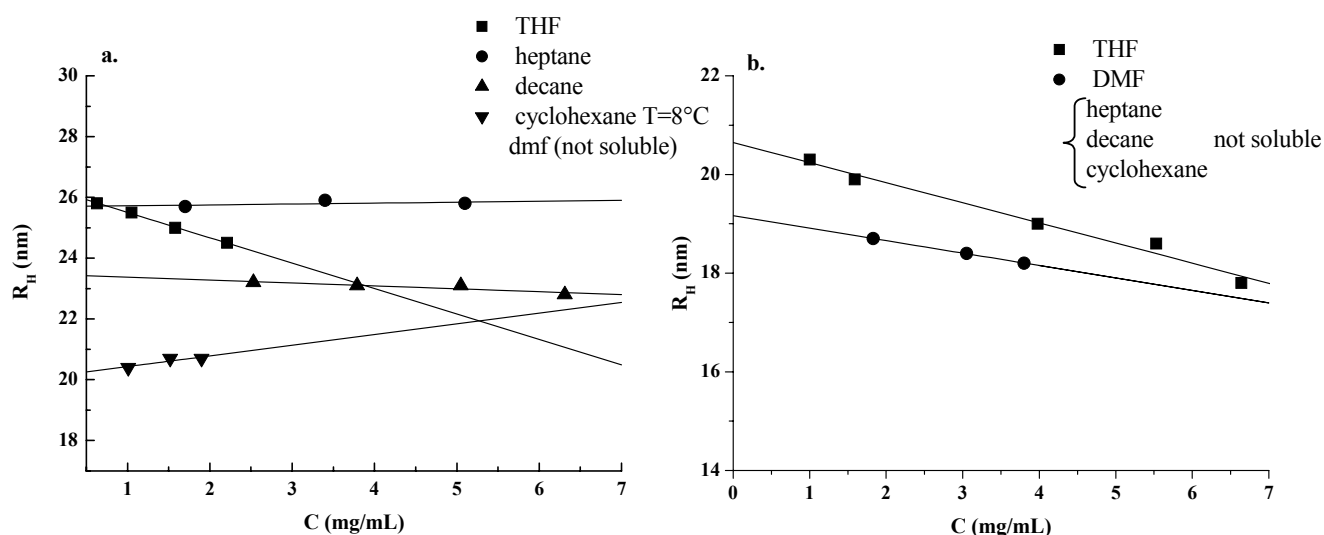
Solvant	$R_H^0$ (nm)
THF	26.3
Heptane	25.7
Decane	23.5
Cyclohexane (T=8°C)	20.2

**Tableau 12 :** Evolution du rayon hydrodynamique  $R_H^0$  du PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>106-b</sub>-PI<sub>115</sub>) dans différents solvants à  $t=25^{\circ}\text{C}$ .

### II-C-1-b. Rôle de la « couronne » de polyisoprène

Dans les exemples présentés ci-dessus, les copolymères en peigne à branches diblocs se présentent sous forme isolée et stable, que ce soit en bon solvant ou dans un solvant sélectif de la couronne de polyisoprène. Ce comportement n'est cependant pas toujours vrai et va dépendre des fractions volumiques en PS et PI. La taille de la couronne devient un paramètre important pour la solubilisation de ces objets.

Les **Figures 54a** et **54b** présentent respectivement l'évolution du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration du peigne  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{115})$  et du  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{21})$  dans différents solvants. Le copolymère en peigne  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{115})$  est soluble quel que soit le solvant sélectif du polyisoprène et se présente sous forme unimoléculaire en solution (cf. II-C-1-a). Ceci est dû à la couronne de polyisoprène qui protège les branches polystyrène et permet la stabilisation de la macromolécule en solution. Par contre, il s'avère impossible de solubiliser le copolymère en peigne  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{21})$  dans ces mêmes solvants sélectifs (heptane, décane et cyclohexane à  $t=8^\circ\text{C}$ ) (**Figure 31b**). Dans ce cas, la longueur des branches polyisoprène est trop courte et ne peut « protéger » le cœur de polystyrène, ce qui provoque la précipitation du polymère. Afin de solubiliser cette macromolécule dans un solvant sélectif du PS, il faut utiliser le DMF (solvant sélectif du polystyrène), ce qui démontre la prédominance des blocs PS sur les blocs PI dans le cas de ce copolymère.



**Figure 54 : Evolution du rayon hydrodynamique en fonction de la concentration pour le copolymère en peigne a)  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{115})$  et b)  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-}b\text{-PI}_{21})$  dans différents solvants.**

#### II-C-1-c. Effet de la température dans un solvant $\theta$

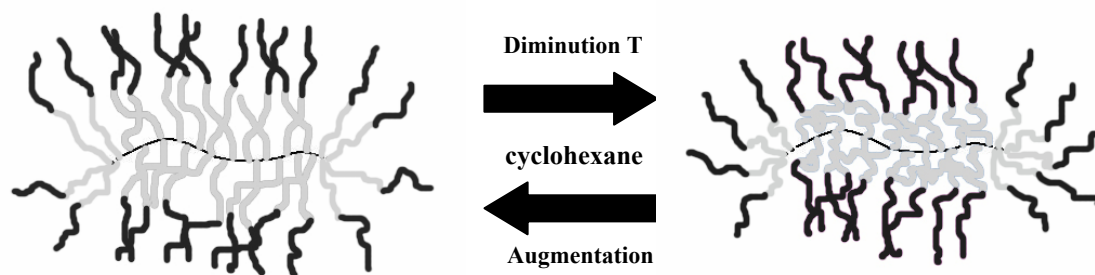
L'effet de la température sur les dimensions moléculaires et sur l'organisation des copolymères en peigne  $\text{PCEVE-g-PS}$  et  $\text{PCEVE-g-(PS-}b\text{-PI)}$  ont été étudiés dans un solvant  $\theta$  du PS (cyclohexane). Le **Tableau 13** présente l'évolution du rayon hydrodynamique du copolymère en peigne dans le cyclohexane en fonction de la température. Cette dernière a été

variée entre  $8 < t < 55^{\circ}\text{C}$  afin de pouvoir étudier la macromolécule dans des conditions de mauvais et bon solvant.

**Tableau 13 : Evolution du  $R_H$  en fonction de la température pour différents copolymères en peigne  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_x\text{-b-PI}_y\text{)}$  dans le cyclohexane.**

n°.	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS-PI	$R_{H0}$ $t=55^{\circ}\text{C}$ (nm)	$R_{H0}$ $t=45^{\circ}\text{C}$ (nm)	$R_{H0}$ $t=35^{\circ}\text{C}$ (nm)	$R_{H0}$ $t=25^{\circ}\text{C}$ (nm)	$R_{H0}$ $t=15^{\circ}\text{C}$ (nm)	$R_{H0}$ $t=8^{\circ}\text{C}$ (nm)
1	230-106-0	16,4	16,0	15,8	15,2	precipité	precipité
2	230-106-21	19,3	18,8	18,5	17,7	Début de precipitation	Début de precipitation
3	230-106-115	25,0	24,5	23,5	23,2	-	20,2

Dans le cyclohexane, la diminution de la température entraîne une diminution du rayon hydrodynamique des copolymères en peigne. Le rayon hydrodynamique du  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-PS}_{106}$  diminue entre  $55 > t > 25^{\circ}\text{C}$ . A plus basse température en dessous de la température  $\theta$ , le cyclohexane devient un mauvais solvant pour le polystyrène (cf. II-B), ce qui entraîne la précipitation de la macromolécule. Dans le cas des copolymères à branches diblocs (2) et (3), le rayon hydrodynamique diminue également avec la température. Le copolymère en peigne avec le petit bloc polyisoprène (2) commence à précipiter à  $t=15^{\circ}\text{C}$ , tandis que le copolymère en peigne avec les grandes branches polyisoprène reste soluble en solution grâce à son épaisse couronne de polyisoprène qui protège le polystyrène et évite ainsi la précipitation de la macromolécule. Dans ces conditions, une diminution de la température entraîne une forte contraction du cœur de polystyrène qui résulte en une diminution de sa taille et de l'ensemble de la macromolécule (**Schéma 55**). Dans le cas du copolymère en peigne  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{106}\text{-b-PI}_{115})$ , la variation du volume de la macromolécule est de plus de 90% entre  $t=55^{\circ}\text{C}$  et  $t=8^{\circ}\text{C}$ . Ce comportement réversible est caractéristique d'une macromolécule thermosensible.



**Schéma 55 : Processus de contraction/extension du cœur de polystyrène en fonction de la variation de la température pour le copolymère en peigne à branches diblocs dans le cyclohexane.**

*II-C-1-d. Etude comparative entre copolymères en peigne à branches diblocs et copolymères linéaires diblocs*

Les copolymères linéaires diblocs ayant des blocs non compatibles s'assemblent et s'organisent spontanément en solution dans un solvant sélectif de l'un des blocs pour former des micelles. Les copolymères en peigne diblocs, de par leur architecture, sont comparables à des micelles. Pour cette raison, nous avons souhaité comparer les propriétés en solvant sélectif des copolymères en peigne à branches diblocs et des copolymères linéaires diblocs PS-*b*-PI. Le **Tableau 14** présente les caractéristiques dimensionnelles de ces deux systèmes dans l'heptane (solvant sélectif du PI), pour une fraction volumique proche de chacun des deux blocs.

**Tableau 14 : Caractéristiques dimensionnelles des copolymères linéaires diblocs PS-*b*-PI et d'un copolymère en peigne à branches diblocs PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) dans l'heptane.**

$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_w$ (LS) <sup>b</sup> (g/mol)	$\overline{M}_w$ (LS) <sup>c</sup> (g/mol) $\times 10^{-6}$	Nombre d'agrégation	$R_H^0$ (nm)	$R_g$ (nm)	$R_g/R_H$	$\Phi_v$ PS/PI
Copolymères linéaires diblocs PS- <i>b</i> -PI							
166-278 <sup>163</sup>	36200	3,98	110	23	14,7	0,64	44/56
512-667 <sup>a, 164</sup>	98700	24,00	243	45,7	24,2	0,53	50/50
Copolymères en peigne à branches diblocs PS-PI							
230-122-192	$6,02 \times 10^6$	6,02	230	34,3	39,0	1,14	45/55

<sup>a)</sup> système étudié dans le décane. Nous avons considéré par approximation que le décane a des propriétés proches à celle de l'heptane <sup>b)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans le THF à 25°C <sup>c)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans l'heptane à 25°C.

Si l'on se place dans les conditions où le degré de polymérisation du bloc PS et du bloc PI sont quasiment identiques pour le copolymère linéaire dibloc PS<sub>166</sub>-*b*-PI<sub>278</sub> et pour le copolymère en peigne PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>122</sub>-*b*-PI<sub>192</sub>), il est intéressant de voir que le nombre d'agrégation est beaucoup plus faible pour le copolymère linéaire dibloc. Si les dimensions de la micelle sont proches, les morphologies adoptées sont différentes : l'une est une sphère

( $\rho=0,64$ ), l'autre à une structure entre sphère et chaîne vermiculaire ( $\rho=1,14$ ) dont la longueur dépend directement de la longueur du tronc PCEVE.

Si l'on veut se placer dans les conditions où le nombre d'agrégation du copolymère linéaire est proche ( $\sim 230$ ) à celui du peigne, on doit alors faire appel à des copolymères linéaires possédant des blocs PS-*b*-PI beaucoup plus longs ( $\times 3,5$ , PS<sub>512</sub>-*b*-PI<sub>667</sub>) que ceux constituant les branches diblocs du copolymère en peigne. La taille de la micelle formée par les copolymères linéaires diblocs est alors très supérieure à celle du copolymère en peigne.

La morphologie différente des objets correspondant à ces deux structures s'explique par leur mode d'assemblage. En effet, le peigne impose par sa propre structure les caractéristiques dimensionnelles de la micelle unimoléculaire (longueur du tronc/longueur des branches) tandis que les copolymères diblocs subissent les conditions du milieu. Les copolymères en peigne présentent donc l'avantage de permettre le contrôle du nombre « d'agrégation », en modifiant la longueur du squelette, avec pour conséquence de pouvoir ajuster leur forme sphérique à cylindrique en jouant sur des paramètres tels que la longueur du tronc et des branches. Dans le cas des copolymères linéaire diblocs, le passage de micelles sphériques à cylindriques dépend principalement de la fraction massique entre les deux blocs et des conditions de réaction.

## II-C-2. Auto-assemblage des copolymères en peigne

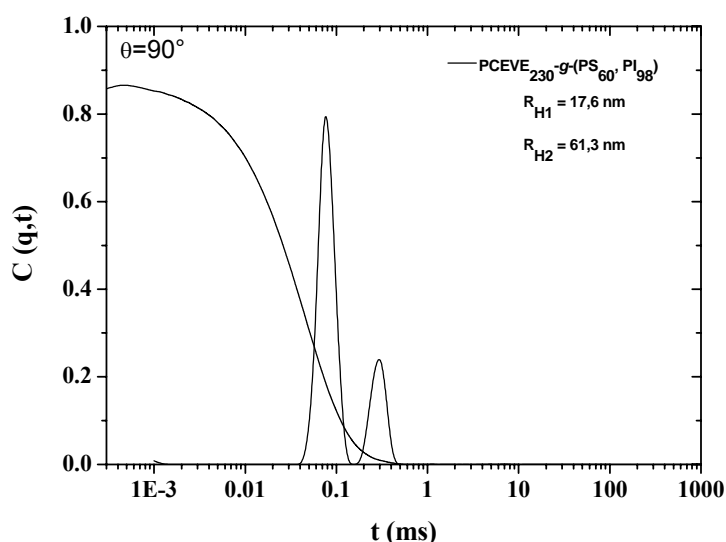
La formation de pseudo-micelles unimoléculaires dans le cas des peignes n'exclut pas a priori que ces objets s'auto-assemblent pour former des agrégats ou des micelles géantes. Nous avons examiné quel pouvait être l'impact de la typologie des copolymères en peigne sur ces propriétés d'auto-assemblage en solvant sélectif.

