

Associations macromoléculaires en solution et aux interfaces : stimulation et ciblage par le pH et la température

Elodie Siband

▶ **To cite this version:**

Elodie Siband. Associations macromoléculaires en solution et aux interfaces : stimulation et ciblage par le pH et la température. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . pastel-00584947

HAL Id: pastel-00584947
https://pastel.hal.science/pastel-00584947

Submitted on 11 Apr 2011

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

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

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité :
Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Présentée par :
Elodie SIBAND

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Associations macromoléculaires en solution et aux interfaces : stimulation et ciblage par le pH et la température.

Soutenue le 15 décembre 2009 devant le jury composé de :

Mme Catherine Amiel	Rapporteur
M. Laurent Billon	Rapporteur
M. Alain Fradet	
M. Martin In	
M. Dominique Hourdet	
Mme Yvette Tran	

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Milieux Dispersés de l'ESPCI. Je remercie François Lequeux et Christian Frétigny, directeurs du laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de leur unité.

Dominique et Yvette, je tiens à vous remercier pour votre accompagnement durant ces trois ans, pour les connaissances que vous avez su me transmettre à travers nos nombreuses discussions et pour le soin que vous avez apporté à la relecture de ce manuscrit. Un grand merci tous deux de m'avoir « envoyée » à des congrès tout aussi enrichissant qu'agréable pour leur cadre : Nice, Taiwan, Turquie … y'a pire ! Je me souviendrai longtemps des agréables projections photos lors des pauses déjeuners : que de voyages ! (Terre de Feu, Indonésie, Botswana et Namibie, Chili, Vietnam, Taiwan, Chypre …)

Je tiens à exprimer une profonde reconnaissance à Catherine Amiel et Laurent Billon qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur. Je les remercie d'avoir consenti avec patience à la lecture de ce manuscrit.

Je suis également très honorée que Martin In et Alain Fradet aient accepté de participer à ce jury. Un grand merci à tout le jury pour les discussions enrichissantes lors de la soutenance.

De nombreuses personnes ont également collaboré à ce travail et ont ainsi contribué à le rendre à la fois agréable et enrichissant. Je tiens à remercier Agnès Pallier pour sa constante disponibilité et son efficacité pour la réalisation des spectres RMN et des chromatographies d'exclusion stérique. Un grand merci à Lauriane Juge pour les nombreuses cinétiques RMN réalisées et pour les moments agréables passés ensemble. Bonne continuation pour ta thèse. Que Guylaine Ducouret soit remerciée pour ses conseils en rhéologie et les spectres RMN C13.

Je souhaite également remercier Annie Brûlé et Fabrice Cousin du LLB du CEA à Saclay pour leur aide et leurs précieux conseils en réflectivité de neutrons et

diffusion de neutrons aux petits angles. Un grand merci également à Bruno Gallas pour nous avoir mis à disposition à l'INSP un ellipsomètre et nous avoir bien guidé dans nos expériences.

Merci à Nadège pour ces nombreux conseils de polymérisation radicalaire contrôlée, son soutien permanent et nos nombreuses discussions aussi bien personnelles que professionnelles.

Mes remerciements vont également aux différents stagiaires que j'ai eu l'opportunité d'encadrer et qui m'ont fait avancer dans mes recherches : Laure, Joanne, Kahina, Amélie et Isabelle. Un grand merci à Guillaume et Caroline pour leurs conseils judicieux et leur bonne humeur. Travailler avec vous a été un vrai bonheur. Un grand merci à mes partenaires de laboratoire pour avoir pendant 3 ans « supporté » ma musique.

Une spéciale dédicace à tous mes « *co*-bureaux » : Stéphane, Guillaume, Angélina, Nadège, Claire, Maxime, Linn et Séverine. Un remerciement tout particulier à Linn et Séverine qui ont partagé mon bureau pendant la rédaction : merci d'avoir supporté mes « râleries », toujours avec sourire et réconfort !

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire PMMD, et en particulier mes collègues de « lunch » : Caroline, Carole, Mélanie, Sarra, Juliette, Astrid, Anne, Elise, Aurélie …. Les dégustations culinaires (macarons, éclairs…) vont bien me manquer ! Une pensée pour tous les autres doctorants, post-docs, stagiaires ou permanents que j'ai croisés durant ces trois ans et je souhaite bon courage à tous les futurs docteurs !

Je tiens finalement à remercier ma famille et Christophe pour leur soutien, les soirées et week-ends d'écriture supportés et les encouragements permanents.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : LE PNIPAM, UN MOTEUR MACROMOLECULAIRE POUR L'ELABORATION DE SYSTEMES STIMULABLES. 5

1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA SEPARATION DE PHASE 5

1.1. Détermination expérimentale de la transition de phase des mélanges PNIPAM/H_2O 5

1.2. Diagramme de phase du mélange binaire PNIPAM/H_2O 9

1.3. Aspects thermodynamiques de la séparation de phase du système PNIPAM/H_2O 11

1.3.1. Rappels sur la théorie de Flory-Huggins 11

1.3.2. Analyse phénoménologique du système PNIPAM/H_2O..... 13

1.3.3. Modélisation thermodynamique de la séparation de phase du PNIPAM 17

2. INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA SEPARATION DE PHASE..... 21

2.1. Paramètres intrinsèques 22

2.1.1. Influence de la masse et de la concentration..... 22

2.1.2. Influence de la nature de la chaîne 23

2.1.3. Influence de la micro-structure sur le processus d'auto-assemblage.. 27

2.1.4. Autres paramètres intrinsèques pertinents 30

2.2. Influence de l'ajout d'un composé sur la séparation de phase..... 31

2.2.1. Effet du sel..... 31

2.2.2. Addition de solutés neutres..... 32

2.2.3. Addition de tensioactifs..... 33

3. APPLICATIONS POTENTIELLES..... 34

4. CONCLUSION..... 37

RÉFÉRENCES..... 38

CHAPITRE 2 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE GREFFONS ET COPOLYMERES EN PEIGNE.....45

1. SYNTHESE DES GREFFONS 47

1.1. Télomérisation du NIPAM 49

1.1.1. Mode opératoire de la télomérisation..... 50

1.1.2. Caractérisation des homopolymères synthétisés 50

1.2. Synthèse de copolymères ionisables 52

1.2.1. Choix du pH de synthèse..... 52

1.2.2. Mode opératoire de la cotélomérisation 54

1.2.3. Caractérisation des cotélomères..... 55

1.2.4. Titrage des polymères..... 57

1.3. Etude de la solubilité des télomères et cotélomères 59

1.3.1. Détermination de la température de début d'association 60

1.3.2. Effet du pH sur les greffons PNIPAM..... 61

1.3.3. Influence du taux de motifs ionisables..... 62

1.3.4. Effet du pH sur les motifs ionisables des cotélomères..... 64

1.3.5. Mélange de cotélomères ionisables 65

2. SYNTHESE DES POLYMERES EN PEIGNE..... 68

2.1. Polymère en peigne PNIPAM..... 69

2.1.1. Synthèse du macromonomère 69

2.1.2. Copolymérisation du macromonomère avec l'acrylamide 70

2.2. Polymères en peigne ionisables 73

2.2.1. Synthèse des macromonomères..... 73

2.2.2. Copolymérisation des macromonomères avec l'acrylamide..... 73

3. CONCLUSION..... 77

RÉFÉRENCES..... 78

CHAPITRE 3 : SYNTHESE DES BROSSES DE POLYMERE 81

1. CHOIX DES SUBSTRATS 82

2. SYNTHESE PAR GRAFTING ONTO 83

2.1. Principe 83

2.2. Silanisation..... 85

2.3. Brosses de PNIPAM 86

2.4. Brosses de PAA 89

2.4.1. Brosses de PtBuA..... 90

2.4.2. Hydrolyse du PtBuA..... 91

2.4.3. Pyrolyse des brosses de PtBuA 96

2.4.4. Conclusion 98

3. SYNTHESE PAR GRAFTING FROM..... 98

3.1. Principe 98

3.2. Choix de la polymérisation et du système 99

3.2.1. Polymérisations radicalaires contrôlées 99

3.2.2. Polymérisation par RAFT..... 100

3.2.3. Synthèse de brosses par RAFT 103

3.3. Synthèse de l'amorceur RAFT (TTC-OH) 104

3.4. Polymérisations RAFT en solution 106

3.5. Synthèse des brosses..... 109

3.5.1. Greffage de l'amorceur..... 110

3.5.2. Polymérisation RAFT..... 112

4. CONCLUSION..... 114

RÉFÉRENCES..... 115

CHAPITRE 4 : PROPRIETES D'ASSOCIATION EN SOLUTION..119

1. MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE D'ASSOCIATION 119

1.1. Détermination de C* et Ce 119

1.2. Mise en évidence de la transition..... 123

1.2.1. Rhéologie 123

1.2.2. Micro-DSC 125

1.2.3. Diffusion de neutrons aux petits angles 127

1.3. Réversibilité du phénomène de thermo-association 132

1.4. Influence de différents paramètres sur l'association 133

1.4.4. Influence de la concentration de polymère 133

1.4.5. Influence du pH..... 134

2. POLYMERE EN PEIGNE CHARGE 135

2.1. Influence du comonomère introduit dans les greffons 135

2.2. Influence de la concentration 138

2.3. Influence du pH 142

2.4. Influence du sel..... 145

3. MELANGE DE POLYMERE EN PEIGNE ET GREFFONS CHARGES 149

3.1. Peigne neutre et greffons chargés 150

3.2. Peigne chargé et greffons de charges opposées..... 152

3.2.1. Influence de la quantité de greffons libres ajoutés 152

3.2.2. Influence du pH..... 156

4. CONCLUSION..... 160

REFERENCES..... 161

CHAPITRE 5 : PROPRIETES D'ASSOCIATION AUX INTERFACES. ADSORPTION pH- ET THERMO-SENSIBLE. 163

1. BROSSES DE POLYMERE pH-SENSIBLE 163

1.1. Structure des brosses de PAA 163

1.2. Adsorption de polymère sur les brosses de PAA 168

1.2.1. Réversibilité de l'adsorption 168

1.2.2. Influence de la concentration de polymère 170

1.2.3. Structure de la couche adsorbée 171

2. BROSSES DE POLYMERE THERMO-SENSIBLE..... 174

2.1. Structure des brosses de PNIPAM à température ambiante 174

2.1.1. Effet de la densité de greffage 175

2.1.2. Effet de la longueur des chaînes 176

2.1.3. Lois d'échelle 177

2.2. Effet de la température sur la structure des brosses de PNIPAM..... 179

2.2.1. Effet de la densité de greffage 182

2.2.2. Effet de la longueur des chaînes 183

2.3. Adsorption de polymère sur les brosses de PNIPAM 186

2.3.1. Réversibitité de l'adsorption..... 186

2.3.2. Influence de la concentration de polymère 190

2.3.3. Effet de la densité de greffage 191

2.3.4. Effet de la longueur des chaînes de la brosse 192

2.3.5. Adsorption de peignes..... 193

3. DISCUSSION 196

3.1. Etat de l'art sur l'adsorption 196

3.2. Influence de différents paramètres sur la quantité de polymère adsorbé 197

3.2.1. Brosses pH-stimulables 197

3.2.2. Brosses thermo-sensibles 198

3.3. Comparaison de l'adsorption de pH- et thermo-réversible..... 199

3.4. Associations en solution et aux interfaces 201

4. CONCLUSION..... 204

REFERENCES..... 205

CONCLUSION GENERALE 207

ANNEXES 211

ANNEXE I : REACTIFS 211

ANNEXE II : GRAFTING ONTO : MASSES MOLAIRES 216

ANNEXE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION 217

ANNEXE IV : SPECTRES RMN 222

ANNEXE V : PREPARATION DES ECHANTILLONS 226

ANNEXE VI : RHEOLOGIE DES SOLUTIONS DE POLYMERE..... 227

ANNEXE VII : DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES..... 230

ANNEXE VIII : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN ATR..... 238

ANNEXE IX : ELLIPSOMETRIE..... 241

ANNEXE X : REFLECTIVITE DE NEUTRONS..... 246

Liste des abréviations et symboles

AA	Acide acrylique
AET,HCl	Chlorhydrate d'amino éthanethiol
AIBN	Azobisisobutyronitrile
AM	Acrylamide
APTMS	Triméthoxysilane de 3-aminopropyle
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
CD_3OD	Méthanol deutéré
$CDCl_3$	Chloroforme deutéré
D_2O	Eau lourde
DCCI	Dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-(Diméthylamino) pyridine
DMF	*N,N*-diméthylformamide
DMSO	Diméthysulfoxyde
DNPA	Diffusion de neutrons aux petits angles
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EDC	Chlorhydrate de 1-(3-diméthylamino-propyl)-3 éthylcarbodiimide
GPS	Triméthoxysilane de glycidoxypropyle
IR-ATR	Spectroscopie Infrarouge en réflexions totales atténuées
KPS	Persulfate de potassium
LCST	Température critique inférieure de démixtion
$LiNO_3$	Nitrate de lithium
MADAP	*N,N*- méthacrylamide de (diméthylamino)propyle
MEK	Méthyle éthyle cétone
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NHS	*N*-hydroxysuccinimide
NIPAM	*N*-isopropylacrylamide
NMP	Polymérisation radicalaire par les nitroxydes
NMP	*N*-Méthyl-2-pyrrolidone
PAA	Poly(acide acrylique)
PAM	Polyacrylamide
PNIPAM	Poly(*N*-isopropylacrylamide)
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PT	Point de trouble
P^{t}BuA	Poly(acrylate de tertiobutyle)
RAFT	Polymérisation radicalaire par addition-fragmentation
RMN ^{13}C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone
RMN ^{1}H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
THF	Tétrahydrofurane
TTC	Trithiocarbonate
TTC-Cl	Trithiocarbonate fonctionnalisé chlorure d'acide
TTC-OH	Trithiocarbonate fonctionnalisé acide carboxylique

a	Taille d'un motif monomère
C*	Concentration de recouvrement des chaînes de polymère
C_e	Concentration d'enchevêtrement des chaînes de polymère
C_p	Concentration de polymère
C_{sel}	Concentration de sel
D	Distance entre deux sites de greffage
DP_n	Degré moyen de polymérisation en nombre
f^+	Fraction de charge positive dans le polymère
f^-	Fraction de charge négative dans le polymère
f_G	Fraction de greffons impliqués dans la formation d'agrégats
G'	Module élastique
G"	Module visqueux
H	Enthalpie mesurée par SEC
h	Hauteur des bandes d'adsorption
I (q)	Intensité diffusée (DNPA)
I_p	Indice de polymolécularité
L	Epaisseur gonflée de la couche greffée
L_{ads}	Epaisseur gonflée de la couche adsorbée
L_{totale}	Epaisseur gonflée totale
M	Monomère
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
n	Indice de réfraction
N	Degré de polymérisation
N_A	Nombre d'Avogadro
N_{ag}	Nombre d'agrégation
N_g	Nombre moyen de greffon par chaîne
N_m	Nombre d'agrégats par unité de volume
pKa	Constante de dissociation
P(q)	Facteur de forme
q_{max}	Vecteur de diffusion maximum (DNPA)
r_1	Rapport de réactivité
R	Rayon des agrégats
R_{HS}	Rayon de sphère dure
R_G	Rayon de giration
S(q)	Facteur de structure
T	Température
T_{ass}	Température de début d'association
T_d	Température de début de transition
T_{gel}	Température au point de gel
V	Volume de demi-équivalence
V_e	Volume d'élution
x	Conversion
γ	Epaisseur sèche de la couche greffée
γ_{ads}	Epaisseur sèche de la couche adsorbée
γ_{totale}	Epaisseur sèche totale
ϕ	Fraction volumique
η	Viscosité
η*	Viscosité complexe
η_{rel}	Viscosité relative
ν	Volume occupé par un motif monomère
ρ	Masse volumique
σ	Densité de greffage
τ_g	Taux de greffage
Γ_{ads}	Quantité de matière adsorbée

Introduction générale

Les polymères stimulables sont actuellement l'objet de nombreux travaux fondamentaux et appliqués en raison de leur important potentiel en terme de concept et d'élaboration de matériaux ou dispositifs adaptatifs.

En milieu solvant, l'eau en l'occurrence, l'objectif est d'organiser ou de structurer la matière molle au niveau moléculaire de manière à en contrôler les propriétés macroscopiques. Ces propriétés peuvent être très variées et hautement spécifiques et on peut donner en exemple le contrôle de la porosité ou de la perméabilité des membranes, le contrôle du volume de nano-objets et du relargage de leur contenu, le contrôle des assemblages macromoléculaires en solution avec la formation de gels physiques en milieu semi-dilué, la modification des propriétés de surface avec tout ce qui concerne les phénomènes d'adhésion ou d'adsorption spécifique.

Outre le contrôle des propriétés dans un environnement donné, on attend bien entendu des polymères stimulables qu'ils agissent comme déclencheurs moléculaires de transitions macroscopiques et qu'ils permettent de modifier de manière conséquente une propriété physique en réponse à un faible changement des conditions environnementales. Le concept de polymère adaptatif prend donc toute sa signification avec la possibilité de contrôler au niveau structural le comportement du matériau (sélection ou extinction d'une propriété).

Les polymères stimulables sont en effet capables de répondre à différents types de stimuli (lumière, champ électrique ou magnétique, pH, force ionique, température ...) et toutes les transitions ainsi induites sont réversibles par nature. Ces systèmes font ainsi l'objet de recherches intensives en raison de leurs applications potentielles dans de nombreux secteurs : fluides complexes, biotechnologies, domaine médical (ingénierie tissulaire et délivrance contrôlée de principes actifs), environnement (dépollution de l'eau)…

De tels systèmes, sensibles à la température, ont ainsi été développés ces dernières années au laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés sur la base de polymères hydrosolubles incorporant des blocs thermo-sensibles, c'est à dire des chaînes de polymères comportant une température inférieure critique de solubilité (LCST). Par un ajustement adapté de la nature chimique des séquences stimulables et de l'architecture globale de la macromolécule, il est ainsi possible

d'ajuster sous contrôle environnemental les propriétés viscoélastiques des solutions semi-diluées ; les mêmes concepts pouvant être appliqués pour le renforcement des propriétés mécaniques des gels chimiques ou encore la modification des propriétés de surface.

Toutes ces propriétés sont intimement liées à la thermodynamique des systèmes macromoléculaires et il est évident que l'eau offre un très large panel d'interactions qui sont autant de leviers sur lesquels le physico-chimiste peut exprimer sa créativité. Plus simplement disons que par le jeu des interactions hydrophobes, des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène, il est possible de concevoir des systèmes stimulables très spécifiques. De nombreuses idées ont bien entendu déjà été expérimentées dans le cadre de la synthèse et de l'étude des propriétés de gonflement des gels covalents, mais il parait intéressant d'approfondir certaines d'entre elles. Ainsi, le couplage de plusieurs composantes interactionnelles ouvre la voie à l'élaboration de systèmes stimulables hautement spécifiques permettant d'envisager des phénomènes de reconnaissance contrôlée entre deux partenaires complémentaires. De même, et cela constitue également une des originalités de ce travail, nous avons voulu mettre en œuvre ces interactions spécifiques à la fois en solution, dans le cadre du développement de transitions sol/gel stimulables, mais également aux interfaces afin de développer l'application de ces mêmes concepts en terme d'adsorption réversible.

Plus concrètement, mon travail de thèse a consisté à coupler les interactions hydrophobes des polymères à LCST avec des interactions ioniques répulsives ou attractives de manière à élaborer de nouveaux moteurs macromoléculaires thermo- et pH-sensibles.

Le poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), polymère incontournable pour l'élaboration d'assemblages stimulables et autres systèmes adaptatifs, a été choisi pour sa température de démixtion relativement basse (32°C) et sa facilité de préparation par polymérisation radicalaire. Afin d'obtenir des matériaux sensibles au pH et à la température, différentes composantes interactionnelles (électrostatiques et liaisons hydrogène en particulier) sont introduites dans des chaînes thermo-sensibles. Le *N,N*–méthacrylamide de (diméthylamino)propyle (MADAP) et l'acide acrylique (AA)) ont ainsi été choisis.

Pour ce travail, nous avons développé différentes structures de polymères thermo- et pH-sensibles :

- des polymères linéaires de faibles masses molaires (télomères),

- des copolymères en peigne, portant des chaînes latérales stimulables sur un squelette hydrosoluble neutre,
- des brosses de polymères ; chaînes de polymères attachées par une de leurs extrémités à un substrat solide.

Au cours de ce travail, nous étudions les propriétés associatives en milieu aqueux :

- d'oligomères thermo- et pH-stimulables de charges opposées, seuls ou en mélange (Schéma 1),
- de copolymères en peigne, seuls ou en présence de télomères dont la chimie est corrélée (Schéma 2),
- de brosses de polymère en contact avec des solutions de télomères ou de copolymères en peigne (Schéma 3).

Schéma 1

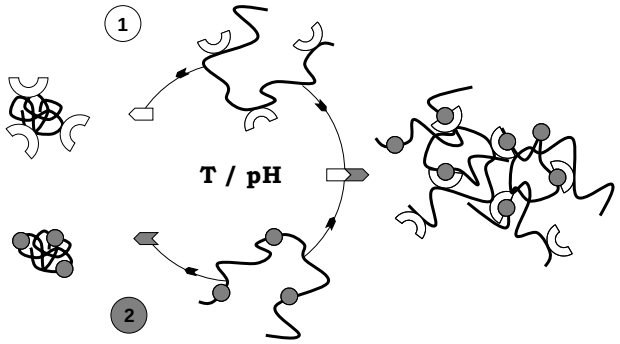


Schéma 2

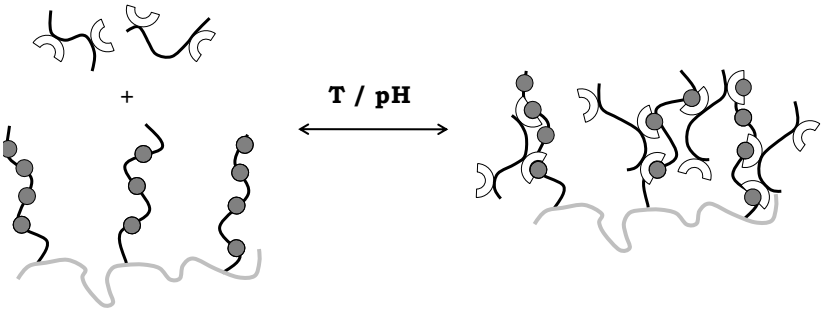
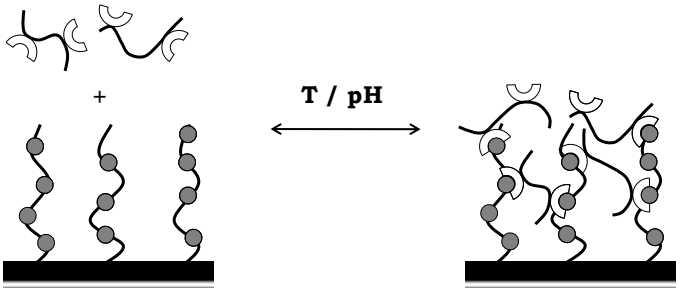


Schéma 3



Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale du poly(*N*-isopropylacrylamide) afin de faire le point sur ses propriétés en solution aqueuse et sur les différents leviers, intrinsèques ou environnementaux, permettant d'ajuster ses propriétés stimulables.

Les deux chapitres suivants regroupent la synthèse et la caractérisation des différents échantillons utilisés. Le deuxième chapitre est tout d'abord consacré à la préparation et à la caractérisation de télomères pH et/ou thermo-sensibles. Les propriétés en solution des télomères (seuls ou mélangés) sont étudiées. L'élaboration des copolymères à greffons stimulables y est ensuite présentée avant de décrire au chapitre 3 la stratégie de synthèse et la préparation des brosses de polymère.

Les Chapitres 4 et 5, sont consacrés à l'étude des interactions spécifiques stimulables des polymères en solution et aux interfaces. Au Chapitre 4, les interactions spécifiques des copolymères en peigne sont étudiées à l'aide d'analyses moléculaires et microstructurales (Calorimétrie et Diffusion de Neutrons aux Petits Angles) couplées à l'étude du comportement viscoélastique.

Le Chapitre 5 est dédié à l'étude des interactions spécifiques entre des brosses de polymère et les solutions macromoléculaires. L'ellipsométrie et la réflectivité de neutrons sont utilisées pour déterminer la structure des brosses de polymère en absence et en présence de couches adsorbées.

Enfin une analyse rétrospective, comparant les propriétés en solution et aux interfaces, sera donnée à la fin de ce manuscrit avant de conclure et de dessiner quelques perspectives.

Chapitre 1 : Le PNIPAM, un moteur macromoléculaire pour l'élaboration de systèmes stimulables.

Le poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM), polymère sensible à la température est connu depuis plus de 40 ans. Il reste toutefois un sujet très étudié aussi bien dans le domaine académique qu'industriel car il est très prometteur pour de nombreuses applications. De nombreuses revues sur ce polymère ou sur les polymères thermo-stimulables montrent cet engouement[1-5]. Les propriétés spécifiques du PNIPAM observées aux alentours de 30°C, alliées à une synthèse aisée par voie radicalaire, ont fait en peu d'années du PNIPAM un polymère incontournable dans l'élaboration des assemblages stimulables et autres systèmes adaptatifs. Cependant, le développement de dispositifs à base de PNIPAM nécessite une bonne connaissance de ses propriétés afin de régler finement les systèmes.