Les copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches et de type « peigne-*b*-peigne » ont été étudiés en solution diluée dans un solvant sélectif afin de tester leur capacité à s'auto-assembler. Dans un premier temps, nous avons vérifié la formation d'agrégats en solution. Ces structures n'étant pas directement soluble dans le solvant, les solutions ont donc été préparées par « la méthode des co-solvants », avec des concentrations en polymère comprises entre 0,1 et 1 g/L. Dans un second temps, les dimensions et la

morphologie de ces objets ont été déterminées par des techniques complémentaires telles que la diffusion de la lumière et la microscopie à force atomique.

### *II-C-2-a. Copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches*

Ces objets ont été étudiés en solution diluée dans un solvant sélectif du polyisoprène (heptane). La **Figure 56** présente un exemple représentatif des fonctions d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et des distributions en taille des particules obtenues à  $\theta=90^\circ$  à partir des données de diffusion dynamique de la lumière pour un copolymère en peigne à branches PI, PS réparties de façon statistique.



**Figure 56 : Fonction d'auto-corrélation et distribution des temps de relaxation (CONTIN) pour le copolymère en peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>) dans l'heptane à c=4,6g/L à 25°C.**

L'observation de deux temps de relaxation indique la présence de deux distributions d'objets présentant chacune des tailles étroites et monomodales. Il est difficile d'en déduire un processus de micellisation puisque des macromolécules isolées ( $R_{H1}=17,6$  nm) sont mélangées à des objets de grande taille ( $R_{H2}=61,3$  nm). Si l'on envisageait une structure micellaire, la proportion de ces dernières serait faible par rapport aux macromolécules unimères. Les copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire des branches ne



semblent pas s'organiser en solution dans ces conditions. Ces résultats montrent qu'une majeure partie des macromolécules sont sous forme isolée et sont stables en solution dans cette configuration. On peut penser que les branches polyisoprène protègent, en formant une couronne, les branches polystyrène vraisemblablement à l'état collapsé au cœur des macromolécules. D'autres copolymères, au contraire, s'agrègent. Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15 : Caractéristiques dimensionnelles des copolymères en peigne PCEVE-g-(PS, PI) (2 et 3) dans l'heptane.**

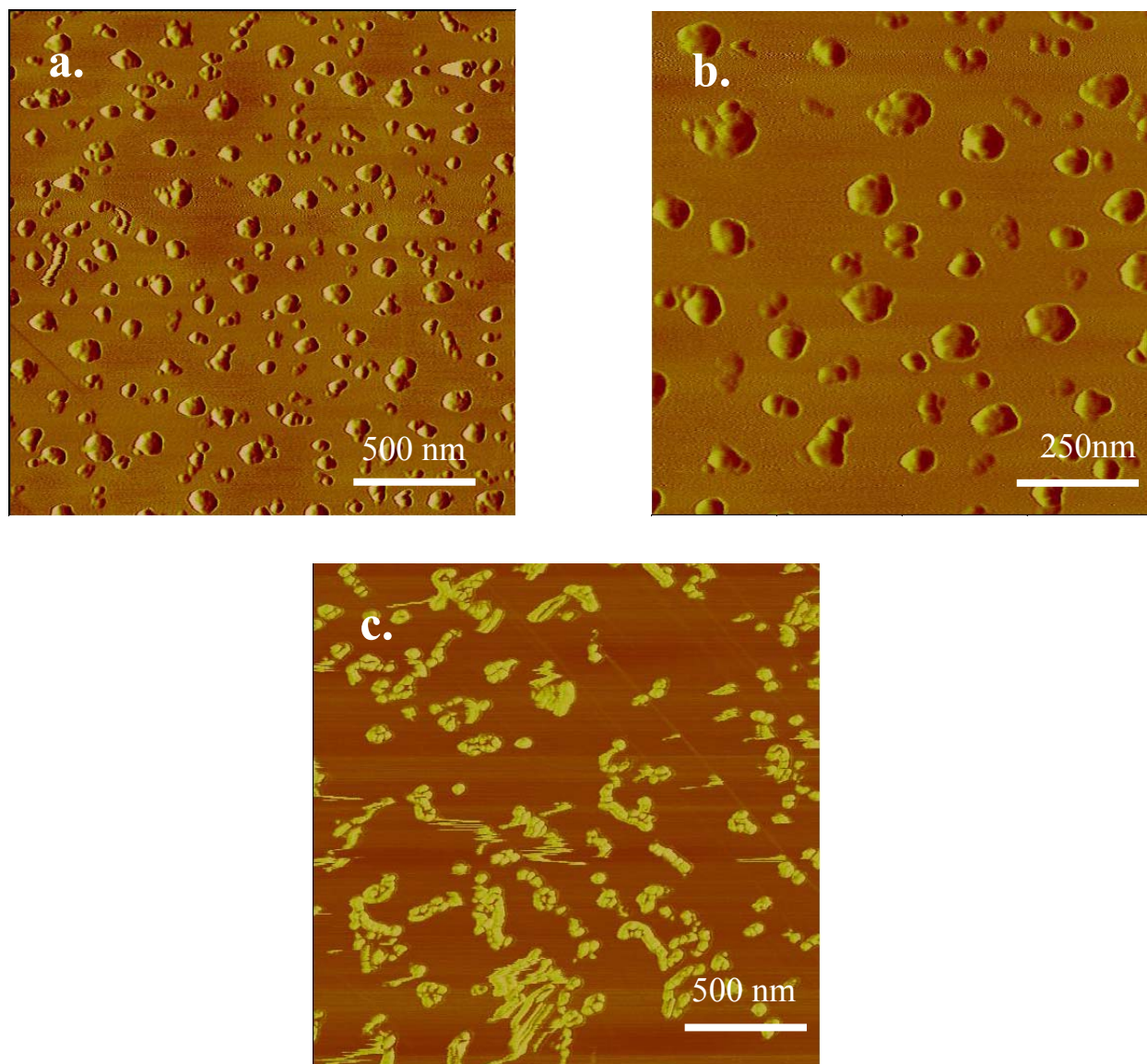
n°	$\overline{DP}_n$ PCEVE-PS, PI	$\overline{M}_w$ (LS) (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	$R_{HI}^0$ (nm)	$R_{H2}^0$ (nm)
2	230-86, 57	2,47	17,1	43,6
3	230-86, 98	3,11	17,6	61,3

Après avoir étudié l'organisation de ces macromolécules en solution diluée par diffusion de la lumière, nous les avons examinées en imagerie par microscopie à force atomique afin d'observer à partir du dépôt, depuis un solvant sélectif, la morphologie adoptée par ces différents objets dans le solide.

La préparation des échantillons est réalisée par dépôt par spin-coating d'une goutte d'une solution très diluée de polymère dans l'heptane sur une surface de graphite HOPG. L'échantillon est alors observé sous la forme d'un dépôt sec.

La **Figure 57** présente trois images AFM obtenues pour les échantillons de copolymères en peigne à branches aléatoires PS, PI : le PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>57</sub>) et le PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>). Les images de la **Figure 57a** et de la **Figure 57b** indiquent la présence de deux types d'objets : les uns de petites tailles sphériques, dont la dimension moyenne a été évaluée à  $d_1=36,8$  nm, et les autres de plus grande taille quasiment sphérique, dont la taille a été évaluée à  $d_2=86,8$ nm. L'image de la **Figure 57c**, correspondant au peigne PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>57</sub>), présente également des structures correspondant à des macromolécules isolées et à des agrégats dont la forme est aléatoire. Ces résultats, même si l'on doit prendre en compte l'effet du support, sont en bon accord avec les résultats obtenus en diffusion de la lumière où nous

avons mis en évidence la présence de macromolécules isolées et d'agrégats. On peut conclure, de ces différentes analyses, que les copolymères en peigne à branches aléatoires PS, PI ne s'assemblent pas de façon organisée et ont tendance à rester sous forme de macromolécules isolées, les branches polyisoprène stabilisant l'ensemble de la macromolécule.

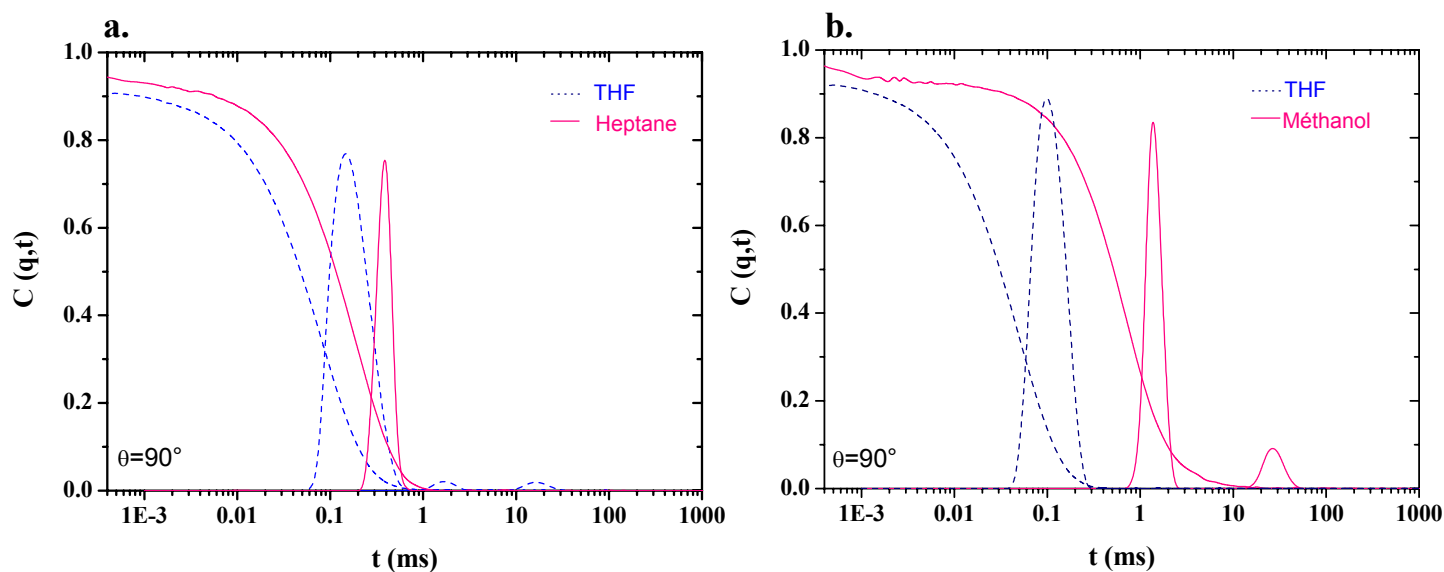


**Figure 57 : Images de phase (a) et (b) du  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{86}, \text{PI}_{98})$ , (c) du  $\text{PCEVE}_{230}\text{-g-(PS}_{86}, \text{PI}_{57})$  déposé sur un substrat de graphite obtenues par AFM .**

## II-C-2-b. Copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne »

Les copolymères de type « peigne-*b*-peigne » PS-PI et PS-PEO ont été étudiés en solution diluée respectivement dans un solvant sélectif du polyisoprène (heptane) et du poly(oxyde d'éthylène) (méthanol).

La **Figure 58** rassemble les fonctions d'auto-corrélation  $C(q,t)$  et les distributions en taille des particules obtenues à  $\theta=90^\circ$  à partir des données de diffusion dynamique de la lumière.

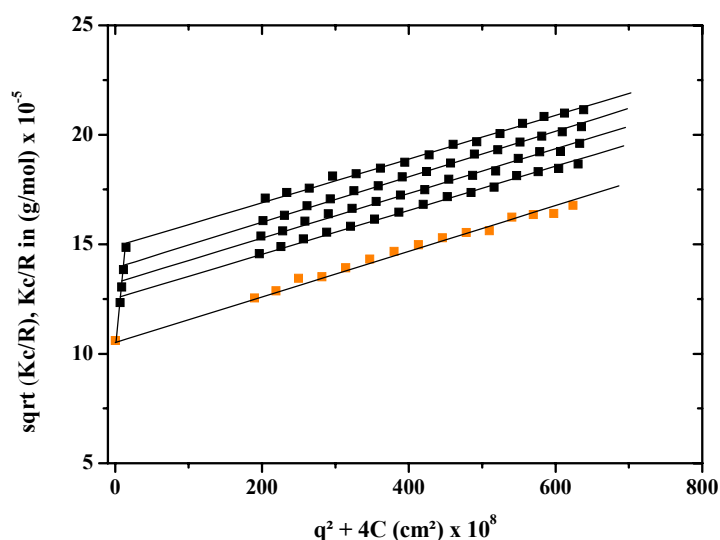


**Figure 58a :** Comparaison des fonctions d'auto-corrélation et des distributions des temps de relaxation en bon solvant et solvant sélectif pour le (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>370</sub>-*g*-PI<sub>60</sub>) ( $c=4,1$  g/L dans THF,  $c=2,4$  g/L dans heptane).

**Figure 58b :** Comparaison des fonctions d'auto-corrélation et des distributions des temps de relaxation en bon solvant et solvant sélectif pour le (PCEVE<sub>230</sub>-*g*-PS<sub>79</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>80</sub>-*g*-PEO<sub>60</sub>) ( $c=2,0$  g/L dans THF,  $c=, 2,2$  g/L dans méthanol).

Dans le cas des copolymères « peigne-*b*-peigne » PS-PI (**Figure 58a**), un seul temps de relaxation est observé dans le THF et dans l'heptane. Toutefois, le temps de relaxation est beaucoup plus long dans le cas du solvant sélectif que dans le bon solvant. Ces observations semblent confirmer l'auto-assemblage de ces structures en solution. La distribution des objets est étroite et monomodale. On peut penser que les micelles qui se forment sont constituées d'un cœur riche en polystyrène et d'une couronne riche en polyisoprène. La structure de ces objets a été également étudiée par diffusion de la lumière statique (**Tableau 16**). Leur masse molaire très élevée, déterminée par la méthode du diagramme de Zimm (**Figure 59**), conforte

la formation de micelles associant plusieurs macromolécules. Le nombre d'agrégation est relativement bas et est compris entre 8 et 24 selon la composition du peigne. Cela suffit pour générer une micelle stable. Les rapports  $R_g/R_H$ , compris entre  $0,66 < R_g/R_H < 0,76$ , indique que ces micelles adoptent une forme sphérique (**Tableau 16**).



**Figure 59 :** Diagramme de Zimm du copolymères en peigne du (PCEVE<sub>390</sub>-g-PS<sub>60</sub>)-b-(PCpyranEVE<sub>370</sub>-g-PI<sub>60</sub>) dans l'heptane à 25°C.

Dans le cas des copolymères « peigne-*b*-peigne » PS-PEO (**Figure 58b**), deux temps de relaxation sont observés pour les particules solubilisées dans le méthanol (solvant sélectif du PEO). Le premier temps de relaxation est beaucoup plus long dans le cas du solvant sélectif que dans le bon solvant. Ceci indique la formation d'objets de beaucoup plus grande taille que dans le THF. Cette évolution semble suggérer que ces objets s'organisent en micelles qui pourraient être constituées d'un cœur de polystyrène et d'une couronne de poly(oxyde d'éthylène). La distribution des particules est étroite et monomodale. Le second pic peut être attribué à des agrégats, toutefois, dont la proportion apparaît être faible. Les paramètres structuraux sont rassemblés dans le **Tableau 16**.

**Tableau 16 : Caractéristiques dimensionnelles de copolymères en peigne (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI) et (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PEO).**

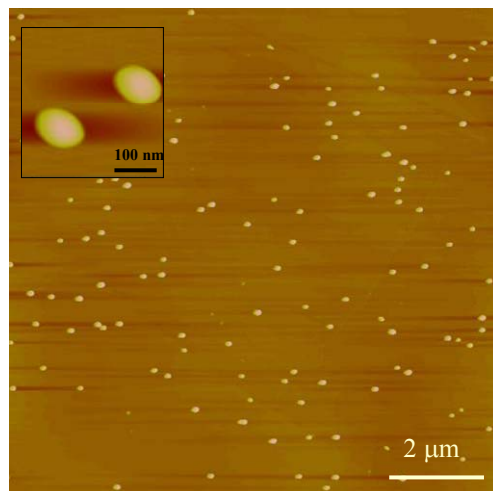
n°	$\overline{DP}_n$	$\overline{M}_w$ (LS) <sup>a</sup> (g/mol)x10 <sup>-6</sup>	Nombre d'agrégation	R <sub>H</sub> <sup>0</sup> (nm)	R <sub>g</sub> (nm)	R <sub>g</sub> /R <sub>H</sub>
<b>(PCEVE-<i>g</i>-PS)-<i>b</i>-(PCpyranEVE-<i>g</i>-PI)</b>						
1	(390-60)-(370-60)	26,2	8	69,8	46,3	0,66
2	(300-58)-(474-62)	83,9	24	94,9	72,4	0,76
<b>(PCEVE-<i>g</i>-PS)-<i>b</i>-(PCpyranEVE-<i>g</i>-PEO)</b>						
3	(230-79)-(80-60)	-	-	117,1	-	-

<sup>a)</sup>  $\overline{M}_{w,exp}$  déterminée par diffusion de la lumière (LS) dans l'heptane à 25°C : dn/dc=0.177, 0.174 ml/g respectivement pour le (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI) (1), (2).<sup>165</sup>

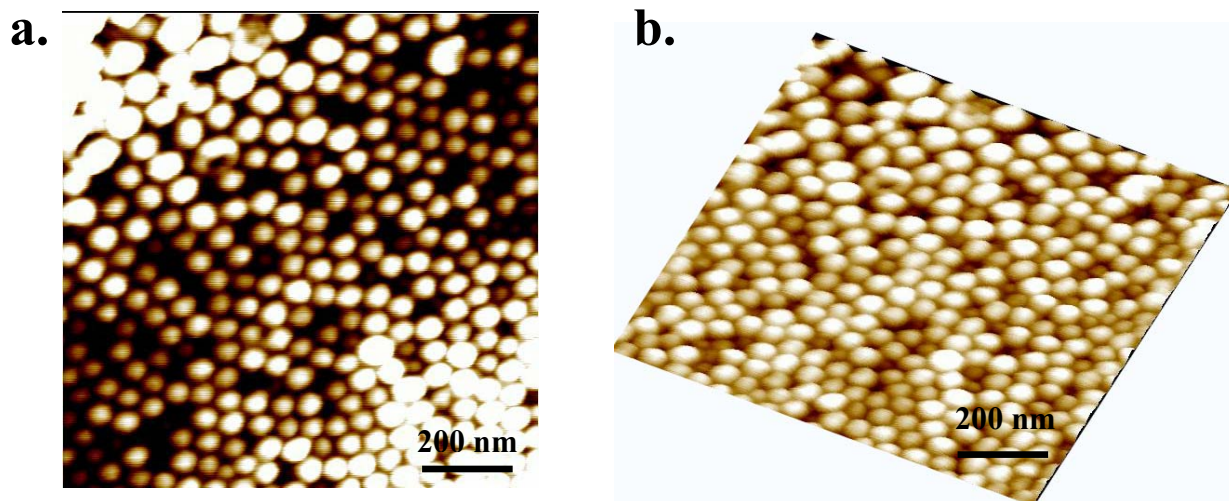
Les différents copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » ont été également caractérisés par AFM. Pour cela, des solutions très diluées de polymère, dans l'heptane dans le cas du PS-PI et dans le méthanol pour les copolymères PS-PEO (c=0,2 g/L), ont été préparées et déposées par spin-coating sur un support de mica ou de graphite selon l'affinité de l'objet.

Les **Figures 60 et 61** présentent trois clichés AFM obtenus pour les copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne ». La **Figure 60** correspond à l'image topographique du copolymère en peigne (PCEVE<sub>300-g</sub>-PS<sub>58</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>474-g</sub>-PI<sub>62</sub>) et les **Figures 61a et 61b** correspondent aux images topographiques du copolymère en peigne (PCEVE<sub>230-g</sub>-PS<sub>79</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>80-g</sub>-PEO<sub>60</sub>). Ces images montrent clairement dans les deux cas la formation de micelles sphériques individuelles, de taille homogène, en accord avec les résultats obtenus par diffusion de la lumière. Les dimensions des macromolécules (diamètre d et hauteur h) ont pour valeur moyenne d=123 nm et h=41 nm pour le (PCEVE<sub>390-g</sub>-PS<sub>60</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>370-g</sub>-PI<sub>60</sub>), d=73 nm et de hauteur équivalente pour le (PCEVE<sub>230-g</sub>-PS<sub>79</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>80-g</sub>-PEO<sub>60</sub>). Les valeurs mesurées pour le copolymère « peigne-*b*-peigne » PS-PI sont en accord avec les valeurs de la diffusion de la lumière (R<sub>H</sub><sup>0</sup>=69,8 nm). Par contre, les dimensions

mesurées par AFM pour le copolymère « peigne-*b*-peigne » PS-PEO sont inférieures à celles mesurées par diffusion ( $R_H^0=117,1$  nm). Cette différence peut s'expliquer par une préparation différente des deux échantillons, mais n'a pas pu être vérifiée par manque de matière.



**Figure 60 : Image topographique du (PCEVE<sub>390</sub>-*g*-PS<sub>60</sub>)-*b*-(PCpyranEVE<sub>370</sub>-*g*-PI<sub>60</sub>).**



**Figure 61 : Images topographiques (a) et (b) du (PCEVE<sub>230</sub>-*g*-PS<sub>79</sub>)-*b*-(POHEVE<sub>80</sub>-*g*-PEO<sub>60</sub>) déposé sur mica obtenues par AFM.**

En conclusion, l'étude du comportement en solvant sélectif des différents types d'architecture en peigne en solution diluée a permis de mettre en évidence différents processus d'auto-assemblage. Les copolymères en peigne à distribution aléatoire de branches ne présentent

aucune tendance à s'organiser et leur stabilisation en solution conduit à la formation d'agrégats. Les copolymères en peigne à branches diblocs ne s'auto-assemblent pas, mais restent sous forme unimère en solution, en raison d'une bonne protection du cœur PS par la couronne PI. Ils changent de taille en réponse à des stimuli externes tels que solvant ou température tout en restant sous forme unimère. Enfin, les polymères de type « peigne-*b*-peigne » s'assemblent pour former des micelles proches de celles formées par des copolymères à blocs linéaires, en donnant notamment des micelles sphériques.

### **III. Etudes en masse des copolymères en peigne**

#### **III-A. Nano-organisation en masse des copolymères en peigne**

L'étude des morphologies auto-assemblées formées par les copolymères en peigne en masse a été réalisée par diffusion des rayons-x aux petits angles (Small Angle X-Rays Scattering, SAXS). L'analyse des échantillons par cette technique nécessite la préparation de films de polymère. Les mesures ont été réalisées en faisant varier plusieurs paramètres tels que la fraction volumique du bloc polyisoprène, la température et les conditions de solvant (bon solvant ou solvant sélectif utilisé pour la préparation des films). Pour notre étude, la distance entre l'échantillon et le détecteur est de  $\sim 106$  cm, ce qui nous renseigne sur une organisation à grande échelle ( $0,01 \leq q \leq 0,20 \text{ \AA}^{-1}$ ).

##### **III-A-1. Préparations des films de copolymères en peigne**

L'analyse des échantillons par la technique de diffusion des rayons-x nécessite dans un premier temps la préparation de films de polymère. Pour cela, les macromolécules sont d'abord solubilisées dans un bon solvant ou dans un solvant sélectif, puis ce dernier est évaporé (sous atmosphère saturée) très lentement sur une semaine. Ainsi, au cours du processus d'évaporation, la concentration en polymère augmente et un phénomène de micro-séparation de phase se met en place, en raison de l'incompatibilité des blocs polystyrène et polyisoprène. Ceci peut conduire à une organisation au sein du matériau. Parfois, un recuit est nécessaire pour faciliter cet arrangement. Le recuit est un traitement thermique consistant à chauffer un système au-delà de sa température de transition vitreuse (ou éventuellement de sa



fusion si le matériau est semi-cristallin). Ceci confère aux macromolécules une mobilité suffisante qui leur permet éventuellement de mieux s'organiser. Dans notre étude, le recuit a été réalisé à  $t=120^{\circ}\text{C}$ .

### III-A-2. Etude de l'organisation des copolymères en peigne par diffusion des rayons-x

Chaque type d'architecture de copolymères en peigne a été analysé par diffusion des rayons-x en bon solvant (THF) et dans un solvant sélectif du polyisoprène (heptane). Notons cependant que seuls les résultats des copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » ne seront pas mentionnés dans ce manuscrit, car ils n'ont donné aucun résultat satisfaisant. Notre objectif était de vérifier une éventuelle organisation de ces différents objets et de comparer leur impact sur le processus de micro-séparation de phase.

#### *III-A-2-a. Nano-organisation des copolymères en peigne dans le THF*

Notre première étude a porté sur la caractérisation de films de polymère obtenus par évaporation d'une solution de THF. Rappelons que le THF est un bon solvant pour les blocs polystyrène et polyisoprène et n'induit donc pas la formation de structures organisées en solution. Le phénomène de micro-séparation de phase résulte uniquement de l'incompatibilité chimique entre les blocs constitutifs, la force motrice étant définie par le paramètre de Flory-Huggins  $\chi$ , et sur un facteur entropique (contrainte conformationnelle liée à la structure en peigne). Notre raisonnement a été fondé en considérant les branches indépendantes.