Afin de préciser les idées maîtresses qui ont guidé notre projet sur les interactions stimulables, l'objectif de ce chapitre est d'apporter un éclairage assez général sur les caractéristiques et les propriétés très spécifiques du PNIPAM. Ainsi, après avoir décrit son comportement thermodynamique en milieu aqueux, ainsi que les outils pouvant être utilisés pour modifier ses propriétés en solution, nous terminerons par quelques exemples d'applications permettant de mettre en relief les aspects originaux développés dans notre travail.

1. ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA SEPARATION DE PHASE

1.1. Détermination expérimentale de la transition de phase des mélanges PNIPAM/H_2O

Le PNIPAM est un polymère neutre qui possède une température critique inférieure de solubilité (LCST) en milieu aqueux : il est donc soluble dans l'eau à température ambiante et précipite par chauffage.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la température de séparation de phase des solutions aqueuses de PNIPAM. La plus répandue est la mesure du point de trouble (ou turbidimétrie) par spectrométrie UV-visible[6] mais il

existe bien d'autres techniques globales ou moléculaires telles que la calorimétrie[7-10], la viscosimétrie[11-13], la diffusion de la lumière[14-17], l'analyse spectroscopique de sondes de fluorescence[18,19] ou du PNIPAM lui-même par IR[20-22] ou RMN[23-25]. Ces techniques variées, résumées ci-dessous, considèrent chacune l'évolution d'une propriété ou d'une caractéristique spécifique du système au cours du processus de séparation de phase.

La diffusion de lumière permet d'étudier et de suivre la conformation d'une chaîne de PNIPAM en fonction de la qualité de solvatation. Kubota[15] a ainsi montré que l'eau à 20°C était un bon solvant du PNIPAM et que les chaînes de polymère étaient alors gonflées avec des répulsions de type volume exclu. Lors de la transition de phase, la chaîne de PNIPAM subit une brusque réduction de son rayon de giration au voisinage de 31-32°C correspondant à l'augmentation des interactions monomère-monomère au détriment des contacts monomère-solvant[14]. Il a ainsi été montré qu'un état globulaire très compact, pouvant être décrit en utilisant un modèle de type sphère dure, était finalement atteint au-dessus de la température de transition. Wang et al[17] ont montré que la transition conformationnelle subit par la chaîne était considérable avec une diminution du rayon de giration d'un facteur 10 (variation de volume d'un facteur 1000) lors de la transition (Figure 1).

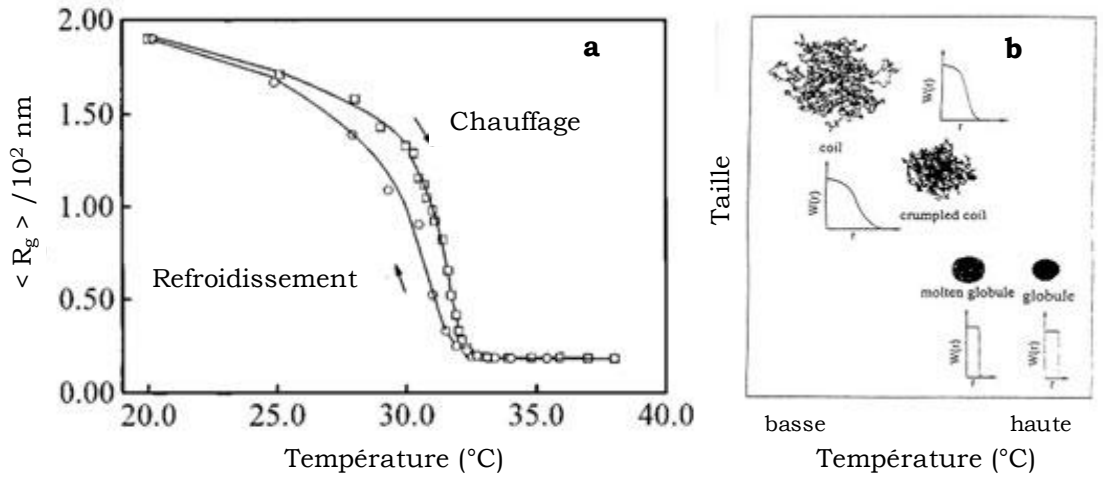


Figure 1 : a : Evolution du rayon de giration moyen <R_g> des chaînes de PNIPAM dans l'eau en fonction de la température, lors d'une élévation et d'une baisse de température, **b** : Représentation schématique des états thermodynamiquement stables observés lors de la transition pelote-globule et leurs distributions de densité de chaînes respectives. D'après Wang et al[17].

En calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la démixtion du PNIPAM dans l'eau, associée à une redistribution des liaisons hydrogène entre le polymère et le solvant, s'accompagne d'un effet endothermique notable. Cette technique permet donc de déterminer précisément la température à laquelle débute le phénomène de séparation de phase ainsi que le bilan énergétique du processus (voir Tableau 1 et Figure 2).

PNIPAM	M_n (kg/mol)	Ip	T_{max} (°C)	T_{PT} (°C)	ΔH (kJ/mol)
N1	146	3,7	35,5	35,7	4,6
A1	160	2,8	32,4	32,2	6,3
R1	73	5,5	33,5	33,2	5,8
R2A	49	3,2	34,0	33,9	7,1
R2B	11	6,9	34,1-35,1	34,2	5,9
N12	5,4	2,3	~35	34,3	1,3

Tableau 1 : Caractéristiques d'échantillons de PNIPAM étudiés en solution aqueuse à une concentration de 0,4 mg.mL^{-1}. T_{max} est la température relevée au maximum de l'endotherme et T_{PT} la température de point de trouble déterminée par spectrophotométrie UV. D'après Schild et al[7].

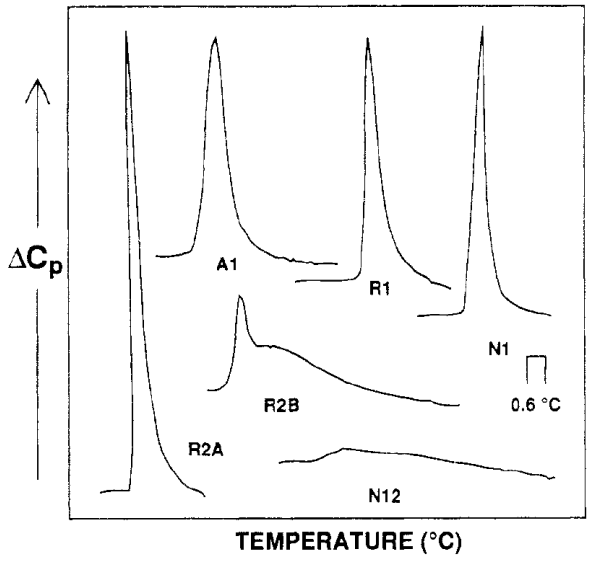


Figure 2 : Endothermes de solutions aqueuses de PNIPAM étudiées par DSC à une concentration de 0,4 mg.mL^{-1}. Les températures correspondant aux maxima des endothermes sont données dans le tableau 1 et l'échelle de température est reportée sur la figure. D'après Schild et al[7].

Les valeurs d'enthalpie mesurées varient donc globalement entre 4,6 et 7,1 kJ.mol^{-1} d'unités NIPAM. Notons que pour une masse molaire de l'ordre de 10 kg.mol^{-1} (valeur proche de celles des oligomères PNIPAM que nous avons synthétisés), les enthalpies de transition sont généralement comprises entre 4,8 et 5,9 kJ.mol^{-1} d'unités NIPAM[7,26,27].

En rhéologie, le renforcement des interactions monomère-monomère au détriment des interactions monomère-solvant provoque une diminution progressive du volume exclu qui passe de positif à basse température (répulsions prédominantes) à négatif (attractions prédominantes) au-dessus de la température de transition. En régime dilué, les interactions monomère-monomère sont très majoritairement intra-chaînes et on assiste au cours du chauffage à une contraction progressive des macromolécules sur elles-mêmes et à une diminution de la viscosité de la solution de PNIPAM[28]. En revanche, en milieu semi-dilué, la formation d'interactions intermoléculaires induites par chauffage provoque la formation d'un réseau physique, « stabilisée » par la vitrification des domaines concentrés en PNIPAM (Figure 3). On notera que le réseau transitoire (transition sol/gel), généralement observé avec des solutions au repos, peut être détruit sous cisaillement.

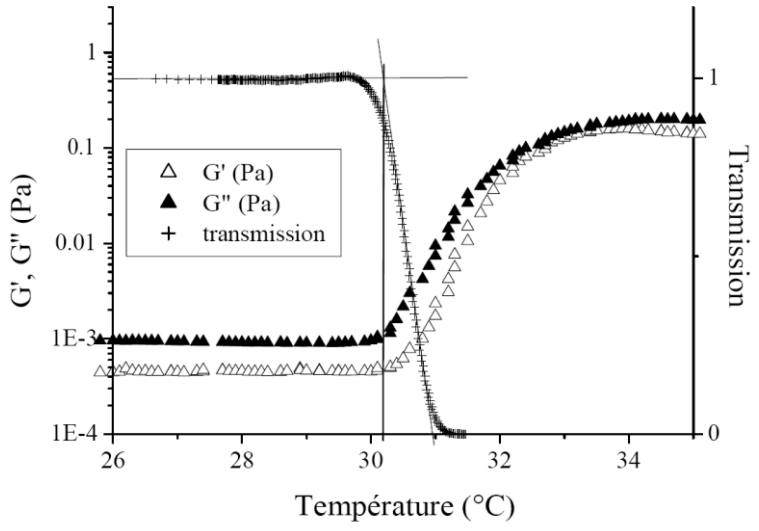


Figure 3 : Mesures de transmission et de rhéologie sur un échantillon de PNIPAM (Cp = 1 %) à des rampes de 0,013 (Δ et ▲) et 0,1°C/min (+). D'après C. Balu[29].

En spectroscopies RMN, IR et fluorescence, la diminution de mobilité concerne plus particulièrement les atomes des groupements isopropyle qui tendent à se regrouper au sein de régions de faible polarité et donc peu ou pas solvatées. En RMN ^{1}H, la

transition se traduit par une diminution importante du signal des protons au-dessus de la LCST ainsi que par une augmentation de la largeur des pics. Un exemple est donné sur la Figure 4 dans le cas d'un copolymère de poly(acrylate de sodium) greffé par des chaînes latérales de PNIPAM.

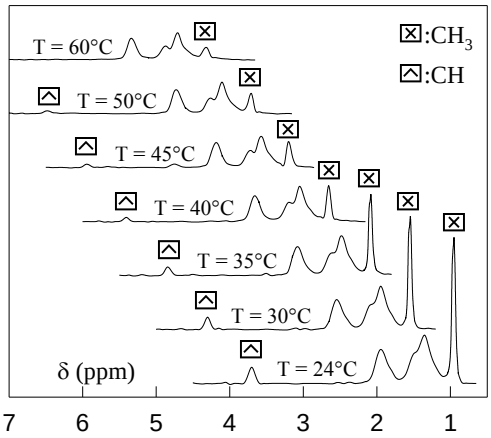


Figure 4 : Evolution avec la température de spectres RMN ^1H d'une solution aqueuse à 6 % de PAA-*g*-PNIPAM (0,4 %) dans D_2O. D'après Durand et al[30].

D'une manière générale, les différentes techniques utilisées pour étudier le processus de séparation de phase permettent de déterminer des caractéristiques moléculaires ou des propriétés macromoléculaires qui sont souvent complémentaires. Bien que la sensibilité de chaque technique au phénomène de transition de phase soit étroitement associée à la nature de la caractéristique physique étudiée (mobilité, polarité, hydratation, conformation), les températures de transition mesurées sont généralement peu différentes (voir Tableau 1 et Figure 3).

Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons plus particulièrement la calorimétrie différentielle à balayage, la rhéologie ainsi que la diffusion de neutrons pour caractériser la transition de phase des polymères en solution.

1.2. Diagramme de phase du mélange binaire PNIPAM/H_2O

D'une manière générale, l'étude de la transition de phase de solutions de PNIPAM est généralement menée dans des régimes de faible concentration (< 1% en masse) ou dans des gammes de concentration relativement étroites et propres à chaque

travail. Heskins et Guillet ont été les premiers à présenter un diagramme de phase du PNIPAM dans l'eau sur une gamme de concentration très large (Figure 5).

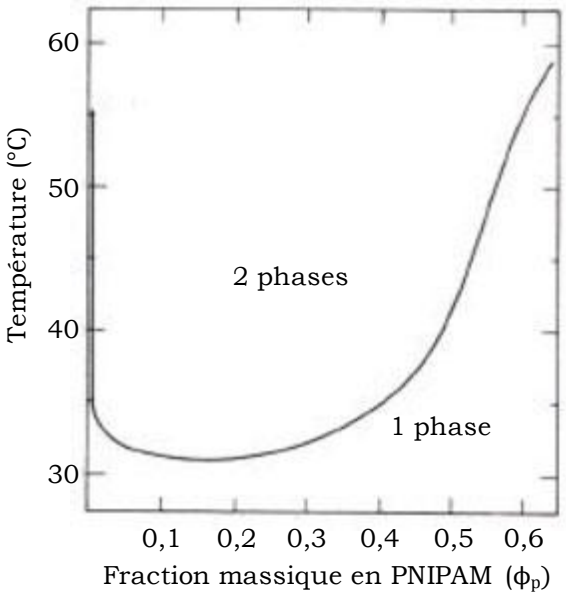


Figure 5 : Diagramme de phase du binaire PNIPAM / eau. D'après Heskins et al[31].

La Figure 5 montre l'existence d'une température de transition de phase relativement constante sur un large domaine de concentration (T = 30-35°C pour des fractions massiques de 0,01 à 0,4). Plus récemment différents groupes[11,29,32-34] ont tenté d'analyser en détails le diagramme de phase du système PNIPAM/eau et ont mis en évidence une décroissance monotone de la température de transition avec la concentration en polymère jusqu'à des fractions volumiques importantes de PNIPAM ($\phi_{PNIPAM} \cong 0,4$). Un exemple de ces travaux est présenté Figure 6. De manière intéressante, la courbe de point de trouble rejoint la transition vitreuse du mélange aux alentours de 30°C, pour une concentration massique de PNIPAM de l'ordre de 80 %. Ainsi, lors de la démixtion de solution de PNIPAM, les phases concentrées sont partiellement vitrifiées. Ce comportement explique la diminution de mobilité très importante observée en RMN ainsi que la formation d'un réseau transitoire en milieu semi-dilué. De plus, la courbe de démixtion conserve une concentration critique non nulle ($\phi^c_{PNIPAM} \approx 50\,\%$), même pour des masses molaires de PNIPAM élevées (Figure 6.b), contrairement aux prédictions théoriques de Flory et Huggins.

Après avoir présenté les aspects expérimentaux de la séparation de phase du PNIPAM dans l'eau, nous allons maintenant nous intéresser aux considérations thermodynamiques et à l'interprétation des phénomènes mis en jeu.

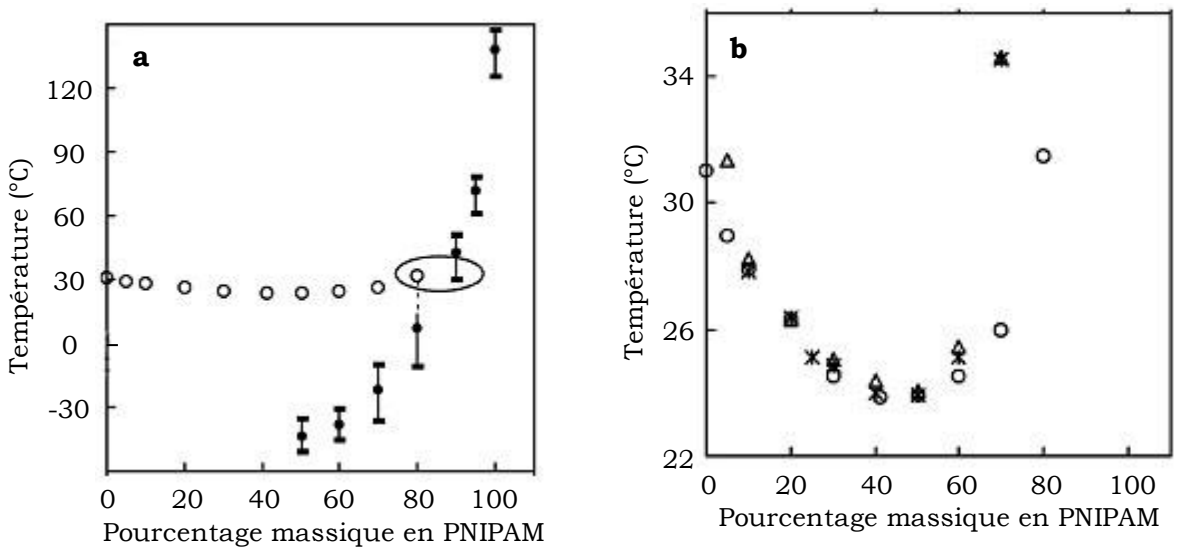


Figure 6 : Diagrammes de phase du mélange binaire PNIPAM/eau. **a** : Courbes de démixtion (O) et transition vitreuse de solution de PNIPAM (M = 74 kg/mol) - **b** : Courbes de démixtion de solutions aqueuses de PNIPAM de masses différentes : M = 18 kg/mol (△); M = 74 kg/mol) (O) et M = 187 kg/mol). D'après Van Durme et al[34].

1.3. Aspects thermodynamiques de la séparation de phase du système PNIPAM/H_2O

1.3.1. Rappels sur la théorie de Flory-Huggins

D'un point de vue thermodynamique, le mélange de deux constituants est caractérisé par sa variation d'enthalpie de mélange (ΔH_m) et sa variation d'entropie de mélange (ΔS_m).

ΔH_m rend compte du bilan interactionnel qui s'opère entre l'état final (mélange des deux constituants) et l'état initial (séparation des deux constituants) :

$$\Delta H_m = n_1\phi_2(z-2)\left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}}{2}\right) = n_1\phi_2(z-2)\Delta\varepsilon_{12} \quad \{1\}$$

avec n_1, le nombre de molécules de solvant, ϕ_2, la fraction volumique en polymère, z le nombre de coordination, ε_{11}, ε_{22}, et ε_{12} les énergies de cohésion entre molécules de solvant (1) et monomères constitutifs des chaînes macromoléculaires (2) et $\Delta\varepsilon_{12}$, l'énergie d'inter-échange.

Parallèlement, ΔS_m traduit la variation globale d'entropie survenue au cours du mélange. Celle-ci peut se décomposer en un terme combinatoire (ΔS_{comb}) calculé à partir de l'équation de Boltzmann (voir Figure 7) et un terme d'excès (ΔS_{Ex}) prenant en compte tout autre effet de nature entropique :

$$\Delta S_m = \Delta S_{comb} + \Delta S_{Ex} \qquad \{2\}$$

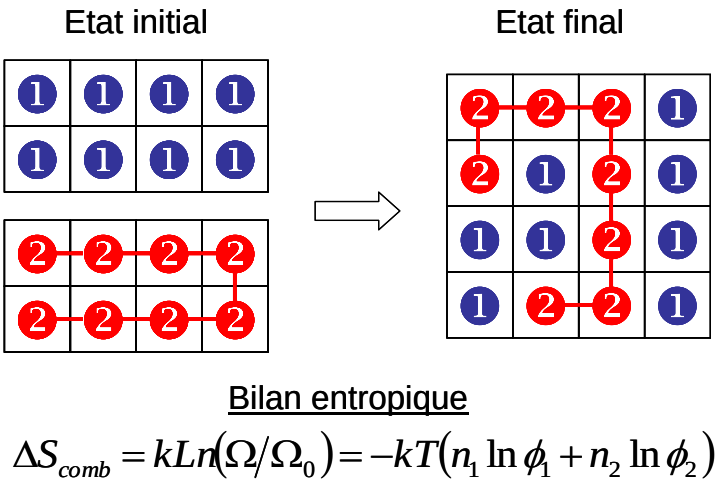


Figure 7 : Représentation schématique du calcul de ΔS_{comb} pour un mélange solvant/polymère avec k la constante de Boltzmann, Ω et Ω_0 le nombre de configurations différentes respectivement dans l'état final et initial, n_1 et n_2 le nombre de molécules (1) et de macromolécules (2), ϕ_1 et ϕ_2 leurs fractions volumiques respectives.

L'addition des contributions enthalpique et entropique permet, à travers l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m), de décrire la miscibilité des solutions à la température T :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad \{3\}$$

Dans le cas des solutions régulières et des mélanges faiblement endothermiques abordés dans la théorie de Flory-Huggins, ΔS_{Ex} est considérée comme négligeable et l'enthalpie libre de mélange s'écrit sous la forme :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_{comb} = kT(n_1 Ln\phi_1 + n_2 Ln\phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad \{4\}$$

avec χ_{12} le paramètre d'interaction de Flory :

$$\chi_{12} = \frac{\Delta H_m}{kTn_1\phi_2} = \frac{B}{T} > 0 \qquad \{5\}$$

La miscibilité totale ou partielle des deux composés intervient si $\Delta G_m < 0$. La variation d'entropie est donc le moteur du mélange ($\Delta S_{comb} > 0$ et $-T\Delta S_{comb} < 0$) et elle s'oppose à son endothermicité ($\Delta H_m > 0$). La température joue un rôle prépondérant dans l'équilibre de ces deux effets et c'est en chauffant que l'on va favoriser le mélange des deux constituants. Plus exactement, la miscibilité des constituants 1 et 2 est réalisée sur un intervalle de composition donné si et seulement si :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2}\right)_{T,P} > 0 \qquad \{6\}$$

Dans le cas contraire, le mélange binaire se sépare en deux phases que l'on peut représenter sur le diagramme thermodynamique $\chi_{12} = f(\phi_2)$ (Figure 8).

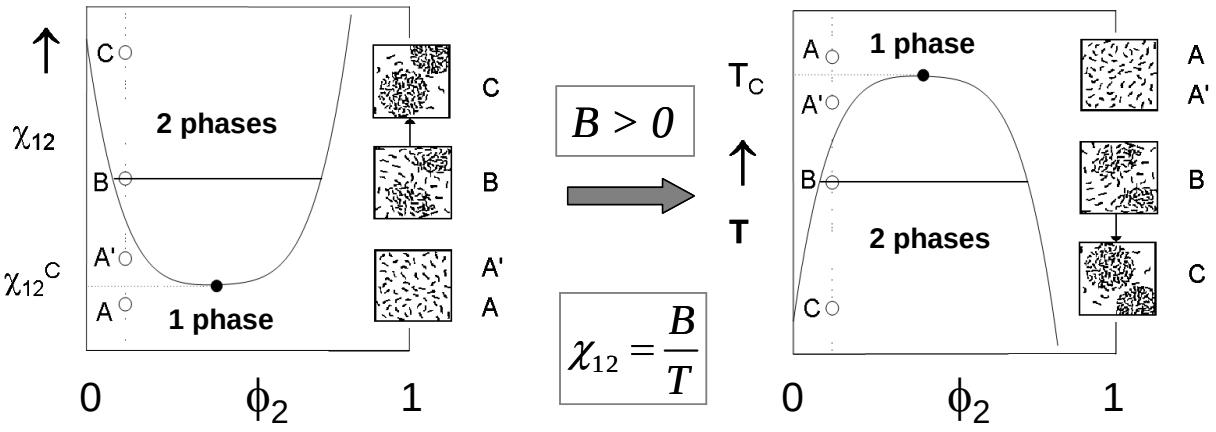


Figure 8 : Diagramme thermodynamique d'un mélange binaire et sa transposition en température dans le cas de la théorie de Flory-Huggins.

Ce comportement classique, observé en particulier avec de nombreux systèmes faiblement polaires, correspond au comportement de type UCST : température critique supérieure de solubilité (Figure 8).

1.3.2. Analyse phénoménologique du système PNIPAM/H_2O

Le PNIPAM, comme le poly(oxyde d'éthylène), le poly(vinyle méthyle éther), les alkyl-celluloses, présente dans l'eau un comportement opposé à celui décrit par la théorie de Flory-Huggins avec l'existence d'une température critique inférieure de solubilité

(LCST). Au niveau moléculaire, le mécanisme de séparation de phases du PNIPAM reflète le bilan des interactions solvant-solvant (ε_{11}), monomère-monomère (ε_{22}) et solvant-monomère (ε_{12}). Dans le cas de l'eau, les interactions solvant-solvant sont particulièrement fortes et se manifestent dans une structure partiellement ordonnée[35]. La réponse à la température du PNIPAM en solution aqueuse a une origine à la fois enthalpique et entropique[1]. A basse température (T < LCST), la solubilité du PNIPAM dans l'eau est attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre la partie polaire (amide) du PNIPAM et les molécules d'eau (Figure 9). Cette interaction conduit à une variation d'enthalpie de mélange exothermique.