#### *III-A-2-a-1. Propriétés des copolymères PCEVE-g-(PS, PI)*

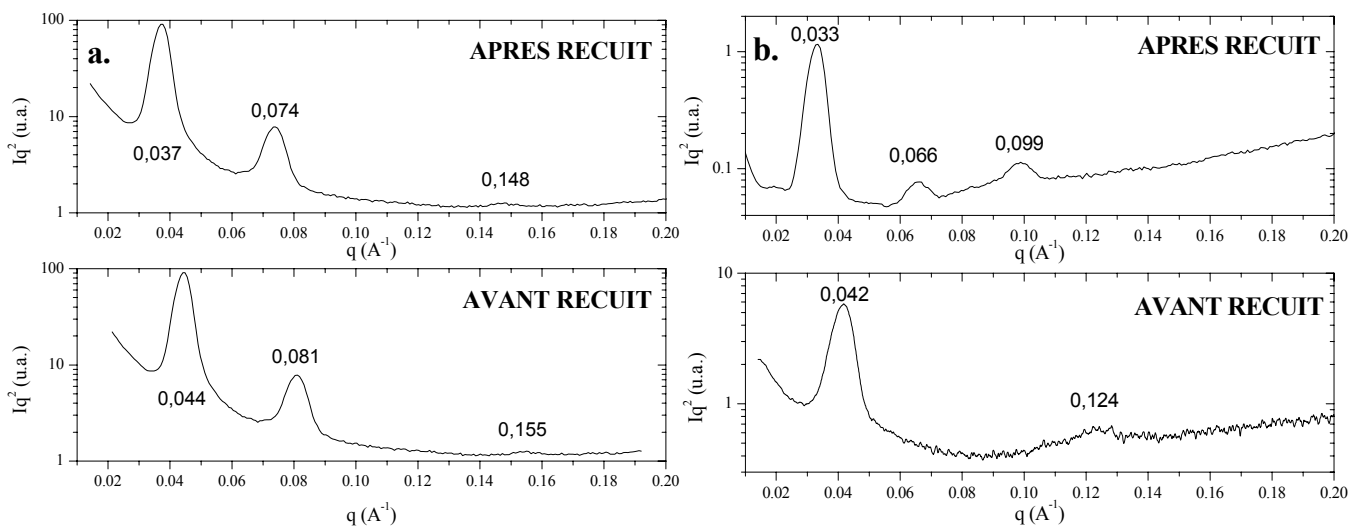
Les **Figures 62a et 62b** présentent l'intensité diffusée par les deux systèmes de copolymères en peigne présentant une distribution aléatoire de branches polystyrène et polyisoprène, PCEVE-g-(PS, PI), en fonction du vecteur d'onde  $q$ , avant et après recuit.

Les profils de diffusion **avant recuit** font apparaître la présence d'une série de pics de Bragg dont les positions sont a priori la signature d'une phase de type lamellaire. Le pic de corrélation d'ordre 2 (**Figure 62b**) a disparu dans le cas du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>). Ceci est dû au fait que le pic de corrélation d'ordre 2 coïncide avec le minimum du facteur de forme  $P(q)$  de la structure lamellaire. Cette situation est généralement observée dans les phases



lamellaires lorsque la fraction volumique de chaque bloc est identique, ce qui est le cas puisque  $\Phi_{V\ PS} \sim \Phi_{V\ PI} \sim 0,50$ .<sup>166</sup> Aussi, il réapparaît après recuit, car le facteur de structure  $S(q)$  augmente et la contribution de  $P(q)$  est moins importante. Cet effet est également couplé à des paramètres morphologiques différents. Cependant, le profil de diffusion laisse apparaître un pic de diffusion du troisième ordre confirmant la phase de type lamellaire (**Figure 62a**).

Les différents paramètres caractéristiques de la morphologie lamellaire ont été évalués. La distance entre les lamelles est calculée à partir de la position de  $q^*$  du premier pic de diffusion, selon la relation  $d_{lam} = 2\pi/q$ . Les pics sont bien définis et montrent une faible fluctuation de l'épaisseur des lamelles. Les caractéristiques des principaux peignes sont rassemblées dans le **Tableau 17**.



**Figure 62 :** Représentation  $Iq^2=f(q)$  logarithmique des profils SAXS obtenus pour les copolymères en peigne à répartition de branches aléatoires (a) du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>57</sub>) et (b) du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>).

Etudions à présent l'effet du recuit réalisé pendant deux jours à  $t=120^\circ\text{C}$ . Trois pics de diffusion d'ordre 1, 2 et 3 sont identifiables pour les deux systèmes, corroborant l'hypothèse d'une organisation lamellaire. Le recuit a également favorisé le déplacement des pics de diffusion vers les petites valeurs de  $q$ , ce qui correspond à une augmentation de l'épaisseur des lamelles.

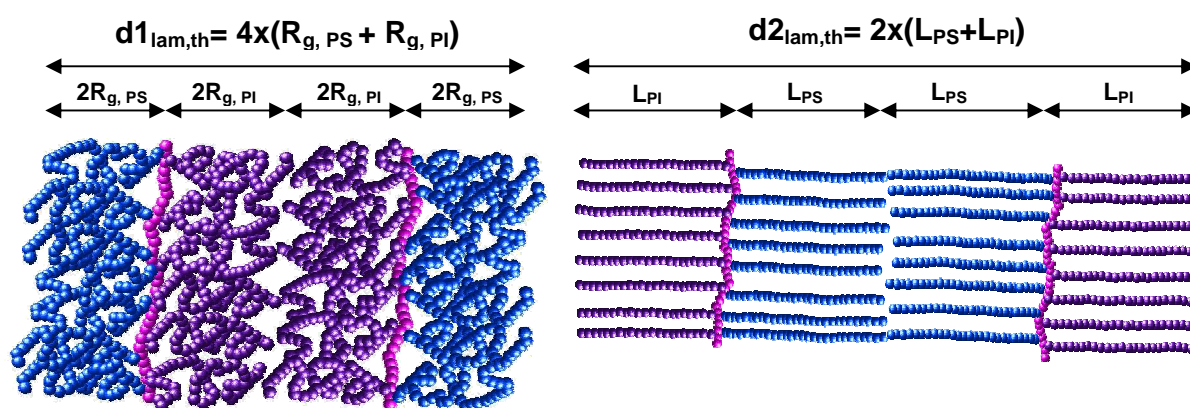
**Tableau 17 : Caractéristiques dimensionnelles et structurales des films de copolymères en peigne obtenus après évaporation dans le THF.**

$\overline{DP}_n$	$\Phi_{v, PS/PI}$	$\chi_{NT}^a$	$d_{lam} \text{ (nm)}^b$	$d_{PS} \text{ (nm)}^c$	$d_{1lam, th} \text{ (nm)}^d$	$d_{2lam, th} \text{ (nm)}^e$	Morphologie
<b>PCEVE-g-(PS, PI)</b>							
230-86, 57	60/40	15,9	14,3/17,0	8,6/10,2	21,6	100	lamellaire
230-86, 98	48/52	20,2	15,0/19,0	7,2/9,1	24,0	141	lamellaire
<b>PCEVE-g-(PS-<i>b</i>-PI)</b>							
230-106-21	87/13	14,2	-	-/-	20,4	74	désordonnée
230-122-78	67/33	22,3	16,1/17,4	10,8/11,7	26,0	139	lamellaire
230-122-192	45/55	34,5	17,9/27,3	8,0/12,3	31,2	253	lamellaire
<b>PS-<i>b</i>-PI (linéaire)</b>							
115-65	70/30	20,1	19,0/19,0 <sup>f</sup>	-	-	-	hexagonale
115-175	46/54	32,3	22,4/22,4	10,3/10,3	30,0	233	lamellaire

<sup>a)</sup> Valeurs calculées selon la formule  $\chi_{NT} = -0,0522 + 48,8/T(K)^{167}$ . <sup>b)</sup> Valeurs calculées avant et après recuit selon la formule de Bragg  $d_{lam} = 2\pi/q$  pour une morphologie lamellaire. <sup>c)</sup> Valeurs calculées selon la relation  $d_{PS} = d_{lam}(1 + \Phi_{PI}/\Phi_{PS})^{-1}$ . <sup>d)</sup>  $d_{1lam, th}$  = distance lamellaire théorique 1 =  $4 \times (R_{g,PS} + R_{g,PI})$  calculée pour des chaînes linéaires juxtaposées en conformation pelote statistique selon les relations  $R_{g,PS} = 2,45 \cdot 10^{-2} M^{0,546}$  et  $R_{g,PI} = 2,75 \cdot 10^{-2} M^{0,513}$  (en bon solvant).<sup>149</sup> <sup>e)</sup>  $d_{2lam, th}$  = distance lamellaire théorique 2 calculée pour des chaînes linéaires juxtaposées en conformation complètement étendue =  $2(0,25DP_{PS} + 0,50DP_{PI})$  (cf. I-C) <sup>f)</sup> distance entre les cylindres en phase hexagonale calculée selon la formule  $d_{hex} = 4\pi/(q\sqrt{3})$ .

Il est intéressant de voir que ce type d'architecture puisse s'agencer de telle manière. Ces structures bénéficient d'un fort pouvoir de ségrégation et se micro-séparent alternant successivement des micro-domaines de polystyrène et de polyisoprène. La libre rotation des branches autour du carbone de la chaîne principale semble permettre aux chaînes polystyrène et polyisoprène de se retrouver de part et d'autre du squelette.

Pour chaque copolymère en peigne, nous avons calculé les longueurs théoriques des chaînes linéaires se trouvant dans une conformation lamellaire. Dans un premier cas, nous faisons l'hypothèse que les chaînes sont juxtaposées avec une conformation pelote statistique ( $d_{1\text{lam,th}}$ ) (**Figure 63**). Dans le second cas, nous faisons l'hypothèse que les chaînes sont juxtaposées avec une conformation complètement étendue ( $d_{2\text{lam,th}}$ ). Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau 17**. En comparant ces valeurs calculées à la distance interlamellaire expérimentale  $d_{\text{lam}}$ , l'expérience montre que cette dernière,  $d_{\text{lam}}$ , est inférieure à  $d_{1\text{lam,th}}$  et  $d_{2\text{lam,th}}$ . Les chaînes semblent donc présenter une conformation gaussienne ainsi qu'une interdigitation entre les chaînes polyisoprène et également entre les chaînes polystyrène.



**Figure 63 :** Représentation en 2D des copolymères en peigne statistiques PCEVE-g-(PS, PI) a) juxtaposés en conformation pelote statistique,  $d_{1\text{lam,th}}$  b) juxtaposés en conformation complètement étendue,  $d_{2\text{lam,th}}$ .

### III-A-2-a-2. Propriétés des copolymères PCEVE-g-(PS-b-PI)

La **Figure 64** présente le diagramme de phase expérimental des copolymères linéaires diblocs polystyrène-*b*-polyisoprène selon Bates.<sup>168, 169</sup> Il est intéressant de savoir s'il existe une corrélation entre les morphologies prédites par ce diagramme pour les copolymères linéaires et celles obtenues expérimentalement par les copolymères en peigne à branches diblocs.

Les variables utilisées pour ce diagramme sont la fraction volumique  $f$  (équivalent à  $\Phi_v$  dans le **Tableau 17**) d'un des blocs, le degré de polymérisation total  $N$  ( $N=N_A + N_B$ , avec  $N_A$  et  $N_B$

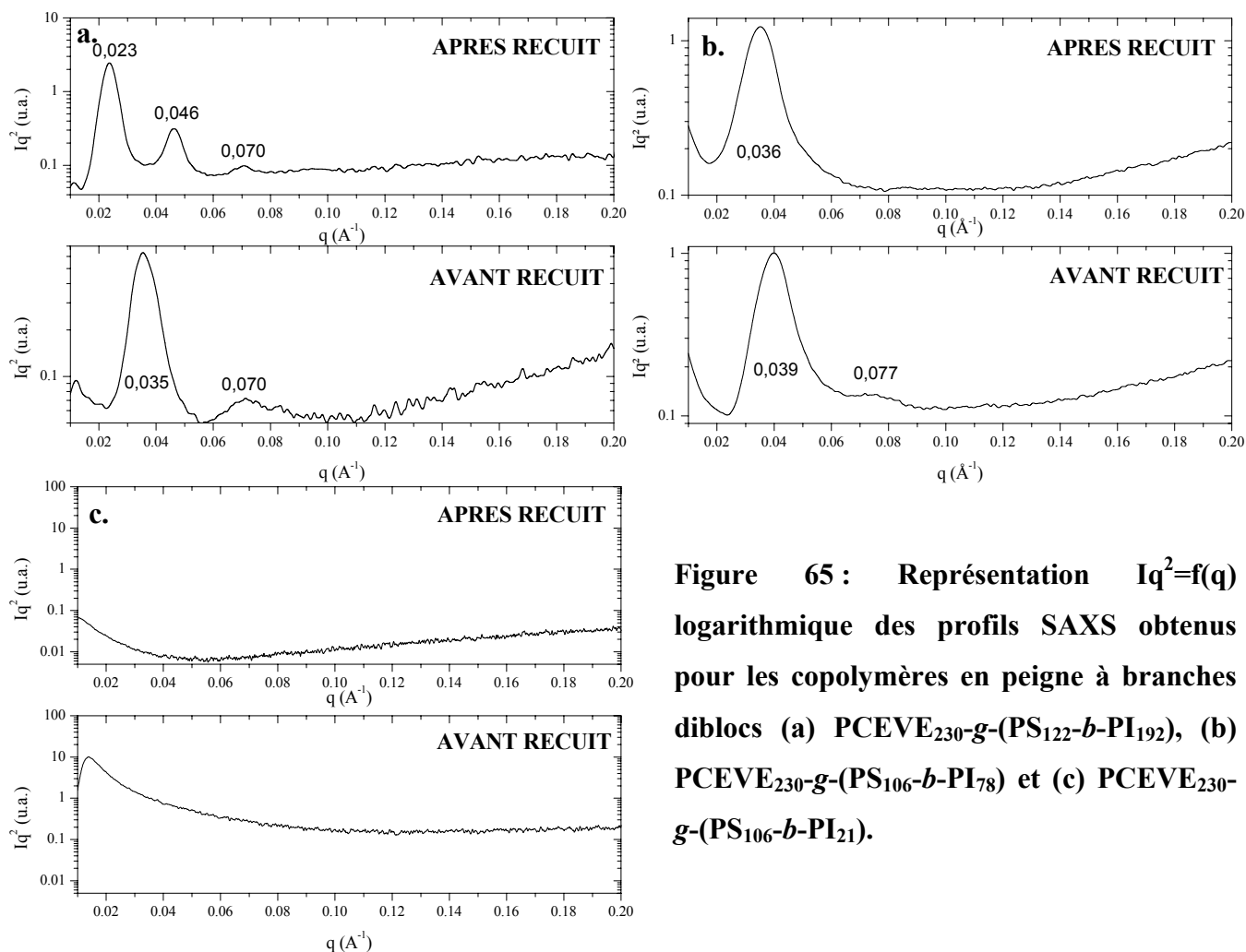
les degrés de polymérisation respectifs des blocs A et B) et du paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$ . Le paramètre  $\chi_{AB}$  représente la force des interactions répulsives entre les blocs formant le copolymère, ou en d'autres termes,  $\chi_{AB}$  mesure l'incompatibilité entre les deux blocs. De plus,  $\chi_{AB}$  est inversement proportionnel à la température T et est habituellement exprimé comme suit :  $\chi_{AB}=a+b/T$ , avec a et b des paramètres propres au système. Pour nos systèmes,  $\chi_{PS-PI}$  a été calculé selon la relation<sup>167</sup> :