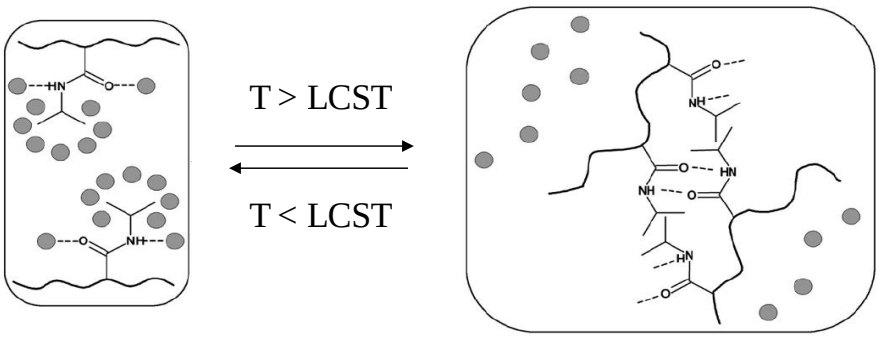


Figure 9 : Représentation schématique de la transition de phase du PNIPAM. D'après Dimitrov et al[4].

Les molécules d'eau ne peuvent pas créer de liaisons hydrogène avec les groupements isopropyle apolaires du PNIPAM et doivent se réorganiser autour de ces derniers au sein d'une structure figée de type cage appelée clathrate. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet hydrophobe ou de solvatation hydrophobe[35] impose une diminution de l'entropie de mélange. Le terme ΔS_{Ex}, ignoré dans le cas des solutions régulières, intervient alors et impose un bilan entropique très défavorable au mélange ($\Delta S_{Ex} < 0$). Contrairement aux mélanges endothermiques précédents, l'enthalpie de mélange fortement négative l'emporte sur la réduction de l'entropie et permet la solubilité des chaînes de PNIPAM dans l'eau à basse température (T < LCST). Cependant, pour des températures supérieures à la LCST, la perte d'entropie devient prépondérante et conduit à la séparation de phase du mélange (Figure 9).

L'impact de la balance « hydrophile-hydrophobe » sur la solubilité de la chaîne macromoléculaire dans l'eau peut être mise en évidence en comparant le comportement en solution aqueuse de dérivés (méth)acrylamide N-substitués.

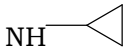
R	Poly(N-alkylacrylamide)	LCST (°C)
NH_2	Poly(acrylamide)	soluble
$NH\text{-}CH_3$	Poly(N-méthylacrylamide)	soluble
$NH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	Poly(N-éthylacrylamide)	82
$NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	Poly(N-n-propylacrylamide)	22
$NH\text{-}CH\text{-}(CH_3)_2$	Poly(N-isopropylacrylamide)	32-34
	Poly(N-cyclopropylacrylamide)	47
$NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	Poly(N-n-butylacrylamide)	Insoluble
$N\text{-}C(CH_3)_3$	Poly(N-tert-butylacrylamide)	Insoluble

Tableau 2 : LCST de solutions aqueuses de poly(acrylamide N-substitué).

On note que les propriétés en solution aqueuse des différents polymères varient de manière importante en fonction de la nature de leurs substituants :

- l'augmentation de la taille du substituant (donc de son caractère hydrophobe) permet de passer de composés solubles dans l'eau à insolubles tout en ayant une large gamme de systèmes à LCST,
- pour un nombre fixé d'atomes de carbone, le point de trouble est plus faible pour des composés linéaires que cycliques,
- avec le même substituant, un poly(méthacrylamide N-substitué) présente un point de trouble plus élevé que le poly(acrylamide N-substitué) correspondant (la LCST du poly(N-isopropylméthacrylamide est de 44°C).

D'un point de vue phénoménologique, le comportement de type LCST peut être extrapolé de la théorie de Flory-Huggins en décomposant le paramètre d'interaction χ_{12} en un terme d'origine enthalpique (χ_H) et un terme d'origine entropique (χ_S) tel que :

$$\chi_{12} = \chi_S + \chi_H = A + \frac{B}{T} \qquad \{7\}$$

Dans ce cas général, les systèmes de type UCST peuvent être décrits en posant $B > 0$ (voir Figure 8), alors que les systèmes à LCST correspondront à la situation $B < 0$ (Figure 10).

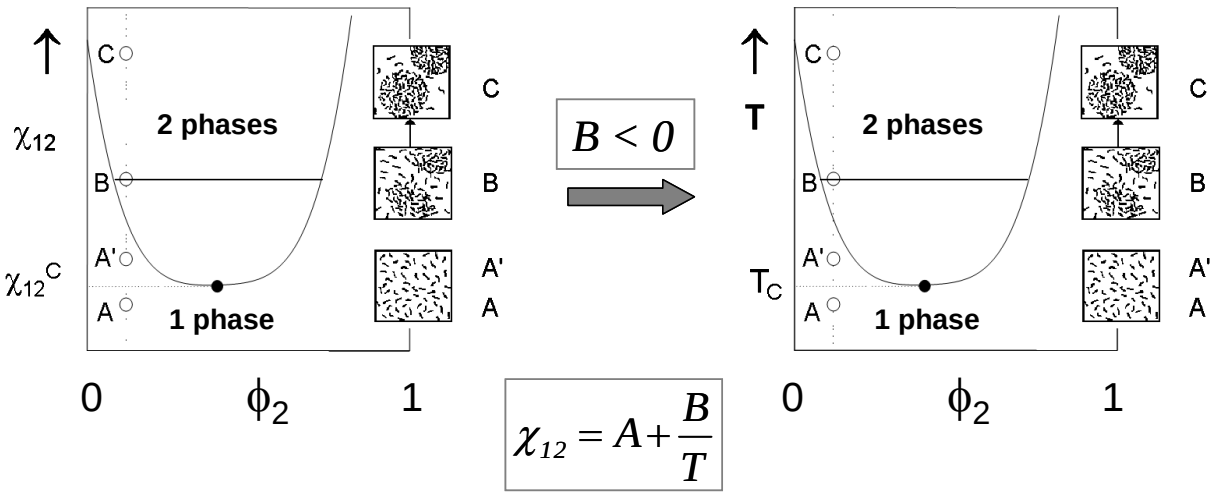


Figure 10 : Extension phénoménologique de la théorie de Flory-Huggins aux mélanges binaires à LCST.

Dans cette approche, la concentration critique en polymère doit tendre vers 0 quand la masse molaire du polymère tend vers l'infini. Dans ce cas limite, la température critique sert à définir la température-Θ du mélange binaire. Or selon les travaux d'Afroze et al[32], C. Balu[29] ou Van Durme et al[34], la concentration critique conserve une valeur finie même pour des masses molaires très élevées (Figure 6). Afin de rendre compte de l'écart à la théorie de Flory-Huggins, Afroze et al[32] ont adopté une démarche phénoménologique en supposant que le paramètre d'interaction (χ_{12}) variait avec la concentration en PNIPAM (ϕ_2) suivant une fonction polynomiale de la forme :

$$\chi_{12} = (A_0 + B_0 T) + (A_1 + B_1 T)\phi_2 + (A_2 + B_2 T)\phi_2^2 \qquad \{8\}$$

Le modèle proposé permet une assez bonne description des résultats expérimentaux (Figure 11) mais l'approche adoptée reste empirique.

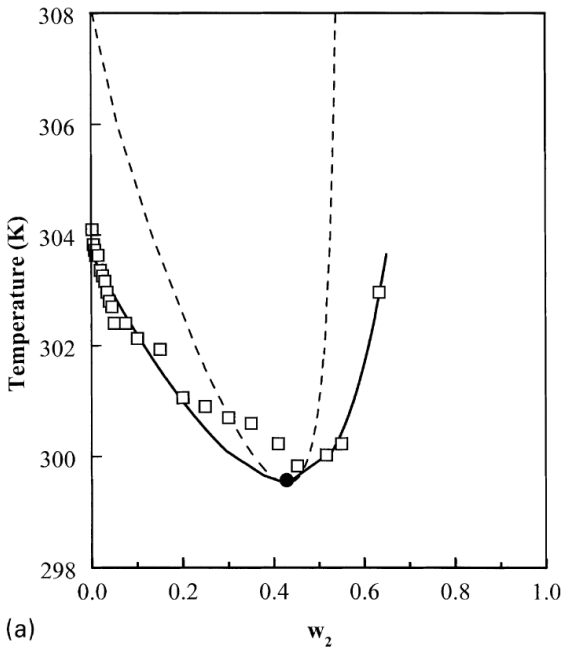


Figure 11 : Comparaison entre le diagramme de phase expérimental (□) et les prédictions du modèle appliquées aux solutions aqueuses de PNIPAM (Mn= 83 kg/mol) : binodale (—), spinodale (- - -) et point critique (●). D'après Afroze et al[32].

1.3.3. Modélisation thermodynamique de la séparation de phase du PNIPAM

Plusieurs auteurs ont tenté de prévoir le diagramme de phases à LCST du PNIPAM à partir des données physico-chimiques, en se basant sur une vision particulière des phénomènes à l'origine de la démixtion[36-39]. Ces travaux s'intéressent le plus souvent aux gels chimiques de PNIPAM et rendent compte du dégonflement observé au chauffage. Toutefois, les approches thermodynamiques de la séparation de phase et du gonflement sont très similaires. Nous présentons ci-dessous trois différentes démarches.

- **Modèle de réseau compressible**

Afin de rendre compte de la contraction d'un gel de PNIPAM au chauffage, Marchetti et al[36,37] ont utilisé un modèle de réseau compressible. Cette approche est dérivée des travaux pionniers de Flory et Patterson sur le volume libre[40-43] et s'inspire des résultats de Sanchez et al[44]. Les cellules du réseau peuvent être occupées par une molécule de solvant, une unité monomère ou rester vide. Cette dernière possibilité conduit à la notion de fraction volumique de vide et permet d'introduire l'idée d'une

variation de volume lors du mélange ($\Delta V_m < 0$). Les auteurs définissent l'enthalpie libre de mélange par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta G_M}{kT} = n_1 Ln\phi_1 + n_2 Ln\phi_2 + v_1 n_1 \chi_{12}\phi_2 + n_0 Ln\phi_0 + v_0\left[n_0\chi_{10}\phi_1 + n_0\chi_{20}\phi_2\right] \qquad \{9\}$$

où: n_1, n_2 et n_0 sont les nombres de molécules de solvant, de polymère et de sites vides, et ϕ_1, ϕ_2 et ϕ_0 leurs fractions volumiques respectives,

v_1 et v_0 sont les volumes d'une molécule de solvant et d'un site vide,

χ_{12}, χ_{10} et χ_{20} sont les paramètres d'interactions binaires entre les trois espèces prises deux à deux.

Les paramètres d'interactions binaires sont calculés à partir des énergies de cohésion selon la relation :

$$\chi_{10} = \frac{\varepsilon_{11}}{kT},\ \chi_{20} = \frac{\varepsilon_{22}}{kT} \text{ et } \chi_{12} = \frac{\left[\left\{(\varepsilon_{11})^{1/2} - (\varepsilon_{22})^{1/2}\right\}^2 + 2Z_{12}(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}\right]}{kT} \qquad \{10\}$$

où: ε_{11} et ε_{22} sont les densités d'énergie de cohésion du solvant et du gel et Z_{12} est un paramètre correctif prenant en compte la déviation de comportement par rapport aux solutions régulières. Précisons que les sites vides se comportent comme un non-solvant du polymère et qu'ils possèdent une densité d'énergie de cohésion nulle.

Suivant le choix des énergies d'interactions et du paramètre Z_{12} le modèle peut produire tous les diagrammes de phases possibles (à UCST, à LCST et boucle de démixtion, voir Figure 12). En pratique, il n'y a qu'un seul paramètre ajustable, Z_{12}, car tous les autres sont obtenus à partir de mesures sur les constituants pris séparément. A partir de ce modèle, les auteurs montrent qu'il est possible de donner une description quantitative de la courbe gonflement-température du gel de PNIPAM dans l'eau au voisinage de la transition. Cette démarche est cependant très générale et ne considère pas de manière explicite la spécificité des liaisons hydrogènes ni l'effet hydrophobe du binaire PNIPAM/H_2O.

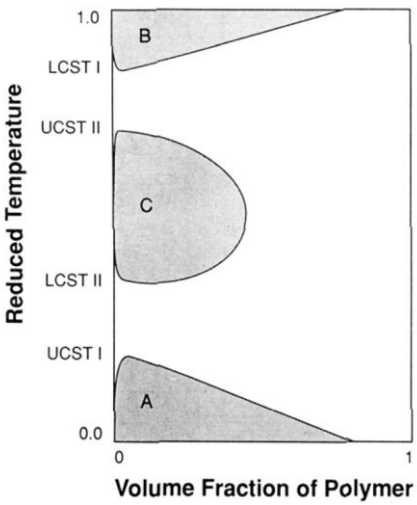


Figure 12 : Représentation schématique du comportement thermodynamique des solutions de polymère linéaire. D'après Marchetti et al[36].

- **Modèle basé sur les liaisons hydrogène**

Prange et al[38] ont développé leur modèle en considérant que le phénomène de transition de phase repose uniquement sur les liaisons-hydrogène : c'est l'affaiblissement de ces dernières au cours du chauffage qui est responsable de la séparation de phase. Sur la base du réseau liquide de Flory-Huggins ($\Delta V_m = 0$), les cellules du réseau peuvent être occupées par une molécule de solvant ou un motif monomère (Figure 13), chaque entité étant caractérisée par ses possibilités d'interactions avec ses voisins. Trois sites d'interactions sont envisagées sur chaque espèce chimique: "donneur de liaison hydrogène (α)", "accepteur de liaison hydrogène (β)" et "forces de dispersion (D)". Les interactions peuvent s'effectuer entre espèces différentes (type 12) ou entre espèces semblables (type 11 ou 22) et le nombre de possibilités d'interaction favorables entre sites détermine le comportement thermodynamique du système binaire. Les énergies d'échange qui conduisent aux interactions, sont notées ω_{ij}^{ab} et sont des différences d'énergie d'interaction.

$$\omega_{ij}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{\varepsilon_{ii}^{\alpha\alpha}}{2} - \frac{\varepsilon_{jj}^{\beta\beta}}{2} \quad \text{ou} \quad \omega_{ij}^{\alpha D} = \varepsilon_{ij}^{\alpha D} - \frac{\varepsilon_{ii}^{\alpha\alpha}}{2} - \frac{\varepsilon_{jj}^{DD}}{2}$$

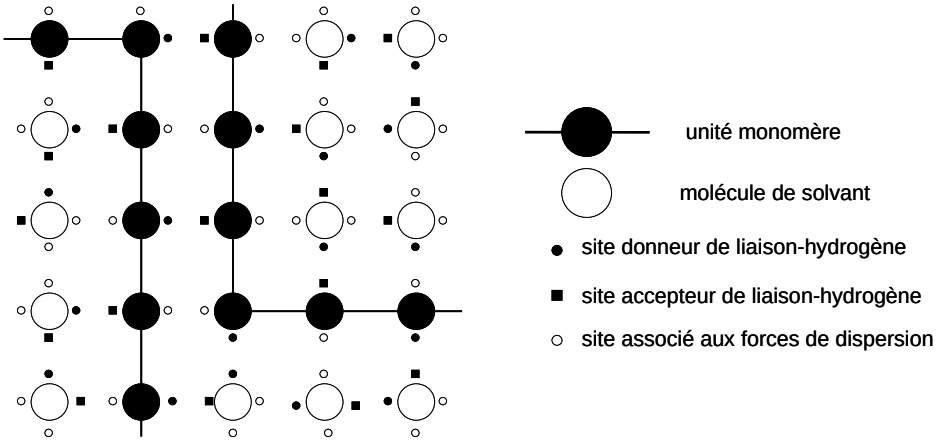


Figure 13 : Représentation d'un mélange « polymère-solvant » par un réseau de sites offrant différentes possibilités d'interactions. D'après Prange et al[38].

Les auteurs posent les hypothèses suivantes :

$\omega_{11}^{\alpha\beta} = \omega_{22}^{\alpha\beta} < 0$; la valeur est fixée par les auteurs,

$\omega_{12}^{\alpha\alpha} = \omega_{12}^{\beta\beta} = 0$

toutes les ω_{ij}^{*D} (* = α ou β) sont égales et négatives,

$\omega_{12}^{\alpha\beta} = \omega_{21}^{\alpha\beta} < 0$

l'énergie d'échange ω_{12}^{DD} est positive

Il reste finalement trois paramètres ajustables dans le modèle: $\omega_{12}^{\alpha\beta}$, ω_{12}^{DD} et ω^{*D}.

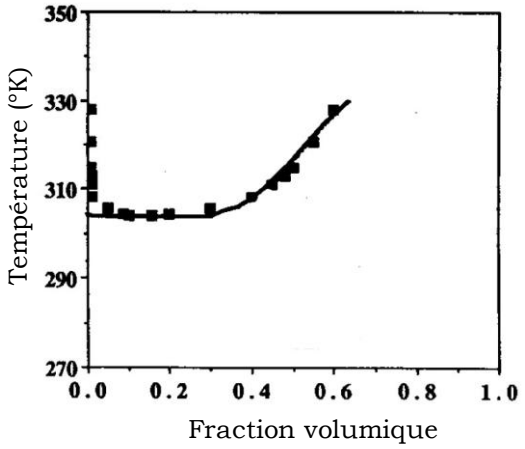


Figure 14 : Comparaison entre le diagramme de phase expérimental d'Heskins et al[31] (■) et les prédictions du modèle basé sur les liaisons hydrogène (—). D'après Prange et al[38].

Ce modèle permet de décrire qualitativement et quantitativement à l'aide d'un facteur correctif le diagramme de phases expérimental du PNIPAM obtenu par

Heskins et al[31] (Figure 14). Le comportement du système (PNIPAM + H_2O) est décrit en ne considérant que les possibilités de liaisons hydrogène offertes par la structure du polymère (et du solvant) ainsi que l'effet de la température sur le nombre de contacts favorables à la solution. La notion d'effet hydrophobe n'apparaît pas explicitement.

- **Modèle basé sur les effets hydrophobes**

Otake et al[39] ont modélisé la transition de gonflement d'un gel de PNIPAM dans l'eau en tenant compte de l'effet hydrophobe du monomère NIPAM. Cet effet est introduit dans l'équation générale de l'enthalpie libre de mélange sous la forme :

$$\Delta G_{hydrophobe} = \left(C_a + C_b T + C_c T^2\right)$$

où : C_a, C_b et C_c sont des coefficients propres au groupement hydrophobe mis en jeu (ici l'isopropyle) et tabulés par Nemethy et al[45].

Ce modèle permet de décrire qualitativement les résultats expérimentaux relatifs aux gels de PNIPAM (Figure 15).

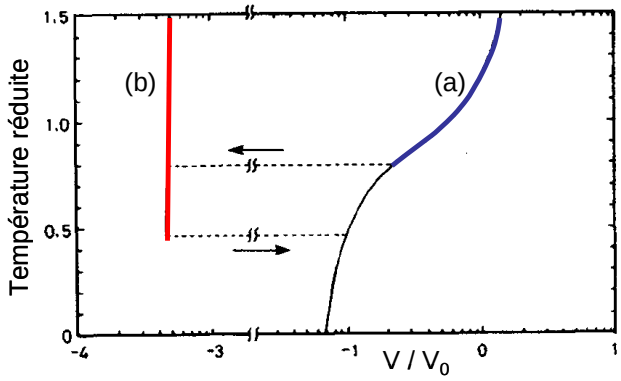


Figure 15 : Variation du volume du gel (V) par rapport à son volume de référence (V_0) en fonction de la température réduite (T/Θ) : (a) en absence et (b) en présence d'interactions hydrophobes. D'après Otake et al[39].

2. INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LA SEPARATION DE PHASE

Pour ajuster (augmenter ou abaisser) la température de démixtion d'une solution de PNIPAM, il est nécessaire de modifier les interactions polymère-solvant en jouant notamment sur la balance hydrophile/hydrophobe. Pour cela, on peut intervenir

soit sur les paramètres intrinsèques au polymère (masse molaire, concentration, nature et structure de la chaîne…), soit sur les conditions environnementales (pH, force ionique, ajout d'additifs …).

2.1. Paramètres intrinsèques

2.1.4. Influence de la masse et de la concentration

De nombreuses études sur la dépendance du point de trouble avec la concentration et la masse molaire ont été effectuées au cours de ces vingt dernières années. Fujishige et al[16] montrent que le point de trouble d'une solution de PNIPAM ne dépend pas de la concentration (entre 0,01 et 1 % en masse) ni de la masse molaire du polymère (entre 5.10^4 et 840.10^4 g.mol^{-1}). Schild et al[7] concluent que le point de trouble augmente lorsque la masse molaire diminue (entre 16.10^4 et $0{,}5.10^4$ g.mol^{-1}). Boutris et al[46] montrent que dans le cas d'une faible masse molaire (Mn = 9 000 g.mol^{-1}), le point de trouble varie beaucoup avec la concentration (de 10°C entre 0,5 et 20 % en masse). Finalement, nous pouvons retenir que le point de trouble est sensible à la masse molaire et à la concentration pour des masses molaires faibles.
Les résultats obtenus par A. Durand dans le cadre de sa thèse[47] sont en accord avec cette conclusion. La Figure 16 présente le diagramme de phase dans l'eau de PNIPAM dont les faibles masses molaires (Mn = 5 000 et 10 000 g.mol^{-1}) sont similaires à celles de notre étude.

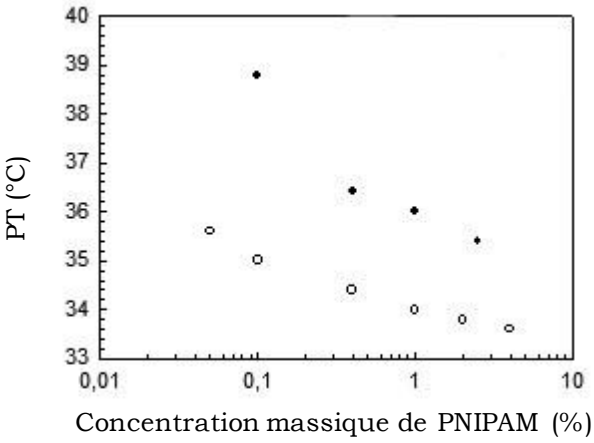


Figure 16 : Diagramme de phases du PNIPAM (Mn = 5 000 (●) et 10 000 (○) g.mol^{-1}) dans l'eau. D'après Durand[47].

2.1.5. Influence de la nature de la chaîne

La structure chimique du polymère de PNIPAM peut-être modifiée afin d'influencer ses propriétés d'hydratation en solvant aqueux. La méthode la plus simple et la plus utilisée consiste à copolymériser le NIPAM avec un autre monomère vinylique. Etant donnée la variété des monomères vinyliques disponibles, les possibilités offertes sont pratiquement infinies. La modification chimique des chaînes peut également être envisagée.

L'insertion dans la chaîne d'un comonomère peut avoir différents effets sur le système. En fonction de la nature du comonomère, la LCST peut être fortement augmentée ou diminuée. Pour cela, il convient de distinguer l'influence de comonomères hydrophobes et hydrophiles. Pour des monomères très hydrophiles, le point de trouble augmente rapidement avec la proportion de monomère introduite dans les chaînes, jusqu'à disparaître : le point de trouble varie par exemple de 35 à 100°C avec le pourcentage d'acrylamide (0 à 50 % molaire)[48]. L'introduction de 2-hydroxyisopropylacrylamide (HIPAM) dans des chaînes de PNIPAM illustre parfaitement ce comportement[49] (cf Tableau 3). La LCST est conservée jusqu'à de fortes proportions en HIPAM.

% HIPAM	LCST (°C)
0	31,6
10	36,7
30	41,8
50	55,0
80	80,0
100	-

Tableau 3 : Evolution de la LCST avec la proportion molaire de HIPAM dans des copolymères P(NIPAM-HIPAM). D'après Maeda et al[49].

L'introduction d'un comonomère plus hydrophobe que le PNIPAM entraîne la baisse de la LCST. L'utilisation de méthacrylate de n-butyle (BMA) conduit à des copolymères P($NIPAM_{90}$-BMA_{10}) solubles dans l'eau uniquement à des températures proches de 0°C[47]. La LCST de copolymère P(NIPAM-VL) (VL : laurate de vinyle) est inférieure à 16°C[50]. L'intérêt principal de ces modifications est la possibilité de

contrôler la valeur de la LCST en ajustant la quantité de comonomère introduite dans les chaînes. Cette méthode donne donc accès à une très large gamme de LCST, au-delà même de l'échelle habituelle (T = 0 – 100°C) et permet des applications spécifiques de la séparation de phase.

Certains auteurs ont copolymérisé du NIPAM avec des monomères photosensibles[51,52] (par exemple l'azobenzène) ou des monomères capables de complexer des cations[53] (par exemple des éthers couronnes) afin d'obtenir des polymères sensibles à un autre stimulus que la température.
Il est également envisageable d'incorporer des comonomères ionisables dans les chaînes de PNIPAM. De cette manière, la LCST augmente avec le degré d'ionicité dans la chaîne de polymère. Il est avantageux d'utiliser des électrolytes faibles comme comonomère : le polymère est alors sensible à un double stimuli (pH et température). De plus, un tel système permet un ajustement fin de la température de transition de phase car les chaînes de copolymères peuvent être chargées à souhait (de 0 % sous forme non ionique à 100 % sous forme complètement chargée).