$$\chi_{PS-PI} = -0,0522 + 48.8/T \quad \text{Eq. III-24}$$

Le produit  $\chi_{AB}N$ , aussi communément appelé paramètre réduit, illustre alors le degré de micro-séparation de phase.

**Figure 64 : Diagramme de phase expérimental pour les copolymères diblocs linéaires polystyrène-*b*-polyisoprène selon Bates<sup>168</sup> et positions théoriques des échantillons de copolymères en peigne à branches diblocs (en rose) (a) PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>192</sub>), (b) PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>78</sub>), (c) PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>106-b</sub>-PI<sub>21</sub>) et de copolymères linéaires diblocs (en bleu) (a') PS<sub>115-b</sub>-PI<sub>175</sub> et (b') PS<sub>115-b</sub>-PI<sub>65</sub>.**

Les **Figures 65 (a, b et c)** présentent l'intensité diffusée pour trois systèmes de copolymères en peigne à branches diblocs polystyrène et polyisoprène, PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI), en fonction du vecteur d'onde q, avant et après recuit. Les caractéristiques des principaux peignes sont rassemblées dans le **Tableau 17**.



**Figure 65 : Représentation  $Iq^2=f(q)$  logarithmique des profils SAXS obtenus pour les copolymères en peigne à branches diblocs (a)  $PCEVE_{230-g}-(PS_{122}-b-PI_{192})$ , (b)  $PCEVE_{230-g}-(PS_{106}-b-PI_{78})$  et (c)  $PCEVE_{230-g}-(PS_{106}-b-PI_{21})$ .**

Ces copolymères en peigne adoptent également une morphologie lamellaire puisque la position des pics de corrélation est d'ordre 1, 2 et même 3 après recuit. L'organisation de ces objets paraît moins surprenante et est liée à l'architecture propre du copolymère en peigne. Les pics sont fins, affichant une faible fluctuation de l'épaisseur entre les lamelles. Avant recuit, les différents copolymères en peigne présentent pratiquement le même comportement. Les peignes n'ont, semble-t-il, pas atteint l'état d'équilibre thermodynamique. Par contre, après recuit, les copolymères en peigne adoptent une morphologie lamellaire ayant des épaisseurs différentes, sauf pour le  $PCEVE_{230-g}-(PS_{106}-b-PI_{21})$ . Dans ce dernier cas, le degré de séparation de phase, fonction du produit  $\chi N_T$ , est trop faible pour permettre une séparation de phase et ainsi favoriser l'auto-assemblage : aucun pic n'apparaît (**Figure 65c**).

Le recuit va accroître l'organisation de ces objets dans le cas du PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>192</sub>) puisqu'un troisième pic de corrélation voit le jour (**Figure 65a**). Les maxima des pics de diffusion se sont déplacés vers les petites valeurs de  $q$ , ce qui correspond à une augmentation de la période  $d_{\text{lam}}$  ( $d_{\text{lam}}=2\pi/q$ ) de la structure finale. Par contre, le recuit semble avoir diminué l'ordre et par conséquent modifié la morphologie du PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>78</sub>) (**Figure 65b**). Ce phénomène peut être attribué à la température élevée à laquelle a été porté l'échantillon provoquant la réticulation des blocs polyisoprène.

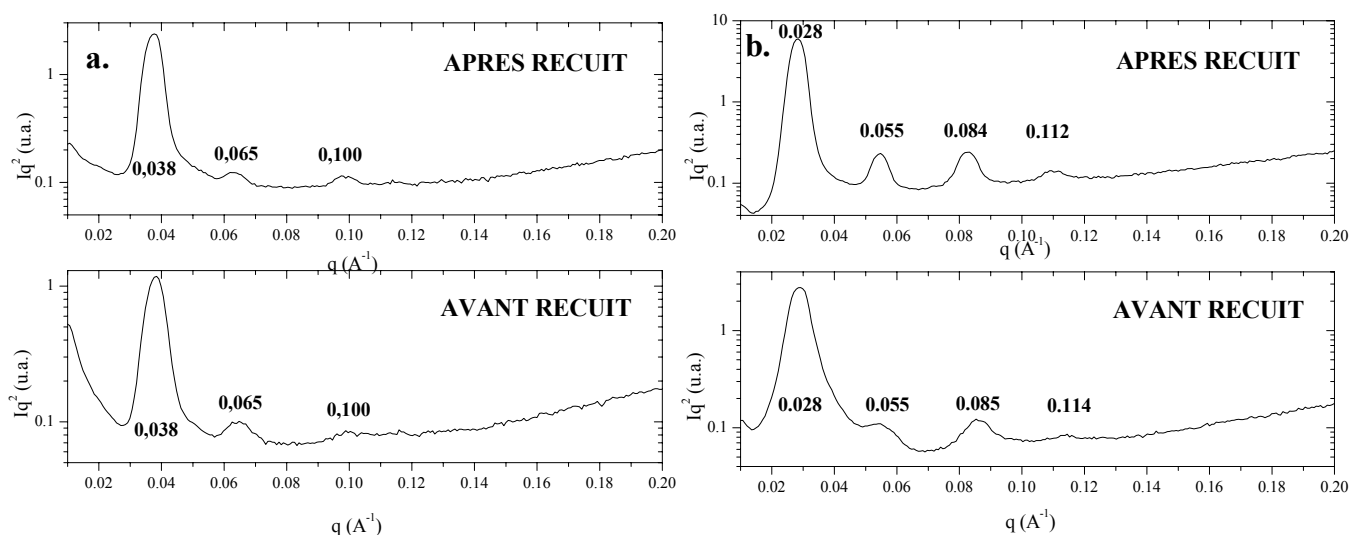
En comparant les distances lamellaires calculées  $d_{1\text{lam,th}}$  et  $d_{2\text{lam,th}}$  aux distances lamellaires expérimentales  $d_{\text{lam}}$ , nous arrivons à la même conclusion que dans le cas des copolymères présentant une répartition aléatoire de branches PS et PI : les chaînes semblent présenter une conformation gaussienne ainsi qu'une interdigitation entre les chaînes polyisoprène.

Parmi ces trois exemples de copolymères en peigne à branches diblocs, seuls deux peignes, le PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>192</sub>) et le PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>106-b</sub>-PI<sub>21</sub>), sont en accord avec les prévisions du diagramme de phase expérimental (**Figure 64**). En effet, la morphologie lamellaire du copolymère en peigne PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>78</sub>) est en désaccord avec le diagramme de phase théorique (point b de la **Figure 64**). Pour cette composition, la morphologie adoptée par le système devrait être une phase hexagonale.

Il est par conséquent difficile, avec seulement trois exemples, de confirmer ou non une application directe de ce diagramme de phase expérimentale pour les copolymères en peigne à branches diblocs.

Nous avons souhaité aller plus loin dans notre raisonnement en comparant le comportement des copolymères en peigne à branches diblocs à celui des copolymères linéaires diblocs, pour une composition et une taille des branches identiques. Pour cela, les copolymères linéaires diblocs PS<sub>115-b</sub>-PI<sub>65</sub> et PS<sub>115-b</sub>-PI<sub>175</sub> ont été synthétisés (**Tableau 17**). Ces macromolécules correspondent respectivement aux compositions des branches des copolymères en peigne PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>78</sub>) et PCEVE<sub>230-g</sub>-(PS<sub>122-b</sub>-PI<sub>192</sub>).

Les **Figures 66a et 66b** présentent l'intensité diffusée pour les deux copolymères linéaires diblocs, PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>65</sub> et PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>175</sub>, en fonction du vecteur d'onde  $q$ , avant et après recuit. Les caractéristiques des principaux peignes sont rassemblées dans le **Tableau 17**.



**Figure 66 : Représentation  $Iq^2=f(q)$  logarithmique des profils SAXS obtenus pour les copolymères linéaires diblocs (a) PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>65</sub> et (b) PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>175</sub>.**

Les morphologies adoptées par les copolymères linéaires diblocs sont en accord avec le diagramme de phase expérimental (**Figure 64**, point a' et b'). En effet, les profils de diffusion font apparaître la présence d'une série de pics de Bragg dont les positions sont la signature d'une phase de type hexagonale pour le PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>65</sub> et lamellaire pour le PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>175</sub>. La phase de recuit n'entraîne aucune variation dans la position des pics, contrairement aux copolymères en peigne. Par conséquent, la distance lamellaire des copolymères linéaires diblocs reste constante avant ou après recuit. Le recuit permet seulement une meilleure définition des pics. Dans tous les cas étudiés, la micro-séparation des copolymères linéaires diblocs est beaucoup mieux définie que celle des copolymères en peigne à branches diblocs. Enfin, la valeur de la distance caractéristique, après recuit, est quasiment identique entre les copolymères linéaires et les peignes ayant des longueurs de branches équivalentes : elle est égale, par exemple, à  $d=17,4$  nm dans le cas du copolymère linéaire dibloc PS<sub>115</sub>-*b*-PI<sub>65</sub> et  $d=19,0$  nm pour le copolymère en peigne PCEVE<sub>230</sub>-*g*-(PS<sub>122</sub>-*b*-PI<sub>78</sub>). Par conséquent, la distance caractéristique est gouvernée par la taille du bloc et non par l'architecture de la macromolécule.

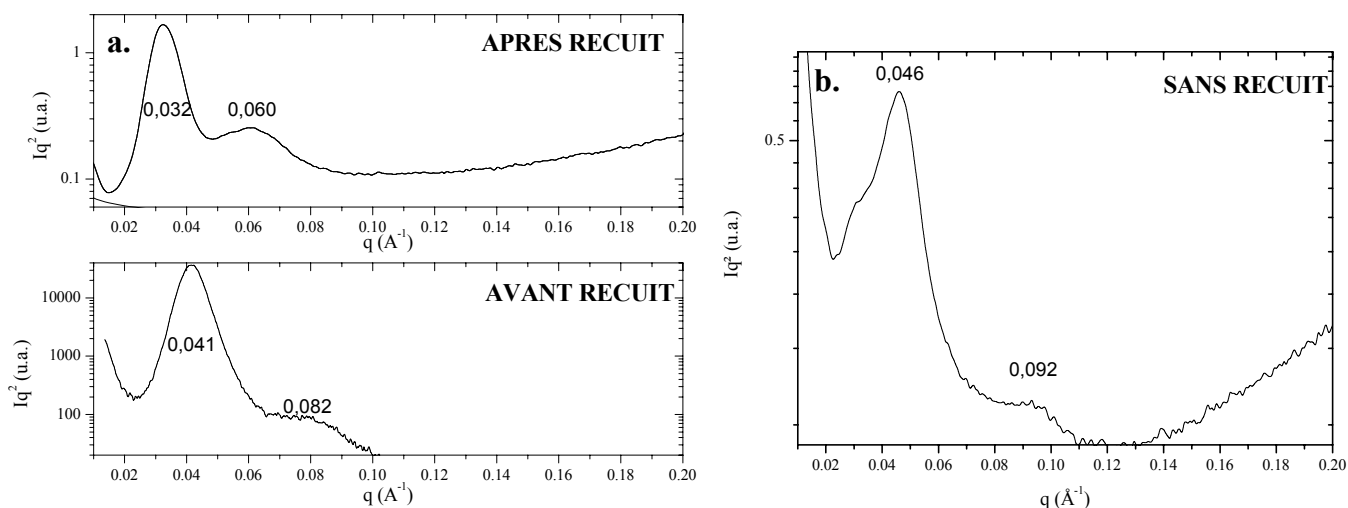
Les polymères linéaires diblocs et les copolymères en peigne montrent donc des comportements différents en masse. Les copolymères linéaires diblocs synthétisés sont en accord avec les prévisions du diagramme de phase et révèlent une organisation bien définie, où la phase de recuit joue un rôle dérisoire. Par contre, les copolymères en peigne s'organisent plus difficilement et l'étape de recuit est nécessaire, car elle favorise une meilleure organisation de ces objets. Les résultats obtenus suggèrent que le diagramme de phase des copolymères linéaires diblocs ne peut pas être directement transposé aux copolymères en peigne à branches diblocs, l'organisation lamellaire apparaissant fortement favorisée par l'architecture des chaînes au détriment des autres phases. Ceci se caractérise certainement par une extension du domaine lamellaire dans le diagramme de phase correspondant au peigne.