Pour former des composés thermo- et pH-stimulable, nous avons choisi dans notre étude d'incorporer au sein des chaînes de PNIPAM des unités d'acide faible (acide acrylique (AA)) ou de base faible (*N,N*-(diméthylamino) propyle – méthacrylamide (MADAP)). L'effet de l'ajout d'AA et MADAP dans les chaînes de PNIPAM est présenté dans le Chapitre 2. Nous y étudierons en détail l'influence de la proportion d'unités ionisables introduites ainsi que l'effet du pH sur la température de transition de phase.

Peu de travaux ont été réalisées sur le système MADAP/NIPAM[54,55]. Bokias et al[55] ont étudié par turbidimétrie l'influence de la température sur des solutions d'un homopolymère PNIPAM et de copolymères P(NIPAM-MADAP) de composition variée et sous forme basique. Ils montrent ainsi que la température d'association augmente avec la proportion de MADAP dans les chaînes car le MADAP est plus hydrophile que le NIPAM (Figure 17). L'influence du degré d'ionisation a ensuite été mise en évidence sur un copolymère P($NIPAM_{95}$-$MADAP_5$) (Figure 18) : plus les chaînes du copolymère sont ionisées, plus la température de point de trouble est élevée.

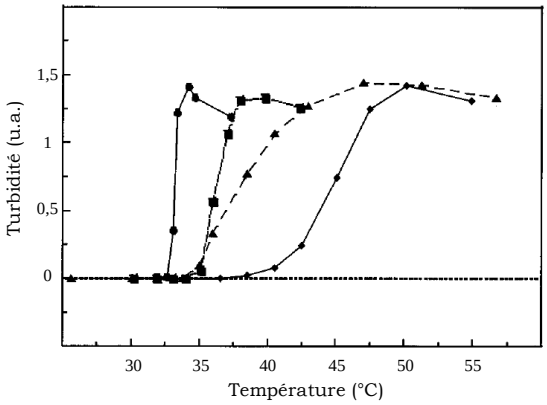


Figure 17 : Influence de la température sur la turbidité de solutions aqueuses à 10 g.mL^{-1} de P(NIPAM$_{(1-x)}$-MADAP$_x$) sous forme basique. x = 0 (●), 5 (■), 10 (▲) et 25 % molaire (♦). D'après Bokias et al[55].

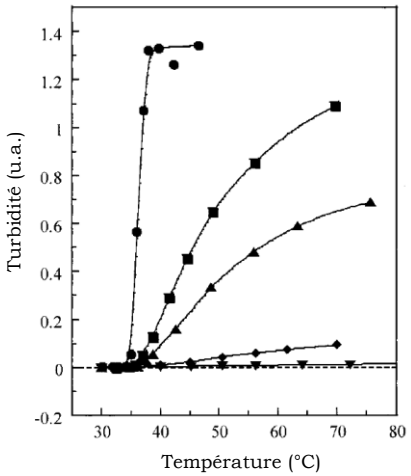


Figure 18 : Influence de la température sur la turbidité de solution aqueuse à 10 g.mL^{-1} de P(NIPAM$_{95}$-MADAP$_5$) dans différents état d'ionisation. Le taux d'ionisation est variable : 0 (●), 0,0125 (■), 0,025 (▲), 0,035 (♦) et 0,05(▼). D'après Bokias et al[55].

Par comparaison, les copolymères P(NIPAM-AA) ont été beaucoup plus étudié et sous diverses formes : hydrogels[56], copolymères blocs[57], statistiques[58,59] ou en peignes[60,61]. Différentes études montrent que les propriétés d'agrégation de copolymères P(NIPAM-AA) sont fortement altérées par de très faibles modifications de la composition des copolymères ou du pH. Ainsi, lorsque les acides carboxyliques sont complètement ionisés (pH > 6), aucun point de trouble n'est observé pour des copolymères comportant au moins 10 % d'AA (Tableau 4). Les transitions de phase nesont observées qu'à pH faible, lorsque les chaînes ne sont pas ionisées. De plus, le point de trouble des solutions de P(NIPAM-AA) diminue lorsque la proportion d'acide acrylique dans les chaînes est augmentée (Tableau 4).

La formation de liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaire entre les groupements amide du PNIPAM (Figure 19) et les groupements acides de l'AA gêne les liaisons NIPAM-eau, augmente l'hydrophobicité des chaînes de PNIPAM et explique ce phénomène. Jones[59] a étudié le comportement de copolymères P(NIPAM-AA) sur une gamme étroite de pH et a montré que la transition de phase apparaît à de très faibles températures à pH < 2 (Figure 20).

	Proportion d'AA (% molaire)				
pH	10	20	30	40	50
2	31.5	29.5.	26.5	23.0	20.5
3	32.0	30.5	27.5	24.5	21.5
4	34.5	35.5	39.0	51.5	*a*
5	44.5	*a*	*a*	*a*	*a*
6	*a*	*a*	*a*	*a*	*a*
12	*a*	*a*	*a*	*a*	*a*

Tableau 4 : Evolution de l'absorbance de solutions de copolymères P(NIPAM-AA) en fonction de leur composition, du pH et de la température . [a] : aucun point de trouble observé en dessous de 70°C. D'après Yoo et al[62].

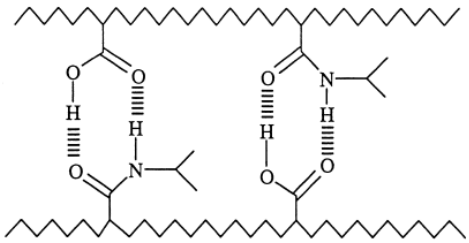


Figure 19 : Liaisons hydrogène intermoléculaires entre les motifs NIPAM et AA. D'après Jones et al[59].

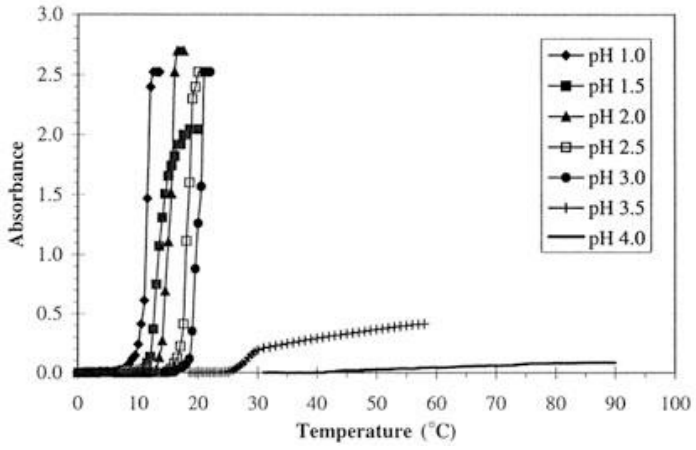


Figure 20 : Evolution en fonction de la température de l'absorbance de solution de copolymère P($NIPAM_{70}$-AA_{30}) à pH faible. D'après Jones et al[59].

2.1.6. Influence de la micro-structure sur le processus d'auto-assemblage

La variation de la LCST est plus faible dans le cas de copolymères blocs et la LCST du copolymère bloc est généralement proche de celle de l'homopolymère PNIPAM (Tableau 5).

Abbréviation	Copolymère	LCST (°C)	Réf
PNIPAM-*b*-PEO	Poly(oxyde d'éthylène)	34-36	63,64
PNIPAM-*b*-P4VP	Poly(4-vinylpyridine)	36	65
PNIPAM-*b*-PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)	~33	66
PNIPAM-*b*-PBMA	Poly(méthacrylate de butyle)	~32,5	67
PNIPAM-*b*-PDMA	Poly(méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle)	25-35	68

Tableau 5 : LCST de copolymères blocs à base de NIPAM.

L'utilisation d'un monomère ionisé modifie plus la LCST du copolymère. Chen et al[60] ont étudié l'évolution de la structure de copolymères P(NIPAM-AA) en fonction du pH et du taux d'acide acrylique dans la chaîne (Figure 21).

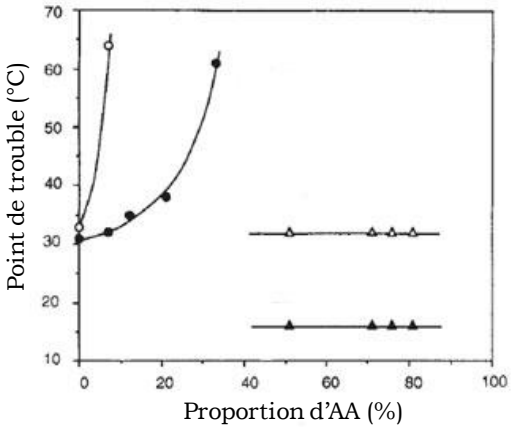


Figure 21 : Point de trouble de copolymères statistiques à pH 4,0 (●) et 7,4 (○) et de copolymères blocs (greffés) à pH 4,0 (▲) et 7,4 (Δ). D'après Chen et al[60].

Comme nous l'avons vu précédemment, le point de trouble d'un copolymère statistique augmente fortement avec le taux d'acide acrylique incorporé. A pH 7,4, l'acide acrylique est totalement ionisé et s'oppose à la formation des agrégats hydrophobes lorsque la température augmente. A pH 4, seulement une partie de l'acide est ionisé et la température de point de trouble augmente moins rapidement. Le polymère bloc (copolymère greffé) a, quant à lui, un point de trouble beaucoup

plus faible lorsque le pH est 4. Ceci est attribué à la formation de liaisons hydrogène entre les séquences de PNIPAM et celles de PAA (phénomène de coacervation complexe). Le complexe PAA-PNIPAM présente un caractère hydrophobe qui rend le système d'autant moins soluble que la température augmente.

Une des principales propriétés de ces copolymères à blocs ou de copolymères à greffons PNIPAM est leur possibilité de s'auto-assembler avec la température en reproduisant le phénomène de transition de phase à l'échelle locale (Figure 22). Lors de l'élévation de la température, les unités hydrophobes et thermo-stimulables tendent à se regrouper en agrégats de type micellaire alors que les motifs hydrophiles demeurent en contact avec le milieu aqueux. L'association des chaînes thermo-sensibles conduit donc à la formation de microdomaines pour chaque copolymère. Si la concentration de polymère est faible (régime dilué), les interactions intramoléculaires sont prépondérantes et les chaînes sont repliées sur elles-mêmes. A l'opposé, au-delà d'une concentration suffisante, les copolymères à blocs et copolymères greffés génèrent la formation d'agrégats micellaires pouvant conduire réversiblement à la formation d'un réseau physique. L'obtention de propriétés viscoélastiques à partir de micelles de copolymères diblocs est possible mais elle nécessite des concentrations élevées, typiquement de l'ordre de 10 à 30 % en poids. Il faut en effet favoriser les contacts entre micelles de grandes tailles pour obtenir une certaine gélification car les « pontages intermicellaires » sont impossibles.

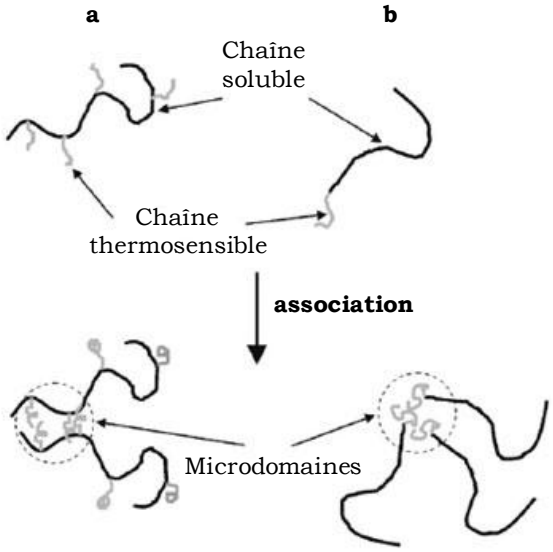


Figure 22 : Représentation schématique du processus associatif en solution aqueuse - **a** : pour un copolymère en peigne – **b** : d'un copolymère bloc. D'après Dimitrov et al[4].

Des réseaux physiques sont plus facilement obtenus avec des copolymères triblocs ABA (A : PNIPAM, B : polymère hydrophile)[69,70]. A haute température, les interactions hydrophobes entre extrémités de chaînes donne naissance à des interactions intramoléculaires (micelle en « fleur ») ou intermoléculaires (pontage des micelles) (Figure 23). Le comportement rhéologique est lié aux pontages entre micelles et dépend de la masse molaire, de la concentration de polymère et de la longueur des extrémités hydrophobes.

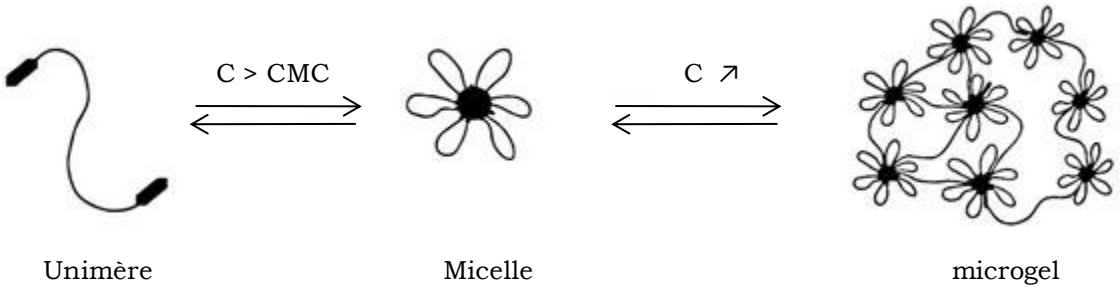


Figure 23 : Représentation des associations de triblocs ABA. D'après Tam et al[71].

Ainsi, le choix de la structure des polymères donc des interactions permet de sélectionner les propriétés stimulables. Lors de notre étude, nous avons développé de copolymères en peigne. De nombreux polymères greffés ont été étudiés avec le PNIPAM (cf Tableau 6). Le PNIPAM a été utilisé aussi bien comme squelette que chaînes latérales. Il existe cependant dans la littérature plus de greffons PNIPAM que de squelettes. Dans le cas des copolymères greffés, on vérifie bien que la LCST reste voisine de celle de l'homopolymère.

Abbréviation	Copolymère	LCST (°C)	Réf
PNIPAM-*g*-PEO-C8F17	Poly(oxyde d'éthylène) modifié	~32	72
PAMH-*g*-PNIPAM	Poly(AM-*co*-acrylate de sodium)	35-38	73
PAM-*g*-PNIPAM	Poly(acrylamide)	35-38	73,74
PAA-*g*-PNIPAM	Poly(acide acrylique)	16-32	47,60
Chitosan-*g*-PNIPAM	Chitosan	30-32	75
Dextran-*g*-PNIPAM	Dextran	~32	76

Tableau 6 : LCST de copolymères en peigne à base de PNIPAM. La nomenclature utilisée est la suivante : squelette-*g*-chaînes latérales.

Les propriétés d'association d'un copolymère en peigne dépendent de plusieurs paramètres structuraux. Il a ainsi été montré que, l'association est favorisée lorsque la densité de greffage augmente, soit lorsque la proportion de polymère thermo-sensible augmente[77]. Pour un taux de greffage constant, la température de transition est indépendante de la taille des greffons lorsque celle-ci est égale ou supérieure à 15 000 $g.mol^{-1}$, mais augmente fortement en-dessous. Ceci peut être expliqué par le fait que des petites chaînes présentent une contribution enthalpique plus faible à l'énergie libre de solubilisation et leur dispersion dans le solvant est alors favorisée[77]. Plus la taille de la chaîne principale (squelette) est longue, plus le recouvrement entre les chaînes de polymère est facilité. Les propriétés thermo-épaississantes se manifestent alors pour des températures plus faibles[47]. L'influence de charges sur le squelette a aussi été observée : par exemple, un polymère neutre (PAM-*g*-PNIPAM) s'associe plus tôt qu'un polyélectrolyte (PAMH-*g*-PNIPAM), même s'il contient une proportion plus faible de PNIPAM[78].

2.1.7. Autres paramètres intrinsèques pertinents

La température du point de trouble de solutions de PNIPAM n'est pas seulement dépendante de la concentration en polymère, de la masse molaire et de la nature des chaînes. Le type de synthèse utilisé et la nature des groupements présents en bout de chaîne influent également. Ainsi, C.M. Schilli[79] a étudié la température de point de trouble de PNIPAM ($3.10^3 < Mn < 4.10^4$ $g.mol^{-1}$) synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT. Elle observe une augmentation de la température de point de trouble avec la masse molaire du polymère et attribue cette variation à la présence de groupements hydrophobes en bout de chaîne, introduits par l'agent de transfert. Ces groupements tendent à diminuer la température de transition de phase et leur influence est d'autant plus marquée que les chaînes sont courtes. C. Balu[29] compare le point de trouble de PNIPAM obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle et par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT et par ATRP. Les différences observées (variation du point de trouble d'environ 4°C pour des échantillons de masses comparables) sont également interprétées en terme d'extrémités de chaînes différentes. L'influence des groupements terminaux sur la LCST a été mise en évidences sur le poly(oxyde d'éthylène)[80], le poly(oxyde d'éthylène-co-oxyde de propylène) POEP[81] et le poly(*N*,*N*-diéthylacrylamide)[82].

2.2. Influence de l'ajout d'un composé sur la séparation de phase

Jusqu'ici, nous avons abordé le phénomène de thermo-association dans le cas où le polymère est en solution dans l'eau pure. La température de transition de phase est également influencée par l'introduction dans le système binaire d'un composé (un cosoluté ou un cosolvant). La modification de l'environnement des chaînes de polymère de PNIPAM affecte l'équilibre entre les interactions polymère-solvant, solvant-solvant et polymère-polymère et la température de transition ainsi que la nature de la transition de phase peut évoluer. Nous présentons ci-dessous l'effet du sel, de solutés neutres et de tensioactifs.

2.2.1. Effet du sel

L'addition de sel change la température d'association et l'abaisse en général (effet « salting out »). La présence des ions dans le système déstabilise la cage de solvatation du monomère et modifie donc l'état d'hydratation des chaînes de polymère. L'effet obtenu est d'autant plus important que la concentration en sel ajouté est élevée mais il dépend également de la nature du sel employé (cf Figure 24). Du point de vue de l'abaissement du point de trouble, on retrouve l'ordre suivant : Na_2SO_4 > NaCl ≈ NaBr >LiCl > NaSCN (Série de Hofmeister).
L'effet de l'anion est important : Freitag et al[83] observent une décroissante quasi linéaire du point de trouble avec la concentration en sel jusqu'à 2 mol.L^{-1} (Figure 24). La nature du cation n'a pas d'influence très marquée hormis pour LiCl ($\Delta T \approx$ 7°C pour 1 M de LiCl).

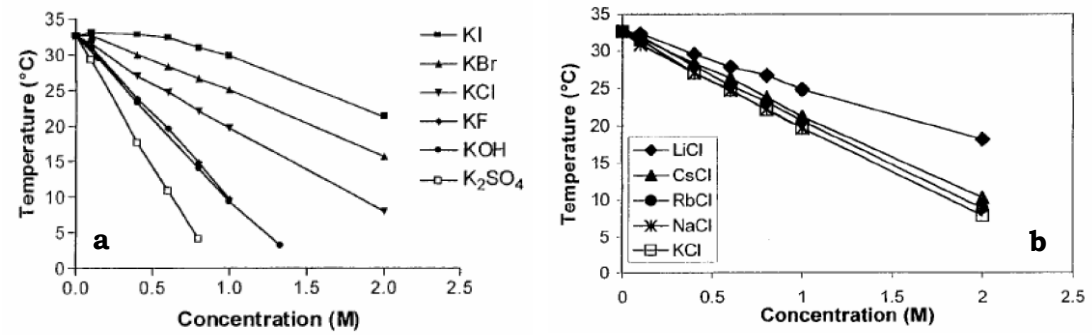


Figure 24 : Température de point de trouble d'une solution de PNIPAM (Cp = 1 %) en fonction de la concentration en sels de potassium (**a**) et en chlorure alcalino-terreux (**b**) ajoutés. D'après Freitag et al[83].

2.2.2. Addition de solutés neutres

D'une manière générale, l'introduction d'un soluté quel qu'il soit au sein du système binaire PNIPAM/H_2O modifie son diagramme de phase. Parmi les différentes molécules neutres les plus étudiées, on peut citer les sucres et les liquides organiques.

Les sucres sont connus, d'une manière générale pour abaisser la solubilité des polymères dans l'eau. Dans le cas des solutions aqueuses de PNIPAM, cela se traduit par un abaissement du point de trouble[84,85].

L'ajout d'un cosolvant organique miscible à l'eau peut avoir deux effets antagonistes sur la transition de phase : une augmentation de la température de point de trouble, due à une meilleure solubilité du PNIPAM dans le mélange co-solvant, ou à une diminution de celle-ci[6,10]. Un tel effet peut être observé même lorsque le cosolvant est lui-même un bon solvant du polymère (cf Figure 25). Rappelons que le PNIPAM est soluble dans la plupart des solvants organiques polaires et aussi dans ceux capables de développer des liaisons hydrogène[1] : les alcools, le THF, le chloroforme… La quantité de solvant organique introduit dans le système joue un rôle prépondérant. Généralement, la présence d'une fraction molaire de solvant organique provoque tout d'abord un abaissement plus ou moins marqué du point de trouble lorsqu'elle est de l'ordre de 10 à 35 %, puis une augmentation très marquée, jusqu'à la disparition du phénomène pour des fractions molaires de l'ordre de 50 %.

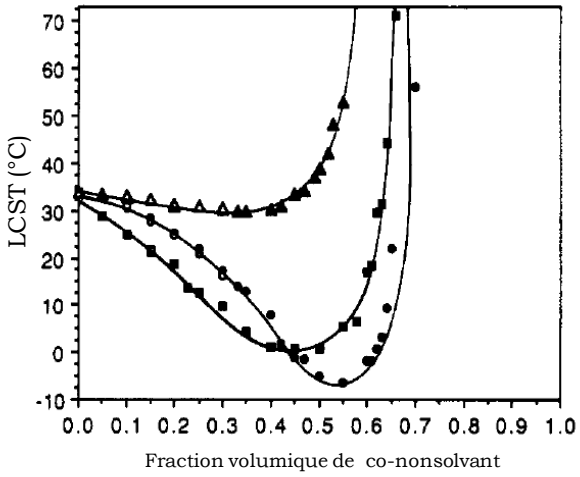


Figure 25 : Point de trouble d'une solution de PNIPAM (0.4mg/L) dans des mélanges eau-solvant organique pour trois solvants différents (▲ : méthanol, ■ : THF et ● : dioxane) d'après Schild[1].

2.2.3. Addition de tensioactifs

L'ajout de tensioactifs, tels que le SDS (dodécylsulfate de sodium) par exemple, est connu pour modifier le comportement en milieu aqueux de polymères à LCST. Il a été montré qu'une solution de PNIPAM contenant 1 % de SDS ne présente aucun point de trouble jusqu'à des températures proches de l'ébullition. En effet, la partie hydrophobe du tensioactif peut s'associer avec les groupements polaires du PNIPAM et au-dessus d'une concentration critique d'association, le tensioactif micellise à la surface des chaînes de PNIPAM. En raison des répulsions électrostatiques entre les micelles, le processus associatif conduit à la formation d'un collier de perle possédant les caractéristiques d'un polyélectrolyte. Cependant, le point de trouble ne disparaît pas brutalement mais augmente avec l'addition de SDS (Figure 25.a).

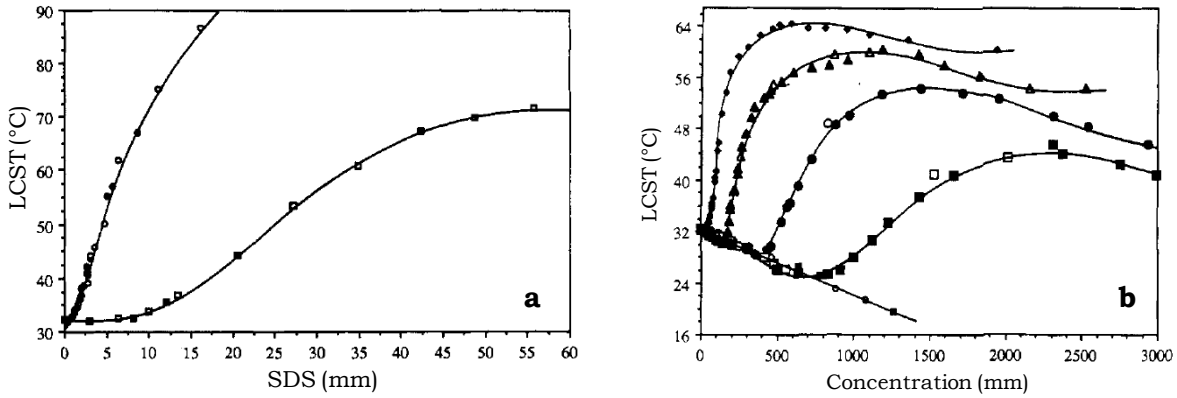


Figure 26 : Evolution de la LCST d'une solution de PNIPAM (0,4 mg.L^{-1}) en fonction de la concentration de SDS (●) et n-décylsulfate de sodium (■) (**a**) et de n-alkylsulfates de sodium (**b**) avec n = 4 (○), 5 (■), 6 (●), 7 (▲) et 8 (♦). D'après Schild et al[86].

Schild et al[86] ont étudié l'effet de différents n-alkylsulfates de sodium ($0 \leq n \leq 16$) sur la transition de phase du PNIPAM et ont montré que le comportement de ces mélanges dépend de la longueur des chaînes alkyles de tensioactifs (Figure 26.b). Ainsi, lorsque $n \leq 4$, les composés agissent comme des sels simples et abaissent la température du point de trouble. Dans une gamme de n intermédiaire ($5 \leq n \leq 8$), l'addition du n-alkylsufate abaisse la température de transition (effet de type « sel ») puis lorsque la concentration de tensioactif devient suffisante, la formation de micelles augmente la LCST (effet de type « tensioactif »). Lorsque $8 \leq n \leq 16$, la température de point de trouble augmente avec la concentration de tensioactif sans qu'aucun effet de type « sel » ne soit observé : dans ces conditions, les tensioactifs

comportent une tendance hydrophobe très marquée et s'associent à de très faibles concentrations.

Les paramètres expérimentaux influent également sur la température du point de trouble. Par exemple, plus la vitesse de chauffage est importante, plus la température du point de trouble est élevée. Il convient donc de travailler toujours dans les mêmes conditions pour que la comparaison des résultats soit pertinente.

3. APPLICATIONS POTENTIELLES

L'intérêt majeur du PNIPAM par rapport à d'autres polymères neutres hydrosolubles, réside dans sa transition de phase abrupte à une température facilement accessible. Le PNIPAM fait donc partie des polymères dits « intelligents » (« smart polymers »), capables de changer de propriétés en réponse à des stimuli. Comme nous l'avons vu précédemment, cette transition s'accompagne de changements de structure et d'hydrophobicité permettant une très grande modulation des propriétés du PNIPAM avec la température. Cette grande flexibilité de la LCST permet d'utiliser ce moteur macromoléculaire dans la conception de systèmes stimulables très variés et hautement spécifiques (Figure 27).

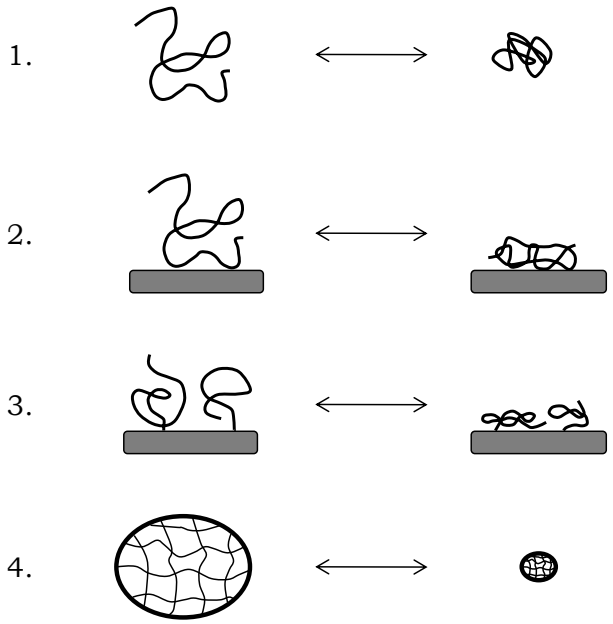


Figure 27 : Comportement de chaînes de PNIPAM dans différentes géométries. D'après Hoffman et al[87].

- dissous en milieu aqueux, des homopolymères ou copolymères statistiques conduisent à une macroséparation de phase. De leur côté, les copolymères diblocs favorisent la formation de micelles stimulables alors que des copolymères téléchéliques, triblocs ou copolymères en peigne génèrent des réseaux physiques thermo-sensibles (cf 2.3.5) ;
- adsorbées ou greffées sur une interface (plane ou courbes comme des substrats nanoparticulaires), l'effondrement des chaînes de polymère engendre des changements des propriétés de surface.
- réticulées, les polymères de PNIPAM servent de nano, micro ou macro réservoirs pouvant subir de fortes variations de volume avec la température.

Parmi les nombreuses applications stimulables, réelles ou potentielles, faisant intervenir le PNIPAM, nous citerons les quelques exemples suivants.

Le PNIPAM peut être utilisé dans le domaine de l'extraction ou de la purification. Ainsi, l'adsorption d'ions de métaux lourds a été étudiée sur des microgels de P(NIPAM-*co*-AA) afin d'obtenir des matériaux réutilisables pour la purification de l'eau[88]. Des copolymères à base de PNIPAM ont été utilisés comme agent de floculation pour extraire des particules d'argiles contenues dans des suspensions aqueuses[89]. Des PNIPAM hyperbanchés ont été développés pour purifier des protéines[90]. En microfluidique, des systèmes à base de PNIPAM peuvent être utilisée pour former des membranes : le changement de température permet ainsi de contrôler la diffusion d'un composé dans un canal. Lors de la séparation de macromolécules (acides nucléiques) au sein d'un canal, et plus particulièrement dans le cadre de l'électrophorèse capillaire, des solutions thermo-sensibles composées de PNIPAM ont été utilisées[91].

Il est envisageable de développer des filtres optiques à base de PNIPAM[92]. En effet, le repliement du PNIPAM lors de sa transition entraîne une modification optique. Pour une température inférieure à la LCST, le PNIPAM est transparent et laisse passer la quasi-totalité d'un signal lumineux. Lorsque la température est supérieure à la LCST, le PNIPAM replié est opaque et provoque une atténuation du signal.

La séparation de phase du PNIPAM intervient entre la température ambiante et la température du corps humain et la majeure partie des applications potentielles des systèmes thermo-sensibles à base de PNIPAM se situe dans le domaine médical.

La transition du PNIPAM autour de 32°C permet de piéger et de relarguer de manière contrôlée des principes actifs. Par exemple, des microgels de copolymères à

base de PNIPAM ont été utilisés pour la libération d'anti-oxydant ou d'anti-inflammatoire[93]. La contraction d'un gel de PNIPAM au-dessus de la LCST permet de restreindre la diffusion de macromolécules dans ce gel et d'envisager la libération contrôlée de glucose ou d'insuline[94]. De nombreux systèmes potentiels (microgels, micelles…) sont développés pour l'administration de médicaments (drug delivery)[95-100]. Des études *in vivo* ont été réalisées dès 1995[101]. La salive et les sécrétions gastro-intestinales ont un effet limité sur la LCST du PNIPAM, rendant ainsi possible son utilisation pour l'ingestion orale de médicaments[102]. De plus, des premières études réalisées sur des souris ont montré que le PNIPAM n'était pas toxique[103].

Des surfaces modifiées par le PNIPAM ont été récemment étudiées pour la culture cellulaire[104,105.] Les cellules ont une affinité particulière pour les surfaces hydrophobes et les conditions environnementales nécessaires à la culture de cellules humaines, notamment à la température de 37°C, sont compatibles avec l'état replié du PNIPAM. Les cellules s'accrochent sur le PNIPAM hydrophobe et y prolifèrent. Quand la culture arrive à terme, une baisse de la température sous la LCST du PNIPAM entraîne le décrochage des cellules. Cette technique permet de s'affranchir des méthodes de digestion enzymatique à base de trypsine. Il a été montré que les cellules cultivées sur PNIPAM conservent des caractéristiques fonctionnelles très proches de celles des cellules originales. Cette technique permettrait la fabrication de muscles artificiels. De la même manière, des surfaces de PNIPAM peuvent être utilisées comme support d'adsorption de protéines et permet d'envisager des applications en immobilisation ou en purification de protéines.

Le ciblage constitue également un domaine important de recherche. Dans ce but, des microgels portant des fonctions impliquées dans un processus de reconnaissance spécifique ont été synthétisés. Par exemple, des microgels de PNIPAM portant à leur surface de l'acide folique (ligand spécifique des tumeurs cancéreuses) ont permis de cibler des cellules cancéreuses[106]. Le ciblage permet ainsi la fabrication de tests immunologiques[107].

Les applications citées ci-dessus ne sont pas exhaustives et ne donnent qu'un aperçu des applications potentielles. Ces applications sont pour l'instant généralement limitées aux études fondamentales.

4. CONCLUSION

Ce chapitre bibliographique nous a permis de rappeler les propriétés particulières du PNIPAM avec la température, d'expliquer les mécanismes impliqués dans la séparation de phase et de préciser les techniques expérimentales les plus utilisées pour mettre en évidence le changement de comportement du polymère. Nous avons également montré l'importance de différents paramètres sur la transition de phase du PNIPAM. Nous retiendrons le rôle important de la masse molaire, de la concentration de polymère ainsi que de la composition des chaînes de polymère (copolymérisation, type de synthèse utilisé et extrémités de chaîne). De plus, nous avons rapporté comment la modification des conditions environnementales (ajout de soluté, co-solvant...) influe sur l'association des chaînes de polymères. Enfin un choix judicieux de la structure permet de sélectionner les propriétés d'association. Nous avons aussi présenté différentes applications potentielles du PNIPAM, reposant toutes sur la modulation de l'hydrophobicité. De nombreuses recherches sont en cours pour assurer un meilleur développement et un élargissement de ces applications.

Dans ce contexte, notre travail a consisté à utiliser les propriétés intrinsèques du PNIPAM pour développer des interactions très spécifiques pouvant être appliquées et comparées en volume et en surface. Pour cela, notre cahier des charges consiste à :

1/ adapter la structure chimique du PNIPAM pour rendre les chaînes sensibles au pH et à la température,

2/ utiliser cette double sensibilité pour favoriser la formation originale de complexes polyélectrolytes thermo-sensibles,

3/ transposer ces concepts de stimulations spécifiques dans le cadre de la formation d'auto-assemblages tridimensionnels (transitions viscoélastiques) en solution et de l'adsorption réversible aux interfaces.

Après avoir validé la synthèse et caractérisé les différents systèmes (Chapitres 2 et 3), nous étudierons les propriétés d'association de polymères en solution (Chapitre 4) et aux interfaces (Chapitre 5). Des rappels bibliographiques supplémentaires nécessaires à la compréhension de notre travail sont insérés dans les chapitres correspondants.

Références

(1) Schild, H. G. *Progress in Polymer Science* **1992**, *17*, 163.

(2) Pelton, R. *Advances in Colloid and Interface Science* **2000**, *85*, 1-33.

(3) Gil, E. S.; Hudson, S. A. *Progress in Polymer Science* **2004**, *29*, 1173-1222.

(4) Dimitrov, I.; Trzebicka, B.; Muller, A. H. E.; Dworak, A.; Tsvetanov, C. B. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 1275-1343.

(5) Liu, R. X.; Fraylich, M.; Saunders, B. R. *Colloid and Polymer Science* **2009**, *287*, 627-643.

(6) Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2415-2416.

(7) Schild, H. G.; Tirrell, D. A. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 4352-4356.

(8) Tiktopulo, E. I.; Bychkova, V. E.; Ricka, J.; Ptitsyn, O. B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2879-2882.

(9) Tiktopulo, E. I.; Uversky, V. N.; Lushchik, V. B.; Klenin, S. I.; Bychkova, V. E.; Ptitsyn, O. B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7519-7524.

(10) Schild, H. G.; Muthukumar, M.; Tirrell, D. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 948-952.

(11) Badiger, M. V.; Wolf, B. A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 600-606.

(12) Tam, K. C.; Wu, X. Y.; Pelton, R. H. *Polymer* **1992**, *33*, 436-438.

(13) Hsu, S. H.; Yu, T. L. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 476-480.

(14) Meewes, M.; Ricka, J.; Desilva, M.; Nyffenegger, R.; Binkert, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5811-5816.

(15) Kubota, K.; Fujishige, S.; Ando, I. *Journal of Physical Chemistry B* **1990**, *94*, 5154-5158.

(16) Fujishige, S.; Kubota, K.; Ando, I. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 3311-3313.

(17) Wang, X. H.; Qiu, X. P.; Wu, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972-2976.

(18) Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1678-1686.

(19) Walter, R.; Ricka, J.; Quellet, C.; Nyffenegger, R.; Binkert, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4019-4028.

(20) Terada, T.; Inaba, T.; Kitano, H.; Maeda, Y.; Tsukida, N. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, *195*, 3261-3270.

(21) Liu, M. Z.; Bian, F. L.; Sheng, F. L. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 283-291.

(22) Maeda, Y.; Nakamura, T.; Ikeda, I. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1391-1399.

(23) Tokuhiro, T.; Amiya, T.; Mamada, A.; Tanaka, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2936-2943.

(24) Badiger, M. V.; Rajamohanan, P. R.; Kulkarni, M. G.; Ganapathy, S.; Mashelkar, R. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 106.

(25) Durand, A.; Hourdet, D.; Lafuma, F. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 9371-9377.

(26) Otake, K.; Inomata, H.; Konno, M.; Saito, S. *Macromolecules* **1990**, *23*, 283-289.

(27) Petit, L.; Bouteiller, L.; Brulet, A.; Lafuma, F.; Hourdet, D. *Langmuir* **2007**, *23*, 147-158.

(28) Staikos, G. *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, *16*, 913-917.

(29) Balu-Despré, C. *Séparation de phase d'un polymère hydrosoluble et thermosensible : le poly(N-isopropylacrylamide)*; Thèse de l'université de Versailles - Saint-Quentin-en-Yvelines, 2005.

(30) Durand, A.; Herve, M.; Hourdet, D. *Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymer. Chapitre 11 : Thermogelation in Aqueous Polymer Solution*, 2000.

(31) Heskins, M.; Guillet, J. E. *Journal of Macromolecular Science-Part A* **1968**, *8*, 1441.

(32) Afroze, F.; Nies, E.; Berghmans, H. *Journal of Molecular Structure* **2000**, *554*, 55-68.

(33) de Azevedo, R. G.; Rebelo, L. P. N.; Ramos, A. M.; Szydlowski, J.; de Sousa, H. C.; Klein, J. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *185*, 189-198.

(34) Van Durme, K.; Van Assche, G.; Van Mele, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9596-9605.

(35) Tanford, C. *The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes* 2nd edition Krieger Publishing Company, Malabar, 1991.

(36) Marchetti, M.; Prager, S.; Cussler, E. L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1760-1765.

(37) Marchetti, M.; Prager, S.; Cussler, E. L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3445.

(38) Prange, M. M.; Hooper, H. H.; Prausnitz, J. M. *Aiche Journal* **1989**, *35*, 803-813.

(39) Otake, K.; Inomata, H.; Konno, M.; Saito, S. *Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 1345-1350.

(40) Flory, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 1833-1838.

(41) Eichinge.B.E.; Flory, P. J. *Transactions of the Faraday Society* **1968**, *64*, 2035-2052.

(42) Patterson, D. *Macromolecules* **1969**, *2*, 672-677.

(43) Patterson, D. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1968**, 3379-3389.

(44) Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H. *Macromolecules* **1978**, *11*, 1145-1156.

(45) Nemethy, G.; Scheraga, H. A. *Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 1773-1789.

(46) Boutris, C.; Chatzi, E. G.; Kiparissides, C. *Polymer* **1997**, *38*, 2567.

(47) Durand, A. *Etude de copolymérisations hydrosolubles thermoassociatifs à base de poly(N-isopropylacrylamide) : synthèse, propriétés rhéologiques et caractéristiques des agrégats hydrophobes formés*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998.

(48) Zhang, J.; Pelton, R. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2137-2143.

(49) Maeda, T.; Yamamoto, K.; Aoyagi, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *302*, 467-474.

(50) Cao, Z. Q.; Liu, W. G.; Gao, P.; Yao, K. D.; Li, H. X.; Wang, G. C. *Polymer* **2005**, *46*, 5268-5277.

(51) Desponds, A.; Freitag, R. *Langmuir* **2003**, *19*, 6261-6270.

(52) Sumaru, K.; Kameda, M.; Kanamori, T.; Shinbo, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4949-4955.

(53) Irie, M.; Misumi, Y.; Tanaka, T. *Polymer* **1993**, *34*, 4531-4535.

(54) Bokias, G.; Hourdet, D. *Polymer* **2001**, *42*, 6329-6337.

(55) Bokias, G.; Vasilevskaya, V. V.; Iliopoulos, I.; Hourdet, D.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9757-9763.

(56) Zhang, H.; Chu, L. Y.; Li, Y. K.; Lee, Y. M. *Polymer* **2007**, *48*, 1718-1728.

(57) Schilli, C. M.; Zhang, M. F.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7861-7866.

(58) Yin, X.; Hoffman, A. S.; Stayton, P. S. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1381-1385.

(59) Jones, M. S. *European Polymer Journal* **1999**, *35*, 795-801.

(60) Chen, G. H.; Hoffman, A. S. *Nature* **1995**, *373*, 49-52.

(61) Durand, A.; Hourdet, D. *Polymer* **2000**, *41*, 545-557.

(62) Yoo, M. K.; Sung, Y. K.; Lee, Y. M.; Cho, C. S. *Polymer* **1998**, *39*, 3703-3708.

(63) Lee, K. K.; Jung, J. C.; Jhon, M. S. *Polymer Bulletin* **1998**, *40*, 455-460.

(64) Qin, S. H.; Geng, Y.; Discher, D. E.; Yang, S. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2905-2909.

(65) Xu, Y. L.; Shi, L. Q.; Ma, R. J.; Zhang, W. Q.; An, Y. L.; Zhu, X. X. *Polymer* **2007**, *48*, 1711-1717.

(66) Wei, H.; Zhang, X. Z.; Zhou, Y.; Cheng, S. X.; Zhuo, R. X. *Biomaterials* **2006**, *27*, 2028-2034.

(67) Chung, J. E.; Yokoyama, M.; Yamato, M.; Aoyagi, T.; Sakurai, Y.; Okano, T. *Journal of Controlled Release* **1999**, *62*, 115-127.

(68) Liu, L.; Wu, C. L.; Zhang, J. C.; Zhang, M. M.; Liu, Y. W.; Wang, X. J.; Fu, G. Q. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 3294-3305.

(69) Li, C. M.; Tang, Y. Q.; Armes, S. P.; Morris, C. J.; Rose, S. F.; Lloyd, A. W.; Lewis, A. L. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 994-999.

(70) Chen, Y. G.; Sone, M.; Fuchise, K.; Sakai, R.; Kakuchi, R.; Duan, Q.; Sun, J. L.; Narumi, A.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Reactive & Functional Polymers* **2009**, *69*, 463-469.

(71) Tam, K. C.; Jenkins, R. D.; Winnik, M. A.; Bassett, D. R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4149-4159.

(72) Berlinova, I. V.; Dimitrov, I. V.; Vladimirov, N. G.; Samichkov, V.; Ivanov, Y. *Polymer* **2001**, *42*, 5963-5971.

(73) Petit, L. *Associations hybrides en milieu aqueux entre copolymères greffés et nanoparticules de silice : synthèse, structure et propriétés rhéologiques - Application aux formulations thermostimulables*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2006.

(74) Barbier, V.; Herve, M.; Sudor, J.; Brulet, A.; Hourdet, D.; Viovy, J. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5682-5691.

(75) Wang, L. Q.; Tu, K. H.; Li, Y. P.; Zhang, J.; Jiang, L. M.; Zhang, Z. H. *Reactive & Functional Polymers* **2002**, *53*, 19-27.

(76) Seetapan, N.; Mai-ngam, K.; Plucktaveesak, N.; Sirivat, A. *Rheologica Acta* **2006**, *45*, 1011-1018.

(77) Sudor, J.; Barbier, V.; Thirot, S.; Godfrin, D.; Hourdet, D.; Millequant, M.; Blanchard, J.; Viovy, J. L. *Electrophoresis* **2001**, *22*, 720-728.

(78) Petit, L.; Karakasyan, C.; Pantoustier, N.; Hourdet, D. *Polymer* **2007**, *48*, 7098-7112.

(79) Schilli, C. *Novel precursors for polymer-protein conjugate synthesis via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*; Thèse de l'Université de Bayreuth, 2003.

(80) Dormidontova, E. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7747-7761.

(81) Podhajecka, K. *Associating water-soluble copolymers : the role of hydrophobic side-chains on the self-assembling properties of grafted macromolecules*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI et Charles University, Prague, 2005.

(82) Kobayashi, M.; Okuyama, S.; Ishizone, T.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6466-6477.

(83) Freitag, R.; Garret-Flaudy, F. *Langmuir* **2002**, *18*, 3434-3440.

(84) Kim, Y. H.; Kwon, I. C.; Bae, Y. H.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 939-944.

(85) Kawasaki, H.; Sasaki, S.; Maeda, H.; Mihara, S.; Tokita, M.; Komai, T. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 16282-16284.

(86) Schild, H. G.; Tirrell, D. A. *Langmuir* **1991**, *7*, 665-671.

(87) Hoffman, A. S.; Stayton, P. S. *Macromolecular Symposia* **2004**, *207*, 139-151.

(88) Morris, G. E.; Vincent, B.; Snowden, M. J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *190*, 198-205.

(89) Guillet, J. E.; Heskins, M.; Murray, D. G. *Brevet US 4 536 294* **1985**.

(90) Carter, S.; Rimmer, S.; Rutkaite, R.; Swanson, L.; Fairclough, J. P. A.; Sturdy, A.; Webb, M. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1124-1130.

(91) Viovy, J.-L.; Hourdet, D.; Sudor, J. *Brevet FR 2 788 088* **1998**.

(92) Mias, S.; Sudor, J.; Camon, H. *Microsystem Technologies* **2008**, *14*, 691-695.

(93) Lopez, V. C.; Hadgraft, J.; Snowden, M. J. *International Journal of Pharmaceutics* **2005**, *292*, 137-147.

(94) Andersson, M.; Axelsson, A.; Zacchi, G. *International Journal of Pharmaceutics* **1997**, *157*, 199-208.

(95) York, A. W.; Kirkland, S. E.; McCormick, C. L. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1018-1036.

(96) Dufresne, M. H.; Le Garrec, D.; Sant, V.; Leroux, J. C.; Ranger, M. *International Journal of Pharmaceutics* **2004**, *277*, 81-90.

(97) Eeckman, F.; Moes, A. J.; Amighi, K. *International Journal of Pharmaceutics* **2002**, *241*, 113-125.

(98) Kim, I. S.; Jeong, Y. I.; Cho, C. S.; Kim, S. H. *International Journal of Pharmaceutics* **2000**, *205*, 165-172.

(99) Rapoport, N. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 962-990.

(100) Coughlan, D. C.; Corrigan, O. I. *International Journal of Pharmaceutics* **2006**, *313*, 163-174.

(101) Gutowska, A.; Bae, Y. H.; Jacobs, H.; Mohammad, F.; Mix, D.; Feijen, J.; Kim, S. W. *Journal of Biomedical Materials Research* **1995**, *29*, 811-821.

(102) Eeckman, F.; Amighi, K.; Moes, A. J. *International Journal of Pharmaceutics* **2001**, *222*, 259-270.

(103) Malonne, H.; Eeckman, F.; Fontaine, D.; Otto, A.; De Vos, L.; Moes, A.; Fontaine, J.; Amighi, K. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2005**, *61*, 188-194.

(104) Okano, T.; Yamada, N.; Okuhara, M.; Sakai, H.; Sakurai, Y. *Biomaterials* **1995**, *16*, 297-303.

(105) Mizutani, A.; Kikuchi, A.; Yamato, M.; Kanazawa, H.; Okano, T. *Biomaterials* **2008**, *29*, 2073-2081.

(106) Nayak, S.; Lee, H.; Chmielewski, J.; Lyon, L. A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10258-10259.

(107) Auditorehargreaves, K.; Houghton, R. L.; Monji, N.; Priest, J. H.; Hoffman, A. S.; Nowinski, R. C. *Clinical Chemistry* **1987**, *33*, 1509-1516.

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation de greffons et copolymères en peigne

Les polymères utilisés sont des télomères (greffons) et des copolymères en peigne (Figure 1).

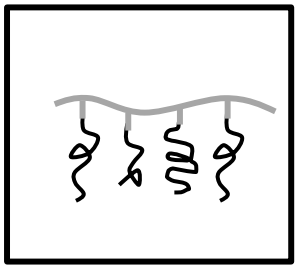
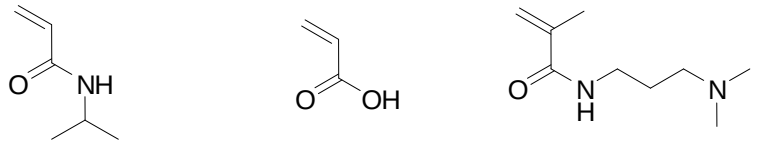


Figure 1 : Représentation schématique des polymères en peigne.

Le squelette hydrosoluble et neutre est à base de polyacrylamide (PAM). Les greffons sont constitués de *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) et d'unités ionisables d'acide acrylique (AA) ou de *N,N*- méthacrylamide de (diméthylamino)propyle (MADAP) (Figure 2).



a b c

Figure 2 : Formule chimique du NIPAM (**a**), AA (**b**) et MADAP (**c**).

Différentes voies de synthèse permettent d'accéder à de telles architectures (Figure 3).

Le « **grafting from** » est la synthèse du greffon à partir d'un site actif créé sur le squelette. Ce procédé ne permet pas un bon contrôle du nombre et de la longueur des chaînes latérales en polymérisation radicalaire classique.