### *III-B-2-b. Organisation des copolymères en peigne dans l'heptane*

Notre seconde étude a porté sur la caractérisation de films de polymère obtenus par évaporation d'une solution d'heptane. Rappelons que l'heptane est un solvant sélectif des chaînes polyisoprène et par conséquent un mauvais solvant des chaînes polystyrène. Ce solvant induit donc une agrégation stable en solution des copolymères en peigne présentant une distribution aléatoire de branches PS, PI et induit seulement une contraction des blocs polystyrène dans le cas des copolymères en peigne à branches diblocs.

Les **Figures 67a et 67b** présentent l'intensité diffusée par les copolymères en peigne  $\text{PCEVE}_{230-g}-(\text{PS}_{86}, \text{PI}_{98})$  et  $\text{PCEVE}_{230-g}-(\text{PS}_{122-b}-\text{PI}_{192})$  en fonction du vecteur d'onde  $q$ . Les caractéristiques des principaux peignes sont rassemblées dans le **Tableau 18**.





**Figure 67 : Représentation  $Iq^2=f(q)$  logarithmique des profils SAXS obtenus pour les copolymères en peigne (a) PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>) et (b) PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>122</sub>-b-PI<sub>192</sub>).**

Les pics de diffusion sont plus larges pour les deux systèmes. La présence des pics de corrélation d'ordre 1 et 2 est caractéristique d'une phase de type lamellaire. Il est surprenant de constater que la position des pics de diffusion dans l'heptane (**Figure 67a**) est identique à celle identifiée dans le THF (**Figure 62b**) dans le cas du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>86</sub>, PI<sub>98</sub>). L'effet de solvant est négligeable et seul l'incompatibilité des blocs PS-PI joue un rôle dans la micro-séparation de phase.

Contrairement à ce dernier, la position des pics du PCEVE<sub>230</sub>-g-(PS<sub>122</sub>-b-PI<sub>192</sub>) est déplacée vers les grandes valeurs de  $q$ , induisant une diminution de la distance entre les lamelles (**Figure 67b et 65a**). Rappelons que l'heptane est un mauvais solvant du polystyrène, ce qui entraîne une contraction du bloc polystyrène car ce dernier cherche à minimiser le contact avec le solvant. Ceci peut être à l'origine de la diminution des lamelles.

**Tableau 18 : Caractéristiques dimensionnelles et structurales des films de copolymères en peigne obtenus après évaporation dans l’heptane.**

$\overline{DP}_n$	$\Phi_{V\text{ PS/PI}}$	$\chi_{NT}$	$d_{\text{lam}} \text{ (nm)}^a$	$d_{\text{PS}}$	Morphologie
<b>PCEVE-<i>g</i>-(PS, PI)</b>					
230-86, 98	48/52	20,2	15,3/19,6	7,3/9,4	Lamellaire
<b>PCEVE-<i>g</i>-(PS-<i>b</i>-PI)</b>					
230-122-192	45/55	34,5	13,7/-	6,2	Lamellaire

<sup>a)</sup> Valeurs mesurées avant et après recuit.

Cette étude a démontré que la composition des blocs, la température et la qualité du solvant sont des paramètres cruciaux dans l’auto-assemblage des structures. Bien que ces architectures soient différentes, elles affichent une organisation en masse de type lamellaire. L’étape de recuit a accentué l’auto-assemblage des chaînes et a corroboré la présence d’une morphologie lamellaire. L’effet de recuit est beaucoup plus important pour les copolymères en peigne que pour les copolymères linéaires diblocs classiques. Le recuit est nécessaire pour atteindre l’équilibre thermodynamique du système à cause des contraintes topologiques importantes liées à la structure en peigne. De plus, les calculs des distances entre lamelles ont laissé apparaître un « tassement » et une interdigitation des chaînes. Enfin, il est intéressant de noter que l’effet de solvant est important dans le cas des copolymères en peigne à branches diblocs, mais nul dans le cas des copolymères en peigne à répartition de branches aléatoires.

## **Conclusions générales**



Ce travail de recherche avait pour ambition de préparer des copolymères à blocs ramifiés de type peigne présentant des structures de complexité variable. L'objectif était d'étudier et de comparer l'effet de l'architecture sur le comportement de ces polymères, en solution et en masse, afin de déterminer les relations « structure-propriétés » dans le cas des copolymères en peigne.

Trois types d'objets d'architecture en peigne ont été synthétisés en se basant sur l'utilisation de processus de polymérisation « vivante », cationique et anionique, et sur l'utilisation des techniques de greffage par désactivation de chaînes et par amorçage. Le recours à ces méthodes de synthèse a permis d'obtenir des objets possédant des sous-structures (blocs) bien définies, ainsi que des macromolécules de grandes dimensions.

Le premier type de peigne est obtenu par greffage aléatoire de chaînes polystyrène et polyisoprène sur un tronc PCEVE. La désactivation de chaînes « vivantes » de polystyrène, puis de polyisoprène sur les fonctions réactives distribuées le long du squelette permet d'obtenir un **copolymère en peigne présentant une répartition aléatoire de branches**, PCEVE-*g*-(PS, PI). Cette architecture, peu citée dans la littérature, présente en masse des propriétés intéressantes telles qu'une structuration à l'échelle nanométrique.

Le deuxième type d'objet que nous avons synthétisé présente un degré d'organisation interne plus élevé que le modèle précédent. Il a été obtenu en synthétisant des **copolymères en peigne à branches diblocs** de type PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI). La stratégie retenue repose sur le greffage de chaînes polyisoprène sur les extrémités des branches polystyrène fonctionnalisées par des groupes acétal d'un peigne PCEVE-*g*-(PS-acétal). Une macromolécule de type « cœur-couronne » est ainsi obtenue.

Enfin, la réalisation d'un troisième type d'architecture qualifié de « **peigne-*b*-peigne** » a été permise, pour la première fois, par la méthode de greffage « sur ». Ce type de structure a été le plus délicat à réaliser. Une première série d'objets constitués de chaînes polystyrène et de chaînes polyisoprène, (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI), a été réalisée. La stratégie retenue repose tout d'abord sur la synthèse d'un copolymère dibloc PCEVE-*b*-PACeVE possédant deux types de fonctions réactives, puis des chaînes « vivantes » de polystyrène sont greffées sur les fonctions réactives distribuées sur le premier bloc. Enfin, le deuxième bloc est modifié et fonctionnalisé par des chloro-acétal afin d'utiliser ces dernières comme cible pour

un greffage de chaînes polyisoprényl-lithium. Une seconde série d'objets composés de branches polystyrène et de branches poly(oxyde d'éthylène), (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO), a été également préparée. La même stratégie de synthèse est appliquée pour ce peigne avec quelques modifications concernant l'étape de greffage des chaînes « vivantes » de poly(oxyde d'éthylène). La croissance des chaînes PEO se fait à partir des groupes hydroxyle en utilisant la technique grafting « from ».

La synthèse de toutes ces architectures a conduit à la préparation de structures dont les masses molaires, les dimensions et la distribution des masses molaires sont contrôlées et bien définies.

Après avoir réalisé la synthèse d'une série de copolymères en peigne, une étude concernant les propriétés physico-chimiques de ces structures en solution et en masse a été entreprise. Trois techniques d'investigation ont été principalement utilisées. La diffusion de la lumière a permis de déterminer les dimensions et l'état d'association de ces structures en solution. Cette technique a été couplée à la microscopie à force atomique pour visualiser les objets isolés et les phénomènes de micellisation des différents copolymères en peigne. Enfin, la technique de diffusion des rayons-x a permis d'étudier la nano-organisation de ces copolymères en peigne à l'état solide.

En solution, les copolymères en peigne ont montré des comportements distincts selon le type d'architecture. Les copolymères en peigne présentant une répartition aléatoire de branches PS, PI ne s'auto-assemblent pas dans un solvant sélectif. Deux distributions coexistent : l'une demeure sous forme isolée et stable en solution, l'autre est sous forme d'agrégats. La composition des peignes étudiés en PS et PI n'est peut-être pas propice à la formation de « superstructures » bien définies. Il serait intéressant d'approfondir ces études en synthétisant d'autres peignes en variant les tailles et les fractions volumiques des blocs polystyrène et polyisoprène, pour favoriser l'organisation micellaire.

Les copolymères en peigne à branches diblocs ont un comportement similaire à une association micellaire et peuvent être qualifiés de **micelles « unimoléculaires »**. Les expériences de diffusion de la lumière ont mis en évidence des phénomènes de contraction et d'expansion du cœur polystyrène dans un solvant sélectif en fonction de la température et de

la qualité du solvant. Cette architecture présente ainsi de nombreux avantages sur les copolymères diblocs linéaires. Le peigne impose par sa propre structure les caractéristiques dimensionnelles de la micelle « unimoléculaire » (longueur du tronc/longueur des branches) quel que soit les conditions du milieu, contrairement aux polymères diblocs. Les copolymères en peigne permettent de contrôler le nombre « d'agrégation » en modifiant la longueur du squelette, avec pour conséquence de pouvoir ajuster leur forme de sphérique à cylindrique, en jouant sur des paramètres tels que la longueur du tronc et des branches.

Pour finir, ces copolymères de type « peigne-*b*-peigne » ont montré un comportement en solvant sélectif plus proche de celui des copolymères linéaires à blocs. En effet, ces objets se sont organisés en **micelles** sphériques de taille homogène.

Enfin, les copolymères en peigne ont été étudiés en masse. La diffusion des rayons-x a mis en évidence une micro-séparation de phase au sein de ces structures : les copolymères en peigne présentent une distribution aléatoire et les copolymères en peigne à branches diblocs s'auto-organisent en **phase lamellaire**. Les distances mesurées entre les lamelles indiquent un « tassement » et une interdigitation des chaînes polystyrène et polyisoprène. Par contre, il est surprenant de constater que les copolymères en peigne de type « peigne-*b*-peigne » n'ont donné aucune micro-séparation de phase.

Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives dans l'étude de l'influence de l'architecture et de l'organisation interne des polymères en peigne sur leurs propriétés en solution et dans le solide. En particulier, il paraît pertinent de poursuivre l'étude sur les effets de la fraction volumique et la taille des blocs polystyrène et polyisoprène sur l'auto-assemblage de ces structures, en solution et en masse. Un diagramme de phase complet pourrait être ainsi construit en masse et en solution. Enfin, la synthèse de copolymères en peigne à base de blocs hydrophiles comme, par exemple, ceux à base de poly(méthyl vinyl éther) et de blocs hydrophobes (polystyrène, ...) conduiraient à des peignes amphiphiles, susceptibles de présenter des propriétés intéressantes en solution aqueuse, dans lesquelles la plupart des applications doivent être attendues.





## **Partie expérimentale**



## I-Purification des réactifs

Les procédés de polymérisation ionique « vivante » exigent, pour leur bon déroulement, des conditions de pureté maximale (absence d'eau et d'impuretés protoniques ou autres agents réactifs). Toutes les polymérisations sont par conséquent réalisées dans des montages en verre équipés de robinets étanches en PTFE et flammés sous vide. Tous les produits chimiques nécessaires à la polymérisation (solvants, monomères, additifs) sont préalablement purifiés, séchés, puis distillés sous vide dans le réacteur juste avant utilisation. Les procédures de purification des solvants, additifs et monomères sont décrites ci-dessous.

### I-1. Les solvants

#### I-1-1. Toluène et cyclohexane

Le toluène (99%, J.T Baker) et le cyclohexane (99%, J.T Baker) sont distillés sur hydrure de calcium, puis purifiés par mise en contact avec des oligomères de polystyryl-lithium. La persistance de la couleur rouge caractéristique des espèces carbanioniques garantit l'absence de traces d'eau et d'oxygène dans le solvant avant utilisation.

#### I-1-2. Ether diéthylique et tétrahydrofurane (THF)

L'éther (99%, J.T Baker) et le THF (99%, J.T. Baker) sont distillés sur hydrure de calcium, puis conservés sur sodium/benzophénone dans un ballon muni de robinet à joint PTFE. Ils sont distillés sous vide juste avant leur utilisation.

#### I-1-3. Diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO)

Le DMF (99%, J.T.Baker) et le DMSO (99%, J.T.Baker) sont distillés sur tamis moléculaire (3Å) dans un ballon muni de robinet à joint PTFE. Ils sont distillés sous vide juste avant leur utilisation.