Le « **grafting onto** » consiste à greffer des chaînes fonctionnalisées sur un squelette portant les groupements réactifs complémentaires. Dans ce cas, le taux de greffage et la masse molaire du squelette et des chaînes latérales sont contrôlés. Cependant, si l'on utilise des squelettes possédant des fonctions carboxyliques pour promouvoir le greffage, ceux-ci peuvent être partiellement chargés, ce qui est à éviter pour notre étude.

Le « **grafting through** » concerne la copolymérisation d'un monomère et d'un macromonomère, c'est-à-dire d'une chaîne de faible masse molaire portant à son extrémité une fonction polymérisable (en général une insaturation). De nombreux polymères thermo-associatifs ont été préparés suivant cette voie de synthèse qui permet un bon contrôle de la longueur des greffons. En revanche, le taux d'incorporation et la répartition des macromonomères au sein du polymère dépend des rapports de réactivité des deux espèces à copolymériser.

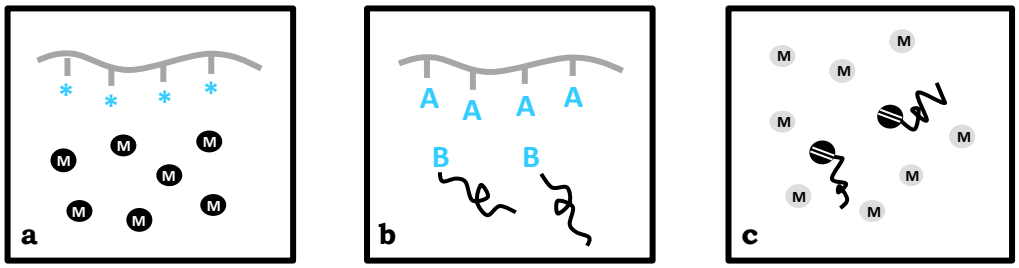


Figure 3 : Les différentes méthodes de synthèse de polymères en peigne : « grafting from » (**a**), « grafting onto » (**b**) et « grafting through » (**c**).

Nous avons choisi la dernière méthode pour notre étude : elle permet ainsi d'accéder à des polymères contenant un squelette neutre et des greffons de longueur bien définie. Ce procédé permet également l'étude des greffons, précurseurs des polymères en peigne. La comparaison des propriétés associatives des greffons « libres » et « attachés » peut être alors envisagée.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés associatives des différents greffons. Nous développons ensuite la synthèse des copolymères en peigne.

1. SYNTHESE DES GREFFONS

Nous abordons ici la synthèse des greffons, oligomères à base de PNIPAM et fonctionnalisés amine.

L'obtention de PNIPAM de grande masse molaire (10^5-10^7 g.mol^{-1}) et la préparation de réseaux tridimensionnels se font souvent par polymérisation radicalaire du monomère NIPAM en milieu aqueux ou organique. En solvant organique, l'amorceur typiquement utilisé est l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Lorsque la polymérisation se déroule dans l'eau, on utilise généralement des couples rédox du type « persulfate/N,N,N',N'-tétraméthylène diamine (TEMED) » ou encore « persulfate/métabisulfite ».

La synthèse d'oligomères de taille et de fonctionnalité contrôlée peut être effectuée à l'aide d'un amorceur radicalaire possédant la fonction chimique recherchée ou en introduisant un agent de transfert efficace substitué par le groupement chimique désiré. La première voie de synthèse est parfois rencontrée avec le PNIPAM mais c'est la seconde qui est la plus utilisée pour préparer des oligomères PNIPAM fonctionnalisés. Cette seconde méthode, également appelée télomérisation, a donc l'avantage d'introduire la fonction chimique désirée en bout de chaîne mais aussi de limiter la longueur des chaînes en jouant sur la quantité d'agent de transfert (ou télogène) introduite dans le milieu réactionnel.

Le mécanisme d'une télomérisation diffère peu de celui d'une polymérisation conventionnelle (Figure 4).

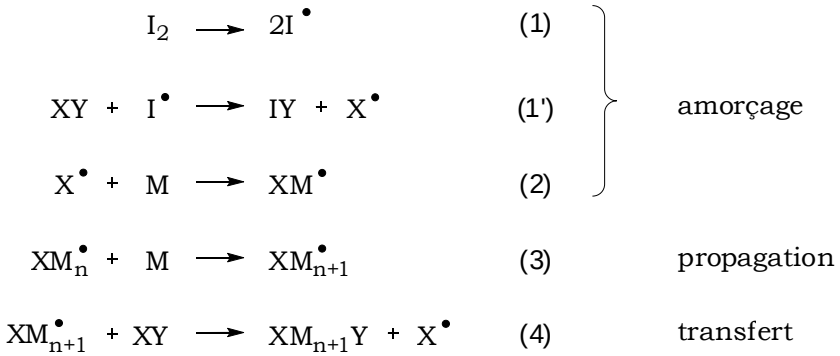


Figure 4 : Mécanisme de la télomérisation.

La croissance des chaînes débute par l'addition du radical télogène X• sur un monomère M (étape 2) et non par l'addition d'un radical issu de la décomposition de l'amorceur I• sur le monomère. L'étape de propagation reste inchangée et la terminaison se produit essentiellement par transfert de chaîne plutôt que par recombinaison ou dismutation. Nous admettons donc que le télogène est seul à l'origine de l'amorçage des chaînes et de leur terminaison. Le nombre d'unités monomères présentes dans le télomère final est donc directement lié au rapport des vitesses de transfert et de propagation. Dans le cas où ce rapport est trop faible, il n'y a pas de limitation particulière des masses molaires obtenues (polymérisation radicalaire conventionnelle), s'il est trop élevé, seuls de courts oligomères sont formés. Le cas idéal correspond à un rapport voisin de 100.

La méthode développée par Mayo permet d'estimer le degré moyen de polymérisation en nombre instantané des oligomères en fonction des concentrations de l'agent de transfert XY et du monomère M suivant la relation :

$$\frac{1}{(\overline{DP_n})_i} = C_T \frac{[XY]}{[M]} \qquad [1] \qquad\qquad \overline{DP_n} = \frac{\alpha_M}{R_o(1-(1-\alpha_M)^{C_T})} \qquad [2]$$

Où

C_T	constante de transfert au télogène ;
α_M	taux de conversion du monomère ;
R_0	rapport des concentrations initiales en télogène $[XY]_0$ et monomère $[M]_0$.

Ainsi, lorsque α_M tend vers 1, le degré de polymérisation tend vers $1/R_0$, ce qui permet d'ajuster les conditions de synthèse à la masse molaire désirée.

Pour obtenir des PNIPAM de masses molaires faibles (de l'ordre de 10^4 g.mol^{-1} ou moins), il est donc habituel de recourir à des agents de transfert tels que les thiols[1,2] et notamment les dérivés de l'éthanethiol[3,4]. Pour la synthèse du PNIPAM, de nombreux systèmes ont été développés en solvant organique[5-8] ou en milieux aqueux[9,10].
La méthode choisie utilise une télomérisation par un amorçage rédox en milieu aqueux : elle a été étudiée par Durand et al[9,11] au laboratoire.

1.1. Télomérisation du NIPAM

Le télogène utilisé est le chlorhydrate d'aminoéthanethiol (AET, HCl). La réaction est réalisée dans l'eau à une température proche de l'ambiante de manière à rester en-dessous de la LCST du PNIPAM (32°C dans l'eau pure). L'amorceur employé est un couple rédox dont l'oxydant est le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$ noté KPS) et le réducteur est l'AET. Les réactions impliquées dans la production de radicaux libres sont alors (l'AET, HCl est noté R-SH ici) :

$$K_2S_2O_8 + 2\ R\text{-}SH \longrightarrow 2\ KHSO_4 + 2\ R\text{-}S^{\bullet} \quad (5)$$

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\ SO_4^{-\bullet} \quad (5')$$

$$2\ R\text{-}S^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}S\text{-}S\text{-}R \quad (5'')$$

Figure 5 : Réactions impliquées dans la production et la disparition de radicaux primaires.

La réaction (5) représente la réaction d'amorçage recherchée : la télomérisation se déroule alors comme décrit précédemment (Figure 4, équations (2) à (4)). Les réactions (5') et (5''), qui représentent respectivement la décomposition thermique du KPS et la recombinaison parasite de radicaux thiols sous la forme de disulfures, sont négligeables à cette température.

Lors de leurs travaux sur la polymérisation du NIPAM, Durand et al[9] ont montré que la concentration en thiol était décisive pour le contrôle de la masse molaire des télomères tandis que la concentration en persulfate de potassium n'avait que très peu d'influence.
Les conditions utilisées pour la télomérisation sont reportées dans le Tableau 1.

$[M]_0$	$[R]_0$	$[A]_0$
0,9 mol.L^{-1}	0,02	0,01

Tableau 1 : Conditions de la télomérisation du NIPAM. $\boldsymbol{A_0}$ est le rapport des concentrations initiales en amorceur et monomère.

D'après l'équation [2], la masse molaire moyenne en nombre des oligomères obtenus doit être voisine de 6000 g.mol^{-1} (DP_n de l'ordre de 50) pour R_0 égal à 0,02.

1.1.1. Mode opératoire de la télomérisation

Dans un tricol, 10 g (89 mmol) de NIPAM sont dissous dans 100 mL d'eau. Le mélange est agité et désoxygéné par barbotage d'azote. La température du milieu réactionnel doit rester inférieure à 30°C tout au long de la réaction. Au bout de 45 minutes, 0,21 g (1,85 mmol) d'AET, HCl dissous dans 5 mL d'eau et préalablement désoxygéné sont alors ajoutés, suivis 5 minutes plus tard par 0,25 g (0,9 mmol) de KPS dissous dans 10 mL d'eau et également désoxygéné. Le mélange est maintenu sous agitation et sous atmosphère d'azote pendant 4 heures. Afin d'isoler le polymère, le milieu réactionnel est ensuite dialysé pendant une semaine à l'aide d'une membrane de seuil de coupure 3500 daltons. Enfin, le milieu dialysé est lyophilisé et l'oligomère aminé est récupéré sous forme solide.
Le rendement massique de la synthèse est de l'ordre de 70 %.

1.1.2. Caractérisation des homopolymères synthétisés

La masse molaire des précurseurs PNIPAM a été déterminée par trois techniques différentes : le titrage pH-métrique, la spectroscopie RMN ^{1}H et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans une solution de $LiNO_3$ à 0,5M à 28°C.
Un exemple de spectre RMN ^{1}H est présenté en annexe IV. Le degré de polymérisation moyen en nombre est déterminé par intégration des pics relatifs au proton du groupe isopropyle (C**H**$(CH_3)_2$, 3,9 ppm, b, *1H*) et aux protons en α et β de la fonction amine (C**H**$_2$, 3,2 et 3,4 ppm, e et f, *4H*).

Les résultats des différentes télomérisations effectuées sont reportés dans le Tableau 2.

	M_n (g.mol^{-1}) par RMN^{1}H	M_n (g.mol^{-1}) par titrage	M_n (g.mol^{-1}) par SEC	Ip
PNIPAM-a	10 000	8 000	14 100	1,4
PNIPAM-b	7 800	9 800	16 000	1,2
PNIPAM-c	7 200	6 500	15 500	1,3
PNIPAM-d	6 500	10 000	14 200	1,3
PNIPAM-e	7 600	7 500	17 200	1,2

Tableau 2 : Caractérisation des précurseurs PNIPAM par RMN ^{1}H, titrage pH-métrique et SEC dans l'eau.

Les masses molaires des oligomères synthétisés sont conformes aux valeurs attendues. Les résultats obtenus montrent que les masses molaires issues de la SEC dans l'eau sont systématiquement plus élevées que celles issues des titrages et de la RMN.

Il est à noter que les masses obtenues par RMN et dosages reposent sur la même hypothèse : toutes les chaînes PNIPAM présentent une fonction amine terminale. Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement lors de l'étude des réactions de greffage.

Il est à noter que l'échantillon PNIPAM-a a également été analysé par SEC dans le DMF : la masse obtenue (6 300 g.mol^{-1}) est dans ce cas beaucoup plus proche des valeurs attendues. Il est avéré que les PNIPAM sont délicats à étudier par SEC[12], notamment dans l'eau et nous considérons ici les masses obtenues par RMN, titrages et SEC dans le DMF comme plus conformes à la réalité. En revanche, nous retiendrons les valeurs de masses molaires obtenues par SEC dans l'eau pour comparer avec les autres polymères synthétisés (cotélomères et polymères en peigne) avec ces télomères.

D'une manière générale, nous retiendrons que la télomérisation permet de préparer des PNIPAM de masse moyenne en nombre Mn ≈ 10 000 g.mol^{-1} (DPn ≈ 100), les indices de polymolécularité obtenus sont faibles (≤ 1,4) et tout à fait satisfaisants pour ce type de polymérisation.

1.2. Synthèse de copolymères ionisables

Durand et al[10] ont étudié l'introduction dans les chaînes de PNIPAM de co-monomères plus hydrophiles, notamment neutre (AM) et ionique (AMPS). Ils ont ainsi montré que l'introduction de motifs plus ou moins hydrophiles dans la chaîne de PNIPAM n'entraînait pas de modification importante du déroulement de la télomérisation. Des masses comparables ont été obtenues pour les télomères PNIPAM et les cotélomères en utilisant le même mode opératoire (même solvant, mêmes A_0 et R_0). Il est à noter que les quantités des comonomères introduites dans les chaînes de PNIPAM sont faibles (de 5 à 15 %). De plus, le monomère chargé négativement (AMPS) est introduit sous forme acide puis neutralisé avec de la soude (quantité équivalente).
Nous avons donc adapté ces résultats à la cotélomérisation du NIPAM et de monomères chargés positivement (MADAP) ou négativement (AA). Le mode opératoire employé reste le même que dans le cas du NIPAM seul. Cependant une étude préliminaire a été effectuée pour connaître le pH optimal de synthèse.

1.2.1. Choix du pH de synthèse

Les cotélomérisations des systèmes NIPAM/MADAP et NIPAM/AA (avec 20 % molaires d'espèces chargées) ont été réalisées dans les mêmes conditions à pH acide et basique. Les deux chromatogrammes ci-après (Figure 6) présentent les différents milieux réactionnels en fin de réaction (t = 3,5h).

Le choix du pH lors de ces cotélomérisations est déterminant : les chromatogrammes obtenus à pH acide et basique sont différents pour les deux cotélomérisations. En effet, la copolymérisation du NIPAM et du MADAP à pH basique conduit à une distribution très large. Ceci est compatible avec l'augmentation importante de viscosité observé pendant la synthèse (présence de chaînes de grandes masses). A pH acide, un pic bien défini est observé. L'épaulement vers 30 mL est expliqué par la présence de monomères résiduels en fin de réaction.

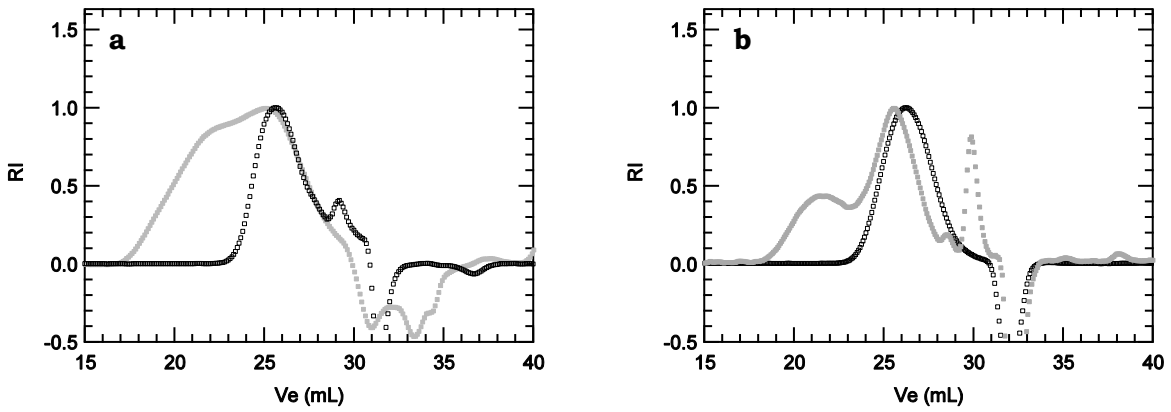


Figure 6 : Chromatogrammes de la cotélomérisation des systèmes NIPAM/MADAP (**a**) et NIPAM/AA (**b**) à t = 3,5 h, à pH acide (■) et basique (■).

La polymérisation du NIPAM et de l'AA à pH acide permet l'obtention d'un polymère de distribution bien définie. A pH basique, une distribution bimodale est observée. La polymérisation doit être réalisée en milieu acide (pH < 5), dans les conditions où l'acide acrylique n'est pas ionisé. Cependant, le pH doit être supérieur à 2,5 pour éviter la précipitation du polymère lors de la polymérisation.

Dans les deux cas, les réactions doivent être effectuées à pH acide. En effet, d'après la littérature[13], l'AET reste stable au moins 5h à pH inférieur ou égal à pH 7,4. Pour un pH proche du pKa de l'éthanethiol (8,4[14] à 20-25°C), des thiolates et donc des ponts disulfures (R-S-S-R) apparaissent dans le milieu. Dans ce cas, la quantité d'AET introduite est faussée. De courtes chaînes, quasi similaires à celles obtenues à pH 3, résultent de la réaction de transfert avec le thiol et sont créées en début de réaction. Par la suite, l'agent de transfert étant consommé très vite et épuisé bien avant le monomère, la polymérisation se déroule sans transfert et conduit à des chaînes nettement plus longues.

Durand[11] a également montré, lors de la télomérisation du PNIPAM, que peu de temps après le démarrage de la télomérisation, le pH du milieu réactionnel s'acidifie fortement en passant de 5,5-6 à 2-2,5. Dans ce cas des espèces $KHSO_4$ sont produites et la réaction d'amorçage est favorisée (cf Figure 5). Lorsque la synthèse est effectuée à pH 3, les conditions idéales d'amorçage sont réunies. De plus, dans ces conditions de synthèse, nous évitons toute réaction secondaire pouvant se produire avec les amides. Rappelons que les amides N et N,N-substituées subissent des réactions parasites dans l'eau, en présence de persulfate de potassium et

conduisent à de nombreux produits indésirables (Figure 7). La formation de $SO_4^{-\bullet}$ étant négligeable à 25°C, ces réactions ne sont donc pas favorisées.

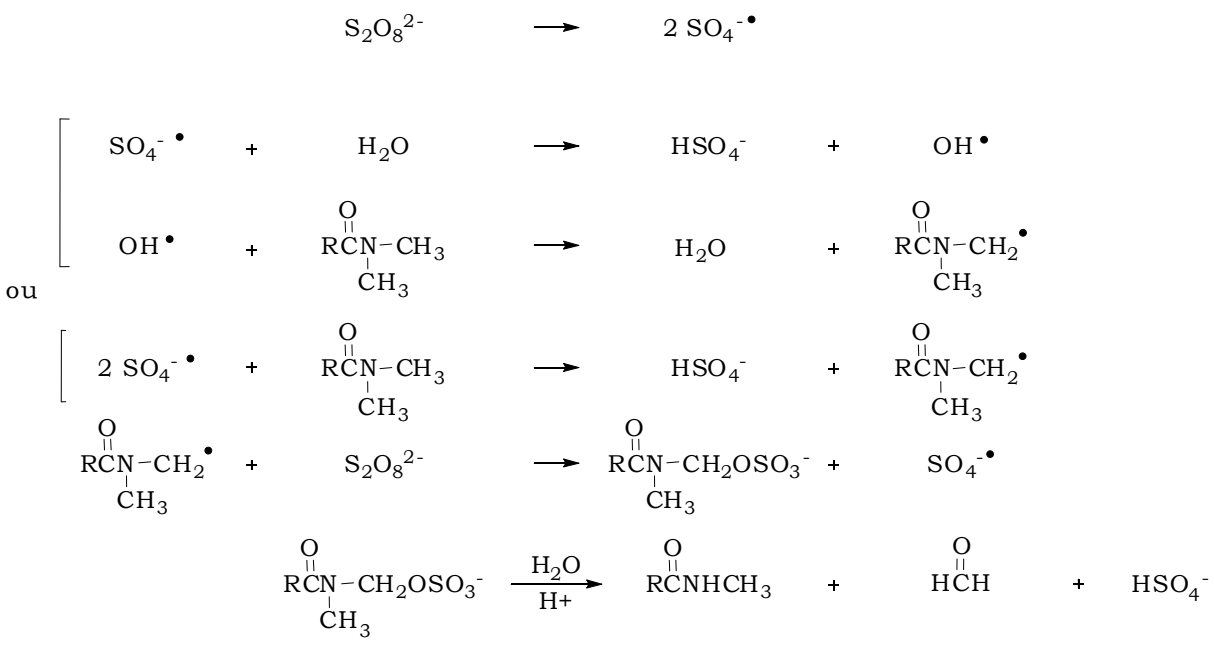


Figure 7 : Réactions secondaires entre des amides N et N,N-substituées et le persulfate de potassium dans l'eau[15].

1.2.2. Mode opératoire de la cotélomérisation

Dans les paragraphes suivants, les polymères seront notés de la façon suivante : PNIPAM-X5, où X est A pour AA ou M pour MADAP. La valeur suivant X représente la proportion molaire d'unités chargées introduite. PNIPAM-A5 équivaut donc à un copolymère P($NIPAM_{95}$-AA_5).

Le tableau suivant rassemble les conditions opératoires utilisées pour les cotélomérisations. Les valeurs ont été fixées de manière à garder $[M]_0$ égale à 0,9 mol.L^{-1} et les rapports R_0 et A_0 respectivement égaux à 0,02 et 0,01.

Mis à part l'ajustement du milieu réactionnel à pH 3,5, le mode opératoire est identique. Les rendements massiques après purificaion par dialyse sont de l'ordre de 60-70 %.

Echantillons	n_{NIPAM} (mol)	n_X (mol)	m_{NIPAM} (g)	m_{MADAP} (g)	m_{AA} (g)
PNIPAM-X5	0,0845	0,0045	9,5542	0,7565	0,3207
PNIPAM-X10	0,0801	0,0089	9,0513	1,5130	0,6413
PNIPAM-X20	0,0712	0,0178	8,0456	3,0260	1,2827
PNIPAM-X50	0,0445	0,0445	5,0285	7,5650	3,2067

Tableau 3 : Conditions expérimentales des cotélomérisations.

1.2.3. Caractérisation des cotélomères

La proportion molaire d'unités chargées incorporés dans les précurseurs PNIPAM a été déterminée par titrage pH-métrique et RMN ^{1}H. Des exemples de spectre RMN ^{1}H sont présentés en annexe IV. Les quantités de MADAP et d'AA ont été calculées par intégration des pics relatifs au proton du groupe isopropyle du NIPAM (C**H**$(CH_3)_2$, 3,9 ppm, *1H*) et aux protons vinyliques des copolymères (C**H$_2$**CH, 1,2-1,7 ppm, *4H* et CH_2C**H**, 1,8-2,2 ppm, *2H*). Pour les greffons comportant du MADAP, il faut également rajouter les protons de la chaîne latérale (NC**H$_3$**, 2,4 ppm, *6H*, NHC**H$_2$**CH_2CH_2N, 3,2 ppm, *2H*, NHCH_2C**H$_2$**CH_2N, 2,0 ppm, *2H* et NHCH_2CH_2C**H$_2$**N, 2,6 ppm, *2H*).

La masse molaire des cotélomères a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans une solution de $LiNO_3$ à 0,5M à 28°C.

Les résultats des différentes caractérisations effectuées sont reportés dans les Tableaux 4 et 5.

Les greffons P(NIPAM-MADAP) ont été caractérisés sur une SEC différente dédiée au contrôle qualitatif des échantillons et milieux réactionnels du fait de la présence de groupements cationiques, susceptibles de s'adsorber sur les colonnes. Cette SEC aqueuse n'étant pas étalonnée, nous indiquons ici les valeurs des volumes d'élution correspondant aux pics de copolymères. Ces valeurs sont à comparer avec l'échantillon de référence : PNIPAM-a (V_e = 23,2-28,8 mL). Nous pouvons donc en

déduire que les précurseurs P(NIPAM-MADAP) ont des masses comparables à celles des oligomères PNIPAM.

Echantillon	X_{RMN} (%)	$X_{titrage}$ (%)	V_e (mL)
PNIPAM-M5	5	7	21,8-31,5
PNIPAM-M10-a	13	17	22,1-29,9
PNIPAM-M10-b	10	9	22,3-30,1
PNIPAM-M10-c	11	11	22,0-31,3
PNIPAM-M20	21	18	22,7-31,0
PNIPAM-M50	52	50	22,4-31,3

Tableau 4 : Caractérisation des cotélomères P(NIPAM-MADAP) par RMN ^{1}H, titrage pH-métrique et SEC. Les fractions molaires concernent les unités chargées ionisables.

Echantillon	X_{RMN} (%)	$X_{titrage}$ (%)	M_n (g.mol^{-1})	I_p
PNIPAM-A5	11	6	12 600	1,3
PNIPAM-A10-a	10	10	16 400	1,4
PNIPAM-A10-b	10	7	18 800	1,4
PNIPAM-A10-c	10	10	12 700	1,3
PNIPAM-A20	24	19	11 200	1,4
PNIPAM-A50	52	50	20 500	1,8

Tableau 5 : Caractérisation des cotélomères P(NIPAM-AA) par RMN ^{1}H, titrage pH-métrique et SEC. Les fractions molaires concernent les unités chargées ionisables.

Les caractéristiques des greffons P(NIPAM-AA) sont conformes à nos attentes. L'incorporation des deux monomères dans les chaînes est vérifiée. Les proportions d'unités ionisables introduites dans les chaînes de PNIPAM correspondent à celles

du mélange initial. Les masses molaires sont comparables à celles des télomères PNIPAM. Ceci est cohérent avec le fait que R_0 et A_0 sont les mêmes pour ces différentes synthèses.

1.2.4. Titrage des polymères

Nous réalisons le titrage des polymères ionisables afin de déterminer la valeur de leur constante de dissociation (pKa) et l'évolution du degré d'ionisation des motifs monomères en fonction du pH. Les fractions de charges positives (MADAP) et négatives (AA) sont respectivement notées f^+ et f^-. La détermination du taux de charge du polymère en solution suivant le pH est utile pour discuter de l'influence du pH sur les différents polymères.

200 mg de polymère sont solubilisés dans 50 mL d'eau quelques heures avant le titrage. La solution de polymère est désoxygénée pendant 30 minutes puis ajustée à pH 3,5 pour que les unités ionisables soient totalement protonées. Le volume de solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} ajouté est précisément noté. Le télomère est ensuite titré par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 mol.L^{-1}. Un titrage « retour » par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L^{-1} est ensuite effectué sur les copolymères P(NIPAM-AA).

Une courbe de dosage obtenue est présentée en Figure 8. Le point d'inflexion du premier saut de pH correspond au volume de NaOH nécessaire pour neutraliser l'excès de HCl ajouté (V_1). Le point d'inflexion du second saut correspond au volume de solution de NaOH nécessaire pour respectivement déprotoner ou ioniser tous les motifs ionisables des copolymères P(NIPAM-MADAP) ou P(NIPAM-AA) (V_2). La constante de dissociation du polymère (pKa) est déterminée au pH correspondant au volume de demi-équivalence, soit $V = \frac{V_2 - V_1}{2}$.

Le Tableau 6 regroupe les valeurs de pKa trouvées pour les différents télomères. Le pKa obtenu est 8,9 pour les copolymères P(NIPAM-MADAP). Cette valeur peut être légèrement sous-estimée compte tenu du dosage des extrémités amines (secondaires) des télomères (pKa = 8,4 pour l'AET). A notre connaissance, il n'existe pas de valeur dans la littérature pour le pKa d'homopolymère PMADAP ou de

copolymère P(NIPAM-MADAP). Nous rappelons que le pKa du monomère MADAP est 9,25[16].

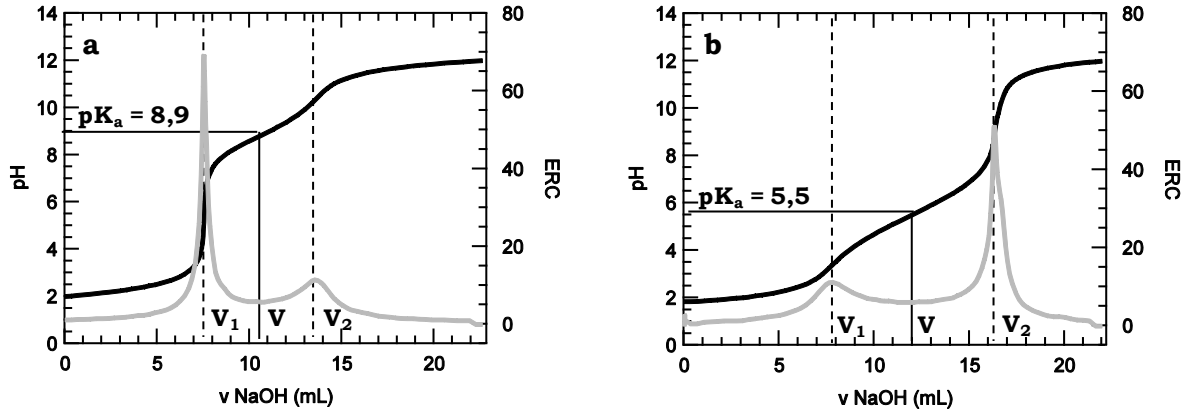


Figure 8 : Courbes de dosage des télomères PNIPAM-M50 (**a**) et PNIPAM-A50 (**b**).

Les pKa obtenus pour PNIPAM-A10 et PNIPAM-M50 sont respectivement 5,1 et 5,5. L'écart entre ces deux valeurs pourrait s'expliquer par un effet polyélectrolyte plus marqué pour PNIPAM-A50, donc une valeur de pKa plus importante. Pour le PNIPAM-A10, les unités AA sont isolées dans la chaîne de PNIPAM et le pKa est plus proche de celui du monomère. Les valeurs trouvées sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature : 5,1 pour une chaîne de PAA[17] et 4,9 pour un copolymère P(NIPAM-AA) comportant 0,7 % (en moles) d'unités AA[18]. Nous rappelons que le pKa du monomère AA est 4,5[17].

	pKa		pKa
PNIPAM-M10	8,9	PNIPAM-A10	5,1
PNIPAM-M50	8,9	PNIPAM-A50	5,5

Tableau 6 : Valeurs des pKa mesurées pour différents télomères.

La proportion de motifs ionisés en fonction du pH peut être alors déterminée. La Figure 9 représente le taux d'ionisation du PNIPAM-M10 et du PNIPAM-A10 en fonction du pH. Pour le PNIPAM-M10, le passage de l'état neutre à l'état chargé intervient dans une gamme de pH compris entre 7 et 11. Pour des pH supérieurs à 11, les chaînes de P(NIPAM-MADAP) sont totalement neutres. Pour des pH inférieurs à 7, ces chaînes sont entièrement ionisées. Pour le PNIPAM-A10, le

passage de l'état neutre à l'état chargé intervient dans une gamme de pH compris entre 3,5 et 7. Pour des pH inférieur à 3,5, les chaînes de P(NIPAM-AA) sont totalement neutres. Pour des pH supérieur à 7, ces chaînes sont entièrement ionisées.

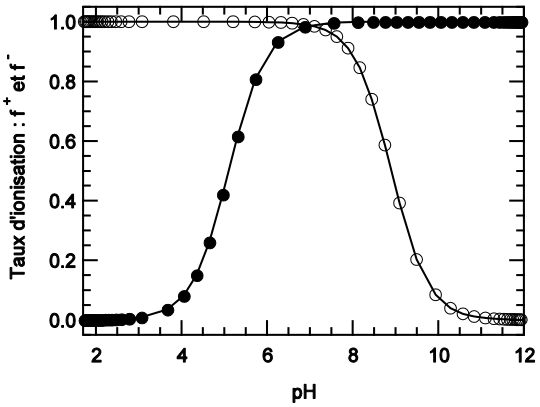


Figure 9 : Taux d'ionisation des polymères PNIPAM-A10 (●) et PNIPAM-M10 (○) en fonction du pH.

1.3. Etude de la solubilité des télomères et cotélomères

Nous examinons dans ce paragraphe les températures d'association des solutions aqueuses d'oligomères à base de NIPAM. Nous nous intéressons à :
- l'effet de l'introduction de motifs hydrophiles ioniques au sein de la chaîne,
- l'effet du pH sur les motifs ioniques des cotélomères,
- l'étude de mélanges de cotélomères chargés.

La micro-DSC permet de suivre le déroulement de l'agrégation des greffons lors de l'augmentation de la température. La présence d'un pic endothermique au chauffage, caractéristique de la désolvatation des unités NIPAM, donne une analyse détaillée de la séparation de phase. Outre la caractérisation précise de la température à laquelle débute le phénomène, l'analyse enthalpique permet d'accéder au bilan énergétique de la désolvatation.
Toutes les expériences ont été effectuées à une concentration en polymère de 10 $g.L^{-1}$.

1.3.1. Détermination de la température de début d'association

La Figure 10 présente le thermogramme ainsi que la courbe intégrale obtenue dans le cas d'une solution de PNIPAM à 10 $g.L^{-1}$.
Nous observons la présence d'un pic endothermique au chauffage et d'un pic exothermique de même amplitude au refroidissement : la réversibilité du phénomène est donc bien confirmée. Les mesures ont été effectuées à une vitesse de 1°C/min. Nous avons vérifié que cette vitesse n'avait pas d'influence sur la transition. Les résultats présentés sont reproductibles.

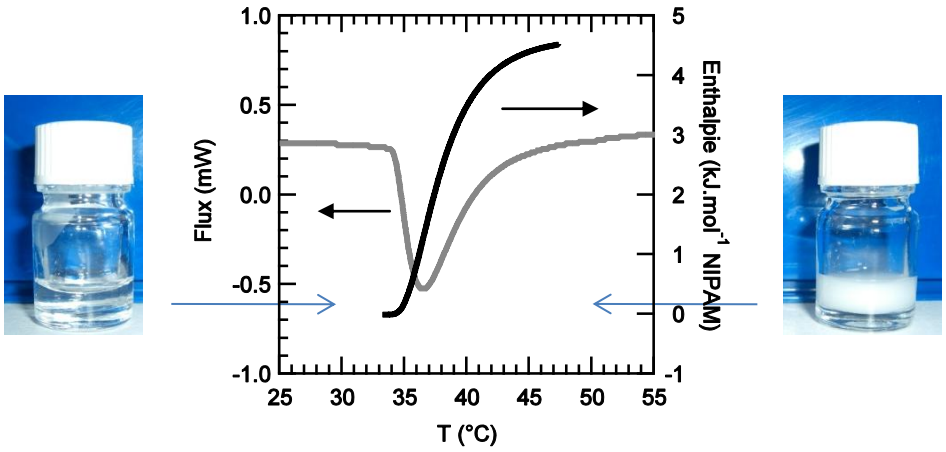


Figure 10 : Thermogramme et courbe intégrale enthalpique d'une solution de PNIPAM à 10 $g.L^{-1}$.

La transition se produit entre 33 et 50°C, soit sur une vingtaine de degrés. Le phénomène est donc progressif et le maximum du pic est observé pour une température égale à 36°C.
Le début de la transition correspond approximativement au point de trouble de la solution détecté visuellement. La température de début d'association est environ 34°C, ce qui est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (34-35°C[11] pour un PNIPAM de masse molaire 10 000 $g.mol^{-1}$).
L'enthalpie mesurée pour la transition de phase est de 4.3 $kJ.mol^{-1}$ de NIPAM, ce qui est conforme aux valeurs habituellement reportées (enthalpie d'association entre 4 et 6 $kJ.mol^{-1}$ de NIPAM[19,20]).

Afin de simplifier la comparaison des différents thermogrammes, nous avons choisi de représenter la courbe intégrale rapportée aux nombres d'unités NIPAM. Nous pouvons alors représenter l'évolution de l'énergie absorbée au cours du chauffage en fonction de la température.

1.3.2. Effet du pH sur les greffons PNIPAM

Le PNIPAM est en principe insensible au pH. Nous observons pourtant une légère diminution de la température de début d'association avec l'augmentation de pH (Figure 11). En fait, nous travaillons avec des oligomères fonctionnalisés amine : l'extrémité ionisable des chaînes influence donc l'agrégation des chaînes. A pH 12, le groupe fonctionnel est non ionisé (NH_2) et ne gène pas l'association. En dessous du pKa de l'amine (8,05-8,35[14]), l'apparition des charges aux extrémités retarde l'association. Cette hypothèse sera vérifiée au chapitre IV (étude de ces mêmes polymères, greffés sur un squelette acrylamide).
Ce phénomène a déjà été observé sur des oligomères poly(oxyde d'éthylène-co-oxyde de propylène) PEPO[21] de masse 2 500 g.mol^{-1}. L'influence des extrémités est d'autant plus grande que les polymères sont courts.

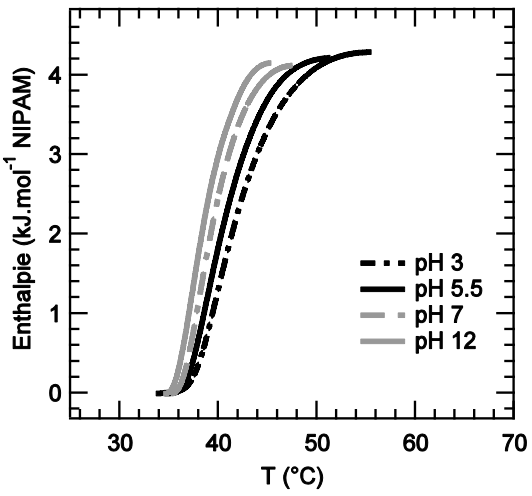


Figure 11 : Courbes intégrales relatives au télomère PNIPAM à différents pH.

Dans notre cas, les variations d'enthalpie observées restent négligeables en fonction du pH. La présence d'un groupe ionique en bout de chaîne n'affecte que de

quelques degrés le processus d'association. Il faut également signaler que la précision des résultats de DSC dépend fortement de la détermination de la ligne de base du signal.

1.3.3. Influence du taux de motifs ionisables

Nous avons étudié l'influence de la composition des greffons sur le phénomène d'association lorsque les motifs ionisables sont sous forme neutre (pH 12 pour les motifs comportant des motifs MADAP, pH 2,5 pour ceux à base de motifs AA).

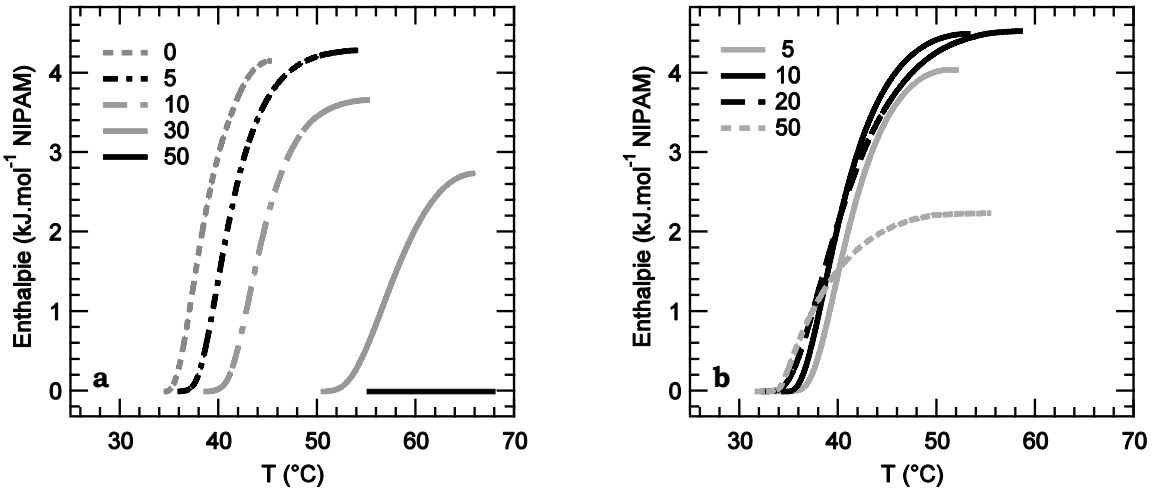


Figure 12 : Courbes intégrales relatives aux télomères P(NIPAM$_{(100-x)}$-*st*-MADAP$_x$) à pH 12 (**a**) et P(NIPAM$_{(100-x)}$-*st*-AA$_x$) à pH 3,5 (**b**).

Lorsque la proportion de MADAP dans la chaîne augmente (cf Figure 12.a), la température de début d'association est décalée vers des températures plus élevées. La transition de phase disparaît pour des copolymères comportant entre 20 et 50 % de MADAP : l'introduction de motifs hydrophiles permet d'augmenter largement la valeur du point de trouble. L'enthalpie diminue avec l'augmentation de motifs hydrophiles car il y a moins de motifs NIPAM pour participer à l'association. La déshydratation des unités NIPAM ou la proportion d'unités NIPAM participant au phénomène de séparation de phase devient de moins en moins effective.

Par comparaison, les propriétés d'association des copolymères P(NIPAM-AA) sont conservées jusqu'à une proportion de 50 % d'AA (cf Figure 12.b) et l'on note même une diminution de la température d'association avec la teneur en AA. Ce comportement est attribué à la formation à pH acide de liaisons hydrogène entre les motifs NIPAM et AA, ce qui favorise l'association. L'enthalpie reste importante jusqu'à une proportion de 20 % d'AA dans les chaînes : la déshydratation des unités NIPAM reste inchangée car elle est compensée par la création de liaisons hydrogène avec les motifs AA. Pour les chaînes comportant 50 % d'AA, l'enthalpie est plus faible (~ 2,5 $kJ.mol^{-1}$) : la désolvatation des motifs NIPAM n'est plus totalement compensée par les liaisons hydrogène entre NIPAM et AA.

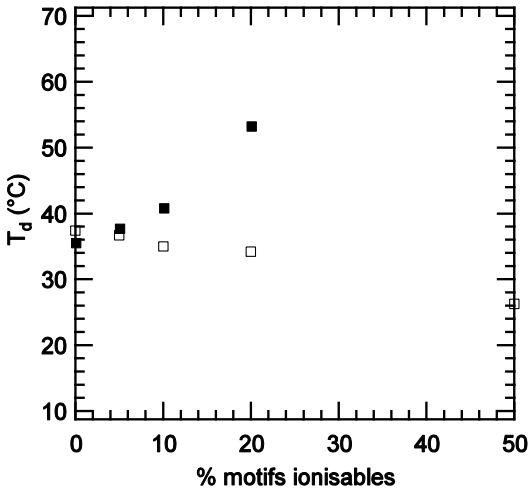


Figure 13 : Variation de la température d'association avec le taux de motifs ionisables pour les copolymères P($NIPAM_{(100-x)}$-*st*-$MADAP_x$) à pH 12 (■) et P($NIPAM_{(100-x)}$-*st*-AA_x) à pH 3,5 (□).

En conclusion, l'introduction de monomères hydrophiles dans les chaînes de PNIPAM influence l'association des télomères (Figure 13). La présence de MADAP décale la balance « hydrophile-hydrophobe » du PNIPAM et tend à favoriser les interactions polymère-solvant. L'introduction de motifs AA influence à la fois les interactions polymère-solvant (motifs hydrophiles introduits) et les interactions polymère-polymère (liaisons hydrogène entre NIPAM et AA) qui dominent jusqu'à des taux d'AA de 20 %. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature, présentés au Chapitre 1.

1.3.4. Effet du pH sur les motifs ionisables des cotélomères

L'influence du pH sur l'association des greffons a été étudiée. La Figure 14 présente les courbes intégrales enthalpiques des cotélomères présentant 10 % de motifs ionisables.

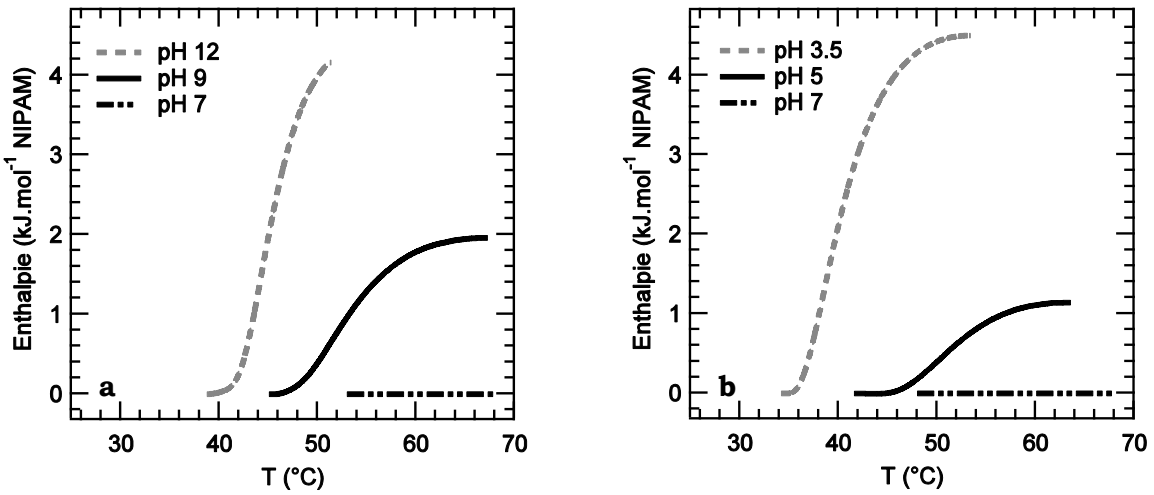


Figure 14 : Courbes intégrales relatives aux télomères P(NIPAM$_{90}$-*st*-MADAP$_{10}$) (**a**) et P(NIPAM$_{90}$-*st*-AA$_{10}$) (**b**).

A pH 12, le pourcentage d'unités MADAP ionisées est négligeable. A pH 9, environ 40 % des unités MADAP sont ionisées : les répulsions tendent à l'emporter sur les interactions hydrophobes. Une transition de phase de faible amplitude est observée. A pH 7, les unités MADAP sont totalement ionisées : les répulsions dominent et ne détecte plus de transition.

A pH 3,5, le pourcentage d'unités AA ionisées est négligeable. Malgré la présence de proportions importante d'AA dans les chaînes NIPAM (jusqu'à 50 %), le maintien d'une transition de phase de type LCST à basse température traduit l'intervention des unités AA dans le mécanisme d'association. La formation de liaisons hydrogène entre le NIPAM et l'AA favorise le processus de désolvatation des unités NIPAM et donc la formation d'agrégats. A pH 5, environ 50 % des unités AA sont ionisées : les répulsions tendent à l'emporter sur les interactions hydrophobes. Une transition de phase de faible amplitude est observée. A pH 7, les unités AA sont totalement ionisées : les répulsions dominent et la transition disparait.

Dans les deux cas, l'enthalpie diminue avec la proportion de motifs ionisés. En supposant que la réponse enthalpique soit essentiellement liée à la déshydratation des motifs NIPAM, nous pouvons déduire que la proportion de motifs NIPAM participant au processus de déshydratation tend à se réduire de manière proportionelle.
La Figure 15 regroupe les résultats observés sur l'ensemble des greffons.

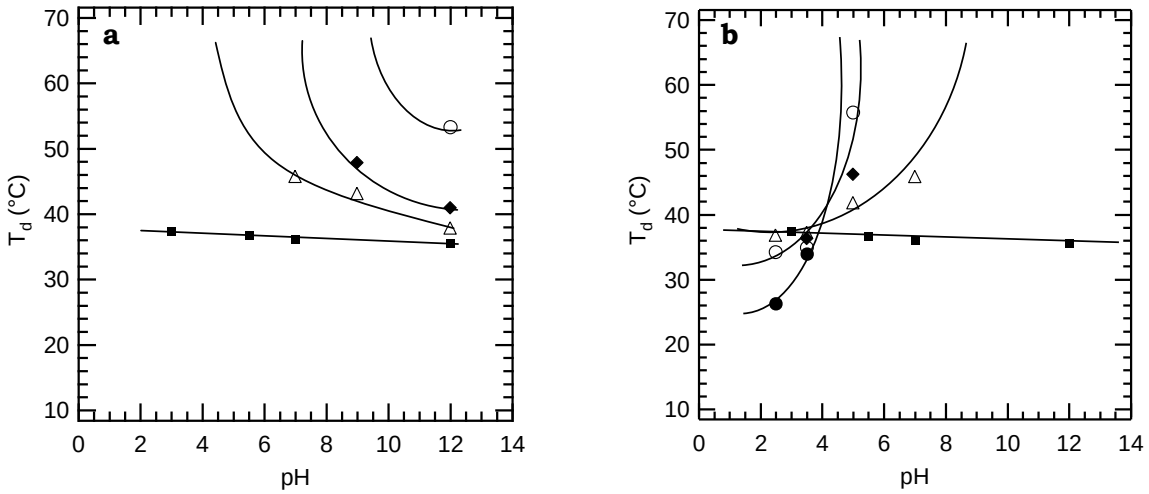


Figure 15 : Diagrammes de phase du P(NIPAM$_{(100-x)}$-*st*-MADAP$_x$) (**a**) et du P(NIPAM$_{(100-x)}$-*st*-AA$_x$) (**b**). x représente la proportion d'unités ionisables : x = 0 (■), 5 (Δ), 10 (♦), 20 (○) et 50 (●).

Les phénomènes décrits précédemment pour les greffons comportant 10 % de motifs ionisables se généralisent à l'ensemble des greffons. Plus la quantité de charges est importante et plus le phénomène d'association est inhibé. On notera enfin que les deux systèmes P(NIPAM-AA) et P(NIPAM-MADAP) présentent des comportements symétriques auxquels vient s'ajouter l'influence remarquable des liaisons hydrogène pour la série P(NIPAM-AA) à des pH inférieurs à 4. Ces résultats sont en adéquation avec les phénomènes décrits dans la littérature (Chapitre 1).

1.3.5. Mélange de cotélomères ionisables

Nous étudions le mélange de deux cotélomères contenant le même taux de motifs ionisés positivement et négativement : P(NIPAM$_{90}$-*st*-MADAP$_{10}$) et P(NIPAM$_{90}$-*st*-AA$_{10}$). Le mélange est réalisé à 2 % en masse avec une concentration relative de

chaque copolymère égale à 1 %. L'influence du pH sur ce composé est représentée sur la Figure 16.