## **I-2. Les monomères**

### **I-2-1. Styrène**

Le styrène (Aldrich 99%) est distillé sous pression réduite sur hydrure de calcium ou dibutyl magnésium dans un ballon muni de robinets à vide, puis stocké à basse température et à l'abri de la lumière.

### **I-2-2. Isoprène**

L'isoprène (Aldrich 99%) est distillé sous pression réduite sur hydrure de calcium, puis conservé sur dibutyl magnésium et cryodistillé avant utilisation.

### **I-2-3. Oxyde d'éthylène**

L'oxyde d'éthylène (Aldrich 99%) est condensé à  $-30^{\circ}\text{C}$  dans un montage préalablement dégazé et flammé. Il est séché sur hydrure de calcium pendant environ 1 h, avant d'être cryodistillé dans un tube gradué, préalablement flammé et dégazé.

### **I-2-4. CEVE**

Le 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) (Aldrich 99%) est traité avec une solution acide (HCl 0,5 N), lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium, filtré et distillé sur hydrure de calcium. Il est stocké sur hydrure de calcium et distillé juste avant son utilisation.

### **I-2-5. Synthèse de l'acétate d'éthyl vinyl éther (AcEVE)**

20 mL (0,19 mol) de 2-chloroéthyl vinyl éther sont mélangés à 10 g (0,03 mol) de bromure de tétrabutyl d'ammonium,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , et à 36 g (0,37 mol, 2éq.) d'acétate de potassium dans 100 mL de DMF. Le mélange est placé sous agitation à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit. Le mélange est ensuite dilué dans le dichlorométhane, puis lavé à plusieurs reprises par des lavages à l'eau distillée. Le monomère est ensuite distillé, puis cryodistillé deux fois sur hydrure de calcium.

### **I-3. amorceur/co-amorceur, additif et agent de terminaison**

#### **I-3-1. 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal**

Le 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal (Aldrich 95%) est séché sur hydrure de calcium et cryodistillé juste avant utilisation.

#### **I-3-2. ZnCl<sub>2</sub>**

2 g de ZnCl<sub>2</sub> (Aldrich) préalablement purifiés par sublimation sous vide sont dissous dans 20 mL d'éther anhydre.

#### **I-3-3. TMEDA**

La N, N, N', N'-tétraméthyléthylène diamine TMEDA (Aldrich 99%) est séchée et stockée sur sodium.

#### **I-3-4. TMSI**

L'iodure de triméthylsilyle TMSI (Aldrich 97%) est un produit commercial utilisé sans purification supplémentaire.

#### **I-3-5. HI**

L'iodure d'hydrogène HI est introduit dans un ballon préalablement flammé et dégazé contenant du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et du toluène anhydre. Le mélange est ensuite cryodistillé deux fois sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### **I-3-6. Solution 10 % 2,6-diméthylpyridine (lutidine) dans le méthanol**

Le méthanol (100 mL) est séché par du sodium, puis distillé dans un ballon préalablement flammé et dégazé. La lutidine (10 mL) préalablement séchée sur potasse est introduite à l'aide d'une canule sous courant d'azote et la solution est stockée sous azote.

## II-Polymérisations et fonctionnalisations

### II-A. Synthèse de poly(chloroéthyl vinyl éther)-g-(polystyrène, polyisoprène)

#### II-A-1. Synthèse du bloc poly(chloroéthyl vinyl éther)

A 150 mL de toluène directement distillés dans le ballon de polymérisation de 250 mL, ayant deux robinets à vide, sont ajoutés sous azote 1 mL ( $0,6 \cdot 10^{-3}$  mol) d'une solution 0,6 M de 3-chloropropionaldéhyde diéthyl acétal dans le toluène et 10 ml ( $9,8 \cdot 10^{-2}$  mol) de 2-chloroéthyl vinyl éther, CEVE, par l'intermédiaire de tubes gradués. La solution est ensuite refroidie à  $-30^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle sont introduits 0,3 mL ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol, 1,2 eq.) d'iodure de triméthylsilyle. Après 15 min, 1 mL d'une solution à 10 % de  $\text{ZnCl}_2$  dans l'éther ( $7,8 \cdot 10^{-4}$  mol) est ajouté au mélange réactionnel.

Au bout de 3 h de polymérisation, les chaînes sont désactivées par 3 mL de 2,6-lutidine dans le méthanol. Après évaporation du toluène, le polymère est redissout dans 15 mL de dichlorométhane, puis lavé avec une solution de thiosulfate de sodium dans l'eau, afin d'éliminer l'iode, et finalement rincé plusieurs fois à l'eau pure. La solution organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis filtrée. Après évaporation partielle du dichlorométhane, le polymère en solution concentrée est précipité dans le méthanol et caractérisé.

#### II-A-2. Synthèse de poly(chloroéthyl vinyl éther)-g-(polystyrène partiel)

##### Synthèse des blocs de polystyryl-lithium

100 mL de cyclohexane sont directement cryodistillés sous vide dans le ballon de polymérisation de 250 mL. 20 mL (0,17 mol) de styrène sont ensuite ajoutés, puis 1,5 mL d'une solution 1,3 M de butyl-lithium secondaire dans le cyclohexane (Fluka) sont introduits à l'aide d'une seringue dans le réacteur. La polymérisation est effectuée à température ambiante sous agitation constante pendant quelques heures. Le mélange réactionnel devient rouge. A la fin de la polymérisation, une petite partie est utilisée pour caractériser le polystyrène ( $\overline{M}_n = 8960$  g/mol,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,06$ ).

## **Greffage partiel des chaînes polystyryl-lithium sur le PCEVE**

200 mg ( $1,88 \cdot 10^{-3}$  mol) de poly(chloroéthyl vinyl éther) de  $\overline{M}_n = 24500$  g/mol sont dissous dans 5 mL de dichlorométhane et introduits dans un réacteur de 250 mL. Le polymère est purifié trois fois par cryodistillation de 50 mL de toluène anhydre.

La solution de polystyryl-lithium « vivant » ( $\overline{M}_n = 8960$  g/mol), placée dans un tube gradué, est ajoutée lentement de façon graduelle dans la solution de THF contenant le PCEVE. La disparition rapide de la couleur rouge indique la consommation instantanée des carbanions styryle. Le taux de greffage est contrôlé à partir de prélèvement d'échantillon dans le milieu réactionnel sous vide dynamique et de la mesure de la masse molaire réalisée par un appareil à détection multi-angles, MALLS (photomètre laser DAWV-F), couplé à un système CES classique à détection réfractométrique. Le polymère brut est redissout dans le dichlorométhane, puis précipité dans le méthanol. On obtient le PCEVE-g-PS partiel (230/86) de masse molaire  $\overline{M}_n = 0,93 \cdot 10^6$  g/mol.

### **Purification du peigne par fractionnement**

Le polymère en peigne est redissout dans le cyclohexane, puis on ajoute peu à peu l'heptane jusqu'à l'apparition d'un début de précipitation. Le polymère greffé est récupéré par décantation. Ce fractionnement est réalisé trois fois. Le polymère pur est repris dans le dichlorométhane, précipité dans le méthanol, séché et caractérisé.

### **II-A-3. Synthèse de PCEVE-g-(PS, PI)**

#### **Synthèse des blocs de polyisoprényl-lithium**

100 mL de cyclohexane sont directement cryodistillés sous vide dans le ballon de polymérisation de 250 mL. 10 mL (0,10 mol) d'isoprène sont ajoutés. 0,8 mL d'une solution 1,3 M de butyl-lithium secondaire dans le cyclohexane (Fluka) sont introduits à l'aide d'une seringue dans le réacteur. La polymérisation est effectuée à température ambiante sous agitation constante pendant une nuit. A la fin de la polymérisation, les centres actifs de polyisoprényl-lithium sont transformés en diphenyl-lithium par addition de diphenyléthylène (2 eq. par centre actif). Le mélange réactionnel devient rouge. Une petite partie est utilisée pour caractériser le polyisoprène ( $\overline{M}_n = 6700$  g/mol,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,06$ ).

## **Greffage des chaînes polyisoprényl-lithium sur les unités CEVE résiduelles**

500 mg ( $5,4 \cdot 10^{-7}$  mol) de PCEVE-*g*-PS partiel de  $\overline{M}_n = 24500$  g/mol sont dissous dans 5 mL de dichlorométhane et introduits dans un réacteur de 250 mL. Le polymère est purifié deux fois par cryodistillation de 50 mL de THF anhydre et une fois par cryodistillation de 50 mL de toluène anhydre.

La solution de polyisoprényl « vivant » ( $\overline{M}_n = 6700$  g/mol), placée dans un tube gradué, est ajoutée lentement de façon graduelle dans la solution contenant le PCEVE. La disparition rapide de la couleur rouge indique la consommation instantanée des carbanions isoprényle. L'addition est arrêtée lorsque la couleur rouge devient persistante. L'agitation est maintenue pendant deux jours pour optimiser la réaction de greffage, puis le solvant est évaporé. Le polymère brut est redissout dans le dichlorométhane, puis précipité dans le méthanol. On obtient le PCEVE-*g*-(PS, PI) (230/86,98) de masse molaire  $\overline{M}_n = 1,88 \cdot 10^6$  g/mol.

### **Purification du peigne par fractionnement**

Le polymère en peigne est redissout dans l'éther diéthylique, puis on ajoute peu à peu du méthanol jusqu'à l'apparition d'un début de précipitation. Le polymère greffé est récupéré par décantation. Ce fractionnement est réalisé trois fois. Le polymère pur est repris dans le dichlorométhane, précipité dans le méthanol, séché et caractérisé.

## **II-B. Synthèse de poly(chloroéthyl vinyl éther)-*g*-(polystyrène-*b*-polyisoprène)**

### **II-B-1. Synthèse du $\alpha$ -diéthylacétal-polystyryl-lithium**

#### **Préparation de l'amorceur lithié**

300 mg ( $4 \cdot 10^{-2}$  mol) de lithium métallique sont introduits, sous argon en boîte de gants, dans un monocol de 100 mL muni d'un robinet à vide. Le système est surmonté d'une burette graduée comportant un fritté n° 4. Après avoir flammé et dégazé le ballon, ce dernier est placé dans un bain thermostaté à  $-30$  °C. On ajoute par cryodistillation 10 mL d'éther anhydre et 2,4 mL ( $2,04 \cdot 10^{-2}$  mol) de 3-lithiopropionaldéhyde diéthyl acétal placé dans un tube gradué.



Après 5 h à  $-30^{\circ}\text{C}$  sous forte agitation, la solution est filtrée pour éliminer le lithium en excès en maintenant la température à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

### **Synthèse des blocs de $\alpha$ -diéthylacétal-polystyryl-lithium**

100 mL de cyclohexane sont directement cryodistillés sous vide dans le ballon de polymérisation de 250 mL. 11 mL (0,10 mol) de styrène et 2 mL de TMEDA sont ajoutés par l'intermédiaire de tubes gradués dans le ballon de polymérisation. Le réacteur est refroidi à l'aide d'un bain d'eau et de glace, avant l'addition de la solution de l'amorceur lithié sous forte agitation. L'apparition immédiate d'une couleur rouge indique la formation instantanée du carbanion styryle. On obtient une solution de polystyrène dont une petite partie est conservée pour analyse ( $\overline{M}_n = 11000$  g/mol,  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,04$ ).

### **II-B-2. Synthèse de poly(chloroéthyl vinyl éther)-g-( $\omega$ -diéthylacétal-polystyrène)**

200 mg ( $1,88 \cdot 10^{-3}$  mol) de poly(chloroéthyl vinyl éther) de  $\overline{M}_n = 24500$  g/mol sont dissous dans 5 mL de dichlorométhane et introduits dans un réacteur de 250 mL. Le polymère est purifié trois fois par cryodistillation de 50 mL de toluène anhydre.

La solution de  $\alpha$ -diéthylacétal-polystyryl « vivant » (1,2 eq.,  $\overline{M}_n = 11000$  g/mol), placée dans un tube gradué, est ajoutée lentement de façon graduelle dans la solution contenant le PCEVE. Au début de l'addition, la disparition rapide de la couleur rouge indique la consommation instantanée des carbanions styryle. L'addition est arrêtée lorsque la couleur rouge devient persistante. L'agitation est maintenue pendant deux jours pour optimiser la réaction de greffage, puis le solvant est évaporé. Le polymère brut est redissout dans le dichlorométhane, puis précipité dans le méthanol. On obtient le PCEVE-g-PS- $\omega$ -acétal (230/106) de masse molaire de  $\overline{M}_n = 2,1 \cdot 10^6$  g/mol.

### **II-B-3. Purification du peigne par fractionnement**

Cf. II-A-2.

## II-B-4. Synthèse de PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI)

### Synthèse des blocs de polyisoprényl-lithium

Cf. II-A-3.

### Greffage des chaînes polyisoprényl-lithium sur le PS

1,6 g ( $1,75 \cdot 10^{-4}$  mol) de poly(chloroéthyl vinyl éther)-*g*-polystyrène (PCEVE-*g*-PS- $\omega$ -acétal) de  $\overline{M}_n = 24500$  g/mol sont dissous dans 5 mL de dichlorométhane et introduits dans un réacteur de 250 mL. Le polymère est purifié deux fois par cryodistillation de 50 mL de THF anhydre et une fois par cryodistillation de 50 mL de toluène anhydre.

Le réacteur est refroidi à  $-30^\circ\text{C}$ , température à laquelle sont introduits 0,030 mL ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  mol, 1,2 eq.) d'iodure de triméthylsilyle, avant l'addition de la solution de polyisoprényl-lithium terminée par du diphényléthylène. La disparition rapide de la couleur rouge indique la consommation instantanée des carbanions isoprényle. A la fin de la réaction, un mélange lutidine/méthanol est ajouté au milieu pour désactiver le système. On obtient le PCEVE-*g*-(PS-*b*-PI) (230/106/115) de masse molaire de  $\overline{M}_n = 3,8 \cdot 10^6$  g/mol. Le polymère en peigne obtenu est lavé à l'aide d'une solution de thiosulfate de potassium dissout dans l'eau.

### Purification du peigne par fractionnement

Le polymère en peigne est redissout dans le cyclohexane, puis on ajoute peu à peu de l'acétone jusqu'à l'apparition d'un début de précipitation. Le polymère greffé est récupéré par décantation. Ce fractionnement est réalisé plusieurs fois. Le polymère pur est repris dans le dichlorométhane, précipité dans le méthanol, gardé en solution et caractérisé.

## II-C. Synthèse de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI)

### II-C-1. Synthèse du dibloc poly(chloroéthyl vinyl éther)-*b*-poly(acétate d'éthyl vinyl éther)

A 150 mL de toluène directement distillés dans le ballon de polymérisation de 250 mL, ayant deux robinets à vide, sont ajoutés 13,5 mL (0,133 mol) de CEVE, 6 mL (0,06 mol) d'une solution 1,7 M de HI dans le toluène et 2 mL de  $\text{ZnCl}_2$ . Après 1 nuit de polymérisation à  $-30^\circ\text{C}$ , 16 mL (0,12 mol) de AcEVE sont ajoutés dans le réacteur abaissé à  $0^\circ\text{C}$ . Après 12h de

polymérisation, 3 mL d'un mélange 2,6-lutidine/méthanol est ajouté au milieu pour désactiver le système. Après évaporation du toluène, le copolymère dibloc PCEVE-*b*-PACeVE est redissout dans 15 mL de dichlorométhane, puis lavé avec une solution de thiosulfate de sodium dans l'eau, pour éliminer l'iode, et rincé plusieurs fois à l'eau pure. Après évaporation partielle du dichlorométhane, le polymère en solution concentrée est précipité dans le méthanol et caractérisé. On obtient le PCEVE-*b*-PACeVE (390/370) de masse molaire de  $\overline{M}_n = 1,5 \cdot 10^5$  g/mol.

## II-C-2. Synthèse du (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE

### Hydrolyse des groupes acétates du bloc PACeVE

1g ( $6,7 \cdot 10^{-6}$  g/mol) de copolymères diblocs est dissous dans 100 mL de THF. 0,5 mL de méthanolate sont ajoutés pour hydrolyser le bloc acétate. La solution est placée sous agitation pendant 2h. Quelques gouttes de HCl sont ensuite ajoutées pour neutraliser la solution. Le polymère est ensuite précipité plusieurs fois dans l'éther.

Le copolymère (1g,  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol) est ensuite dissout dans 30 mL de DMF. 1 mL ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol) de dihydro-3,4pyrane et 200 mg ( $10^{-3}$  mol) d'acide para-toluène sulfonique sont introduits dans le réacteur afin de protéger les fonctions hydroxyle sous agitation pendant 24h. Le polymère est précipité plusieurs fois dans le méthanol.

### Greffage des chaînes polystyryl-lithium sur le PCEVE

Mode opératoire identique à II-B-2.

## II-C-3. Synthèse du (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(PCpyranEVE-*g*-PI)

### Préparation du 3-4-dihydro-2H-pyrane-2-(4 chlorobutyl méthyl éther)

A 200 mL (1,83 mol) de dichlorobutane sont ajoutés 10 mL (0,097 mol) de 3-4-dihydro-2H-pyrane-(2-hydroxyméthyl), 26 g (0,080 mol) de bromure de tétrabutyl d'ammonium et 100mL de soude à 50%. La solution est placée sous agitation pendant une nuit. Le produit obtenu est lavé par une série de lavage basique. Cette étape de purification est suivie par une distillation classique et le produit est finalement caractérisé.

## **Fonctionnalisation des fonctions hydroxyle en groupement chloropyrane**

1g ( $4,5 \cdot 10^{-7}$  mol) de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE est solubilisé dans 100 mL de dichlorométhane. Quelques gouttes d'HCl sont ajoutées pour déprotéger les fonctions hydroxyle. La solution est placée sous agitation pendant 4h, puis le polymère est précipité dans le méthanol.

Le polymère est ensuite solubilisé dans 100 mL de DMF anhydre où 20 mg ( $1,05 \cdot 10^{-4}$  mol) d'acide paratoluène sulfonique et 0,2 mL ( $6,8 \cdot 10^{-4}$ ) de 3-4-dihydro-2H-pyrane-2-(4 chlorobutyl méthyl éther) sont ajoutés. La solution est placée sous agitation pendant une nuit, puis le polymère est précipité dans le méthanol.

## **Greffage des chaînes polyisoprényl-lithium sur le PCpyranEVE**

Mode opératoire identique à II-A-3.

## **Purification du peigne par fractionnement**

Le polymère en peigne est redissout dans le cyclohexane, puis on ajoute peu à peu du 2-butanol jusqu'à l'apparition d'un début de précipitation. Le polymère greffé est récupéré par décantation. Ce fractionnement est réalisé plusieurs fois. Le polymère pur est repris dans le dichlorométhane, précipité dans le méthanol, gardé en solution et caractérisé.

## **II-D. Synthèse de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO)**

1g ( $4,54 \cdot 10^{-7}$  mol) de (PCEVE-*g*-PS)-*b*-PpyranEVE est solubilisé dans 100 mL de dichlorométhane. Quelques gouttes d'HCl sont ajoutées pour déprotéger les fonctions hydroxyle. La solution est placée sous agitation pendant 4h, puis le polymère est précipité dans le méthanol.

Le polymère est dissous dans 5 mL de dichlorométhane et introduit dans un réacteur de 250 mL. Le polymère est purifié trois fois par cryodistillation de THF, puis est dissout dans un mélange THF/DMSO (50/50) anhydre. La déprotonation des fonctions hydroxyle est réalisée par ajout d'un léger excès de diphenyl méthyl potassium, DPMK. Le monomère d'oxyde d'éthylène est ajouté dans la solution. Le mélange réactionnel devient bleu. On obtient le (PCEVE-*g*-PS)-*b*-(POHEVE-*g*-PEO).

### **Purification du peigne par fractionnement**

Le polymère en peigne est plongé dans de l'eau, placé sous forte agitation et centrifugé. Le polymère greffé est récupéré par décantation. Ce processus est réalisé plusieurs fois. Le polymère pur est repris dans le dichlorométhane, précipité dans l'éther, gardé en solution et caractérisé.

### **III Techniques de caractérisation**

#### **III-1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)**

Les chromatogrammes des polymères en peigne ont été enregistrés avec un appareil de type VARIAN muni de quatre colonnes TSK (G2000 HXL, G3000 HXL, G4000 HXL, G5000 HXL) et d'une double détection réfractométrie différentielle/spectrométrie UV. Les analyses ont été effectuées dans l'éluant THF à température ambiante et le calibrage a été réalisé à partir de polystyrènes étalons ayant des masses molaires connues et un faible indice de polymolécularité.

#### **III-2. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN**

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) a été réalisée généralement à 400 MHz sur un appareil BRUKER Avance et à température ambiante. Toutes les analyses ont été effectuées en solution dans du chloroforme deutérié à température ambiante.

#### **III-3. Diffusion de la lumière**

Les mesures de diffusion de la lumière statique et dynamique ont été effectuées avec le goniomètre ALV5000 Laser de ALV. La source du rayonnement est un laser hélium-néon (35mW) dont la longueur d'onde est égale à 632,8 nm. Il est équipé d'un corrélateur ALV-5000/EPP Multiple Tau Digital possédant un temps d'échantillonnage initial de 125 ns. Les mesures ont été réalisées à 25°C grâce à un bain thermostaté. Avant chaque mesure, les solutions sont filtrées avec des filtres Millipore en acétate de cellulose de 0,45 $\mu\text{m}$  afin d'éliminer toutes impuretés et placées dans les cellules de diffusion de 1 cm de diamètre.

##### ***III-3-a. Diffusion statique de la lumière***

L'intensité diffusée a été mesurée entre 50° et 140° par pas de 5°. Chaque mesure correspond à 3 accumulations de 5 secondes et chacune est répétée automatiquement si l'erreur entre les trois mesures est supérieure à 5%. Toutes les intensités diffusées ont été normalisées par le toluène, utilisé comme standard, et corrigées par l'intensité du solvant qui est soustraite du

signal obtenu. Les diagrammes de Zimm sont tracés à l'aide du logiciel ALV/Static and Dynamic FIT and PLOT.

### ***III-3-b. Diffusion dynamique de la lumière***

Les mesures ont été effectuées à différents angles ( $50^\circ \leq \theta \leq 130^\circ$ ) et sur une période de 300 secondes par angle. Les fonctions de corrélation ont été traitées soit par la méthode CONTIN, soit par la méthode des cumulants. Le programme utilisé pour traiter les données est le logiciel d'acquisition et de contrôle de ALV : ALV-5000E.

### **III-4. Diffusion des rayons-x aux Petits Angles**

La diffusion des rayons-x aux petits angles a été effectuée sur un appareil Nanostar SAXS System de BRUKER équipé d'une source de rayons-x (Cu-K $\alpha$ =1,54Å) travaillant à 45 kV et 30 mA (CRPP, Marie-France Achard). Les intensités diffusées sont collectées sur un détecteur bidimensionnel Hightstar de SIEMENS. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été réglée à 106 cm. La calibration angulaire pour chaque configuration est faite avec un échantillon de bécénate d'argent. Les profils SAXS sont corrigés en tenant compte de la transmission de l'échantillon et du faisceau vide. Les films sont préparés par évaporation lente d'une solution de copolymère de concentration de 1% en masse. Les films sont ensuite placés sous vide dynamique pendant deux jours afin d'éliminer les dernières traces de solvant.

### **III-5. Microscopie à force atomique (AFM)**

Les échantillons ont été préparés par déposition de 20  $\mu$ l de solution ( $\sim 0,1$  g/L) contenant le polymère (dichlorométhane, THF, heptane ou méthanol) sur une couche de mica ou de graphite préalablement clivée. Après évaporation du solvant, les images sont enregistrées sur un microscope Nanoscope IIIa opérant en mode « tapping ».

Le développement des techniques des polymérisations ioniques dites « vivantes » et le besoin croissant de nouveaux matériaux polymères présentant des propriétés originales et innovantes ont ouvert de nouvelles voies en synthèse macromoléculaire. Ceci a permis l'élaboration de polymères dits « à architecture complexe » : polymères en peigne, cycliques, en étoile, hyper-ramifiés ou polymères à architecture dendritique.

C'est dans ce cadre que trois familles distinctes d'architecture en peigne, constituée de chaînes polystyrène et polyisoprène, ont été synthétisées en utilisant des processus de polymérisation cationique et anionique « vivants », couplés aux techniques de greffage « sur » et « à partir de ». L'ensemble de ce protocole permet de contrôler les différents paramètres moléculaires tels que la longueur du tronc central, le nombre et la longueur des branches, l'agencement des différents blocs macromoléculaires constituant les objets, la masse molaire totale et enfin la distribution des masses molaires. Il permet également d'introduire à l'extrémité de chacune de ces branches des groupes fonctionnels divers.

L'effet de l'architecture sur leur comportement a été étudié en solution et en masse. La première technique d'investigation utilisée, la diffusion de la lumière (DDL), a permis de déterminer les dimensions et l'état d'association de ces structures en bon solvant et en solvant sélectif de l'un des blocs. Cette technique a été couplée à la microscopie à force atomique (AFM) pour visualiser les molécules isolées et les phénomènes possibles de micellisation des différents copolymères en peigne. Des études par diffusion des rayons-x ont été également réalisées afin d'étudier la nano-organisation des peignes à l'état solide.

Mots-clés : copolymère en peigne, polymérisation ionique vivante, greffage « sur », auto-assemblage, micelle « unimoléculaire », micelle.

A new class of polymers with complex macromolecular architecture has recently appeared (comb-like, cyclic, star-like, hyperbranched polymers or dendrigraft) thanks to the development of new techniques of synthesis such as ionic living polymerizations and to the growing needs for new types of polymer materials with original properties.

In this context three types of comb-like polymers having polystyrene and polyisoprene side chains have been synthesized by 'grafting onto' and 'grafting from' techniques using anionic and cationic living polymerizations. By this approach we are able to control over, most of the parameters, such as chain length of backbone, number and size of branches, molar mass and dispersity. We could also introduce functional groups at each end of the side chains.

After synthesizing different types of comb-like copolymer, the effect of polymer architecture on their behaviour has then been investigated in solution, in good and selective solvent, and in the bulk (films). The dimensions and self-assembly processes of comb-like polymers were investigated by dynamic light scattering, while atomic force microscopy was used to visualize individual molecules and their self-assembly. Nano-organization of the comb-like copolymers was studied in the solid by X-ray.

Key-words: comb-like copolymers, ionic living polymerization, grafting "onto", self-assembling, "unimolecular" micelle, micelle.