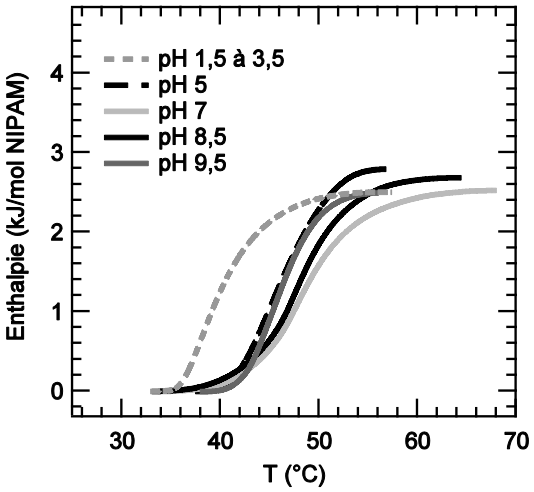


Figure 16 : Courbes intégrales relatives au mélange de P(NIPAM$_{90}$-*st*-MADAP$_{10}$) et P(NIPAM$_{90}$-*st*-AA$_{10}$) à différents pH.

Les greffons mélangés s'associent quel que soit le pH mais la température de début d'association et la plage de la transition diffèrent selon les cas (Figures 16 et 17).
A pH 3, lorsque le mélange est constitué de PNIPAM-A10 et de PNIPAM-M10, respectivement sous forme neutre et chargé, PNIPAM-A10 s'associe à la même température que PNIPAM-A10 seul. A ce pH, PNIPAM-M10 ne s'associe pas mais ne semble pas gêner l'agrégation. A pH 12, le comportement symétrique est observé : le composé neutre est l'acteur de l'association tandis que le composé chargé n'est que spectateur.
Si aucune des solutions de copolymère à pH 7 ne présente individuellement de comportement associatif, le mélange des solutions de copolymères de signes opposés conduit à une agrégation d'un nouveau type. Le caractère associatif est différent : les interactions sont contrôlées par complexation électrostatique entre les groupes carboxylate et ammonium. La transition se produit entre 35 et 70°C, soit sur 15-20°C de plus que les cotélomères seuls : la déshydratation du PNIPAM est plus progressive.
A pH 5, 8,5 et 9,5, les deux phénomènes décrits précédemment sont en compétition.

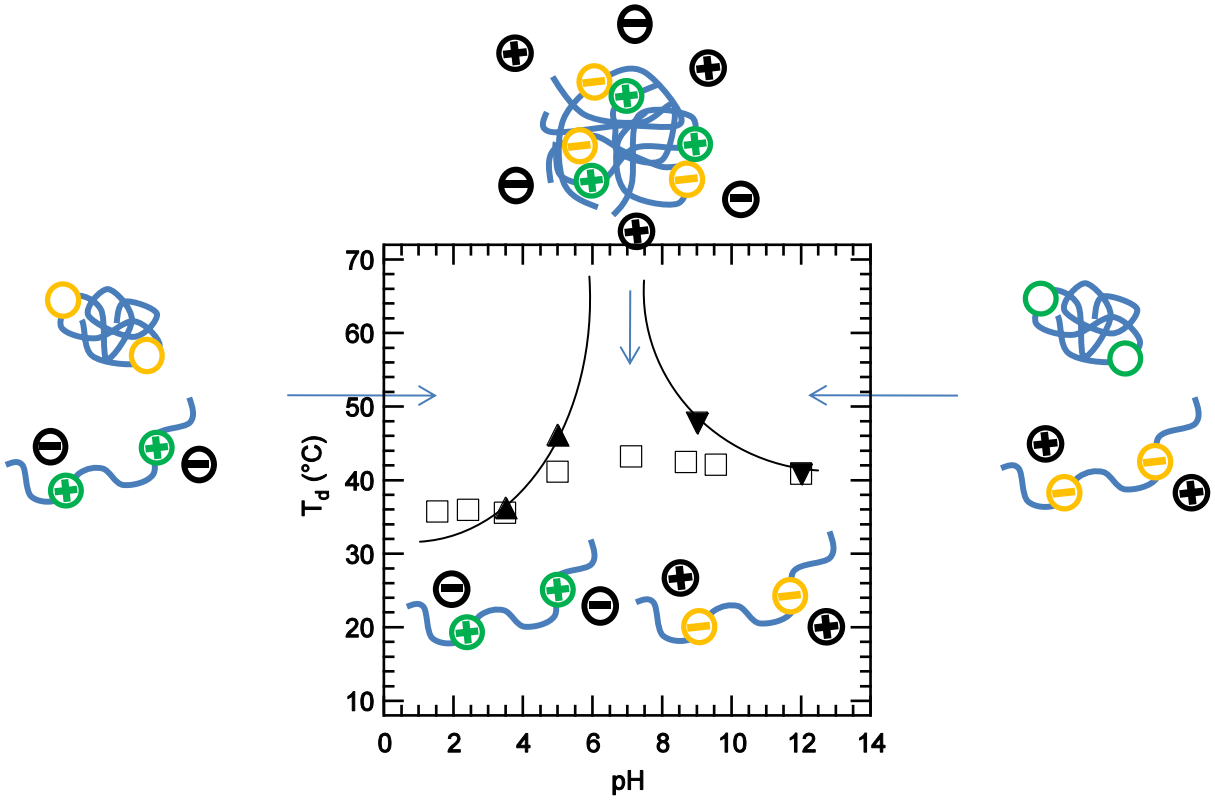


Figure 17 : Diagramme de phase du P(NIPAM$_{90}$-*st*-MADAP$_{10}$) (▼), P(NIPAM$_{90}$-*st*-AA$_{10}$) (▲) et du mélange de P(NIPAM$_{90}$-*st*-MADAP$_{10}$) et P(NIPAM$_{90}$-*st*-AA$_{10}$) (□).

Quel que soit le pH considéré, l'enthalpie est d'environ 2,5 kJ.mol^{-1} de NIPAM. Ceci s'explique aisément à pH acide et basique : seule la moitié des chaînes de polymère participent à l'association. Lors de la formation du complexe électrostatique, l'enthalpie vaut aussi 2,5 kJ.mol^{-1} de NIPAM. Nous pouvons ainsi émettre deux hypothèses :

- bien que la plupart des unités ionisables doit être complexée, seulement la moitié des chaînes participe à l'association,
- la déshydratation est moins importante lors de l'association du complexe électrostatique et des clusters « hydratés » se forment.

Cette seconde hypothèse semble plus probable.

Nous n'avons pas étudié les propriétés d'association des autres mélanges de cotélomères car leurs propriétés associatives semblaient moins intéressantes. En effet, les solutions de P(NIPAM$_{95}$-AA$_5$) et de P(NIPAM$_{95}$-MADAP$_5$) prises séparément ne présentent pas d'extinction complète des propriétés à pH 7. Les propriétés associatives issues de leur mélange seraient ainsi la somme de deux contributions

(agrégation par formation d'un complexe électrostatique et association des chaînes de même nature). Ce système serait donc moins intéressant pour des applications de stimulation ou ciblage. A l'opposé, les solutions de P(NIPAM$_{80}$-AA$_{20}$), P(NIPAM$_{80}$-MADAP$_{20}$), P(NIPAM$_{50}$-AA$_{50}$) et P(NIPAM$_{50}$-MADAP$_{50}$) ne présentent séparément pas ou peu de propriétés thermo-associatives. D'après les quelques essais que nous avons pu mener sur ces complexes, il apparaît que l'augmentation du taux d'ionicité dans les mélanges de copolymères PNIPAM favorise à pH 7 la formation d'un complexe électrostatique au détriment de sa transition de phase par chauffage. Ainsi, plus les copolymères sont ioniques, plus le complexe formé à basse température est fort et plus il est difficile de moduler cette interaction avec la température.

Dans la suite de ce travail, nous travaillerons uniquement avec les greffons contenant 10 % d'unités ionisables qui permettent un réel couplage entre pH et température.

2. SYNTHESE DES POLYMERES EN PEIGNE

Nous présentons maintenant la synthèse en deux étapes de copolymères greffés (Figure 18). Ces polymères à base polyacrylamide sont obtenus par copolymérisation directe entre l'acrylamide et un macromonomère. La première étape nécessite une réaction de couplage peptidique entre les greffons fonctionnalisés amine et l'acide acrylique. Puis le macromonomère est copolymérisé avec l'acrylamide. Un copolymère greffé à squelette neutre est ainsi obtenu.

Nous nous sommes inspirés des conditions expérimentales établies par Barbier[22] et Petit[23].

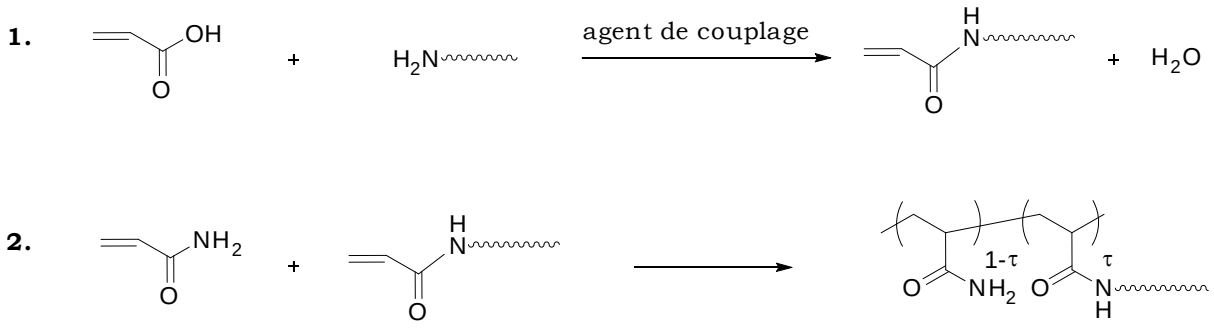


Figure 18 : Stratégie de synthèse des copolymères greffés par « grafting trough ».

2.1. Polymère en peigne PNIPAM

2.1.1. Synthèse du macromonomère

Pour que le PNIPAM fonctionnalisé amine copolymérise avec l'acrylamide, il faut introduire un groupement polymérisable. Par réaction de condensation de la fonction amine sur l'acide acrylique, nous allons donc fixer une double-liaison vinylique à l'extrémité de la chaîne. Cette réaction est un couplage de type peptidique et peut être réalisée en milieu aqueux ou organique. L'agent de couplage est un carbodiimide. Le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI), est utilisé en milieu organique, le chlorohydrate de 1-(3-diméthylamino-propyl)-3-éthyl carbodiimide (EDC) en milieux aqueux.
La figure 19 présente le mécanisme général du couplage peptidique d'une amine sur un acide carboxylique en présence d'un carbodiimide.

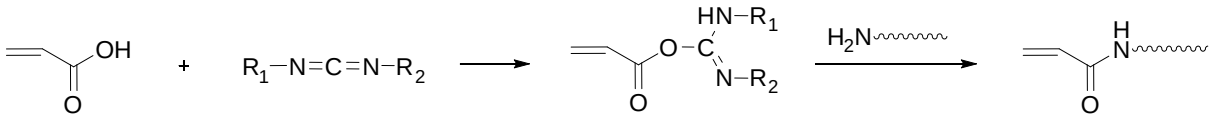


Figure 19 : Mécanisme de la réaction de couplage utilisant des carbodiimides.

Dans l'eau, la mise en œuvre de cette synthèse nécessite l'ajustement du pH du milieu réactionnel. En effet, la réactivité de l'EDC est maximale lorsque le pH est compris entre 6 et 9[24], valeurs pour lesquelles son hydrolyse est négligeable. Par ailleurs, un milieu trop acide diminue le caractère nucléophile de la fonction amine terminale des greffons, ce qui n'est pas favorable à un greffage quantitatif. Ainsi, dans toutes les expériences réalisées, le pH sera fixé à 7,5.

Mode opératoire

1,2 g d'acide acrylique (17 mmol), 12 g (environ 1,2 mmol) de télomère et 3,3 g d'agent de couplage (16 mmol) sont introduit dans un ballon tricol de 250 mL et dissous dans 100 mL de solvant. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 h. En fin de réaction, le précipité de dicyclohexylurée est en très faible quantité. La filtration du milieu n'est donc pas nécessaire.

Pour les réactions dans la NMP, le polymère est précipité deux fois dans l'éther et est séché.
Les synthèses en milieu aqueux nécessitent une dialyse d'une semaine à l'aide d'une membrane de seuil de coupure 3500 daltons. Le milieu dialysé est lyophilisé et le macromonomère est récupéré sous forme solide.
Les conditions de réactions sont regroupées dans le Tableau 7.

Echantillons	Télomère utilisé	Agent couplage	Solvant
Macro-NIPAM-a	PNIPAM-a	EDC – pH 7,5	eau
Macro-NIPAM-b	PNIPAM-e	DCCI	NMP

Tableau 7 : Conditions de réaction utilisées pour l'obtention des macromonomères.

L'acide acrylique et l'agent de couplage sont en large excès par rapport aux chaînes PNIPAM. Nous pouvons supposer que toutes les fonctions amine du PNIPAM ont donc été modifiées.

Caractérisation du macromonomère

Le macromonomère a été caractérisé par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C. La RMN ^{1}H permet le contrôle de la purification du produit. En RMN ^{13}C, la présence des pics caractéristiques des double-liaisons carbone-carbone des greffons PNIPAM nous assurent de la bonne fonctionnalisation du PNIPAM. Cependant, ces liaisons sont en trop faible quantité pour être quantifiées. L'efficacité des systèmes EDC/eau et DCCI/NMP est discuté au paragraphe 2.1.2.

2.1.2. Copolymérisation du macromonomère avec l'acrylamide

Cette copolymérisation est réalisée dans l'eau à température ambiante. L'amorceur utilisé est le couple rédox persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ / métabisulfite de sodium $Na_2S_2O_5$. Le rapport $[Na_2S_2O_5]_0/[AM]_0$ contrôle la longueur des chaînes de copolymère. Des expériences antérieures[23] ont montré que ce rapport devait être

fixé à $4{,}2.10^{-4}$ pour obtenir des chaînes de copolymère de masse molaire moyenne en nombre voisine de 5.10^5 g.mol^{-1}.

Mode opératoire

Nom échantillons	Macromonomère utilisé	Greffon correspondant	Condition de synthèse des Macromonomères	
PAM-*g*-NIPAM a	Macro-NIPAM-a	PNIPAM-a	EDC – pH 7,5	eau
PAM-*g*-NIPAM b	Macro-NIPAM-b	PNIPAM-e	DCCI	NMP

Tableau 8 : Conditions de réaction utilisées pour l'obtention des polymères PAM-*g*-PNIPAM.

3 g de macromonomère PNIPAM et 3 g d'acrylamide sont mélangés dans 75 mL d'eau. 3,4 mg de $Na_2S_2O_5$ (soit 0,042 % molaire par rapport à l'AM) sont ajoutés. Le mélange est ensuite agité et désoxygéné sous azote pendant 45 minutes. En parallèle, un ballon contenant 13,9 mg de $(NH_4)_2S_2O_8$ (soit 0,14 % molaire par rapport l'AM) dans 3 mL d'eau est désoxygéné et le mélange est ensuite introduit au milieu réactionnel par canulation. Le mélange est maintenu sous agitation et sous atmosphère d'azote durant 4 heures. Le rendement massique de la réaction est d'environ 55 %.

Avant introduction de $(NH_4)_2S_2O_8$ et toutes les heures, des prélèvements de 1 mL sont effectués et analysés en SEC aqueuse pour suivre l'évolution de l'incorporation du macromonomère.

Caractérisation des copolymères greffés

Les copolymères ont été analysés par spectroscopies RMN ^{1}H et RMN ^{13}C (annexe IV) pour déterminer la fraction de PNIPAM incorporée. L'analyse par RMN ^{1}H s'effectue à partir des intégrations des pics relatifs au proton du groupe isopropyle du PNIPAM (C**H**$(CH_3)_2$, 4,0 ppm, *1H*) et des groupes méthyne (-CH_2-C**H**-, 2,3 ppm, *1H*) et méthylène ((-C**H$_2$**-CH-, 1,8 ppm, *2H*) du squelette et du macromonomère. La détermination par RMN ^{13}C s'effectue à partir des intégrations des pics relatifs aux deux types de groupements amide ((**C**O acrylamide, 182 ppm, *1C*) et (**C**O PNIPAM, 178 ppm, *1C*)).

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant.

Echantillons	$\tau_{g\ théo}$	$\tau_{g\ exp}^{a}$	$\tau_{g\ exp}^{b}$	M_n	I_p	N_g
PAM-*g*-NIPAM-a	50	33	-	3 600 000	1,9	44
PAM-*g*-NIPAM-b	50	43	43	1 100 000	2,1	28

Tableau 9 : Caractérisation des copolymères greffés neutres synthétisés. $\boldsymbol{\tau_{g\ théo}}$ est le taux de greffage théorique exprimé en pourcentage massique, soit la fraction massique de greffons incorporés dans le copolymère. $\boldsymbol{\tau_{g\ exp}^{a}}$ et $\boldsymbol{\tau_{g\ exp}^{b}}$ sont les taux de greffage expérimentaux exprimés en pourcentage massique, déterminé respectivement par RMN ^{1}H et RMN ^{13}C. $\boldsymbol{N_g}$ est le nombre moyen de greffons par chaîne de copolymère.

Les taux de greffage des peignes ont été déterminés par deux méthodes (RMN ^{1}H et ^{13}C) afin de vérifier la fiabilité des mesures. Ceux obtenus dans la NMP sont meilleurs que ceux obtenus dans l'eau : il semble donc que les macromonomères synthétisés dans l'eau avec l'EDC soient moins bien fonctionnalisés que ceux réalisés dans la NMP en présence de DCCI. Il est difficile de préjuger à partir des rendements de synthèse sur la fonctionnalité moyenne réelle des précurseurs. Néanmoins, si l'on se base sur la synthèse du PAM-*g*-PNIPAM-b, on peut en déduire qu'au moins 86 % des télomères sont fonctionnalisés. La fonctionnalisation importante mais incomplète des télomères pourrait justifier en partie les écarts de masses molaires obtenues entre SEC et RMN ou dosage. Le nombre de greffons liés au squelette (N_g) est dans les deux cas satisfaisant et est suffisant pour générer par la suite des propriétés associatives intéressantes.

Les rapports de réactivité conditionnent la microstructure du copolymère obtenu mais aussi le taux de greffage final du macromonomère. En effet, si le macromonomère polymérise difficilement, son incorporation sera incomplète, même une fois l'acrylamide épuisé. Bien que les greffons soient beaucoup plus volumineux, ils ne sont pas systématiquement moins réactifs. Ainsi, il a été montré que lorsque le greffon est une chaîne POE, l'acrylamide est incorporé plus rapidement[25]. Mais si la chaîne latérale est une chaîne courte alkyle sulfonée, les rapports de réactivité sont inversés[26]. D'après la littérature, l'acrylamide polymérise

dans l'eau plus rapidement que le NIPAM[27] (r_{NIPAM} = 0,5 et r_{AM} = 1,0). Nous avons effectué plusieurs suivis de la réaction par SEC. Un exemple est ainsi donné en annexe III. Il est difficile de déterminer les rapports de réactivité à partir de ces courbes, les pics relatifs au macromomère et au peigne formé étant trop proches. Nous pouvons raisonnablement conclure que l'acrylamide polymérise plus rapidement mais que les greffons s'incorporent plutôt régulièrement dans le squelette.

2.2. Polymères en peigne ionisables

2.2.1. Synthèse des macromonomères

Le protocole utilisé est identique. Des tests ont été effectués dans la NMP avec le DCCI et dans l'eau avec l'EDC à pH 7,5.
Il convient de noter que les macromonomères P(NIPAM-AA) ont été dialysés en présence de NaCl à 1 M pour éliminer l'urée résiduelle (chargée positivement) pouvant interagir avec les groupements carboxylates.

2.2.2. Copolymérisation des macromonomères avec l'acrylamide

Le mode opératoire utilisé est le même que précédemment.

- Polymère en peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10

Les conditions de synthèse utilisées pour obtenir PAM-*g*-PNIPAM-A10 sont résumées dans le tableau 10 et les caractéristiques des copolymères obtenus sont regroupées dans le Tableau 11.
Les résultats obtenus sont reproductibles. Dans les mêmes conditions de synthèse, les masses des copolymères et le nombre de greffons sont semblables aux polymères en peigne à chaînes latérales PNIPAM. De plus, le suivi de la copolymérisation par SEC montre une incorporation des greffons similaire à l'étude

précédente. Nous pouvons donc conclure que les peignes PAM-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM-A10 ont des structures voisines.

Différents tests de copolymérisation ont été effectués sur des macromonomères P(NIPAM-AA) fonctionnalisés dans l'eau avec l'EDC. Les quantités de greffons incorporés dans le squelette sont à chaque fois nulles ou très faibles, ce qui confirme une fonctionnalisation moins efficace des greffons dans l'eau avec l'EDC.

Nom échantillons	Macromonomère utilisé	Greffon correspondant	Condition de synthèse du macromonomère
PAM-*g*-PNIPAM-A10-a	Macro-NIPAM-Aa	PNIPAM-A10-a	NMP - DCCI
PAM-*g*-PNIPAM-A10-b	Macro-NIPAM-Aa	PNIPAM-A10-a	NMP - DCCI
PAM-*g*-PNIPAM-A10c	Macro-NIPAM-Ab	PNIPAM-A10-c	NMP - DCCI

Tableau 10 : Conditions de réaction utilisées pour l'obtention des polymères PAM-*g*-PNIPAM-A10.

Echantillons	$\tau_{g\ théo}$	$\tau^{a}_{g\ exp}$	M_n	I_p	N_g
PAM-*g*-PNIPAM-A10-a	50	33	770 000	2,5	15
PAM-*g*-PNIPAM-A10-b	50	39	800 000	2,6	19
PAM-*g*-PNIPAM-A10-c	50	34	470 000	1,9	13

Tableau 11 : Caractérisation des copolymères greffés PAM-*g*-PNIPAM-A10 synthétisés. $\boldsymbol{\tau_{g\ théo}}$ est le taux de greffage théorique exprimé en pourcentage massique, soit la fraction massique de greffons incorporés dans le copolymère. $\boldsymbol{\tau^{a}_{g\ exp}}$ est le taux de greffage expérimental exprimé en pourcentage massique, déterminé par RMN ^{1}H. $\boldsymbol{N_g}$ est le nombre moyen de greffons par chaîne de copolymère.

- Polymère en peigne PAM-*g*-PNIPAM-M10

De nombreux essais ont été effectués pour obtenir le peigne PAM-*g*-PNIPAM-M10. Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le Tableau 12. Nous

avons aussi modifié les conditions d'obtention des macromonomères telles que le pH de synthèse de copolymérisation avec l'acrylamide. Les quantités de greffons introduites ont été estimées par suivi de la copolymérisation par SEC.

	Condition de synthèse du macromonomère		Observations
1	NMP	pH 3	obtention d'un gel insoluble
2	NMP	pH 5	obtention d'un gel insoluble
3	Eau - EDC	pH 3	- de 30% de greffons incorporés
4	Eau - EDC	pH 5	pas de greffons incorporés
5	Eau - EDC - NHS	pH 3	- de 20% de greffons incorporés

Tableau 12 : Conditions expérimentales testées pour l'obtention du PAM-*g*-PNIPAM-M10.

Les conditions expérimentales utilisées pour le PAM-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM-A10 ne conviennent pas aux greffons comportant des unités MADAP : les mocromonomères obtenus dans la NMP (1 et 2) conduisent à des gels insolubles lors de la copolymérisation avec l'acrylamide. Ces gels sont caractéristiques de réseaux réticulés : des réactions de transfert pourraient intervenir entre le MADAP et le DMF formant des macromonomères polyfonctionnalisés. De plus, les macromonomères obtenus dans l'eau ne permettent pas l'incorporation de greffons dans les chaînes de PAM (4) ou en très faibles quantités (3). Afin d'améliorer la fonctionnalisation des greffons dans l'eau, l'utilisation du système EDC/NHS a été testée (5). Il a déjà été montré que l'utilisation de NHS favorise le couplage peptidique avec l'EDC car les groupes d'acide carboxylique activés, sont moins susceptibles d'être hydrolysés[28]. Cependant, lors de la copolymérisation avec l'acrylamide, la quantité de greffons incorporés dans le squelette reste faible. De plus, l'élimination totale du NHS du macromonomère en fin de réaction est délicate.
Nous avons également tenté de remplacer l'acrylamide par du diméthylacrylamide lors de la copolymérisation. Néanmoins, la solubilité des greffons et du diméthylacrylamide (donc du peigne) sont trop proches et ne permettent pas la purification du produit obtenu dans de bonnes conditions. Nous avons donc abandonné cette voie.

Pour conclure, les composés obtenus dans les conditions 3 et 5 ne comportent pas les propriétés associatives recherchées. Par manque de temps, nous n'avons pas pu envisager d'autres stratégies de synthèse pour obtenir un peigne PAM-*g*-PNIPAM-M10 de densité de greffage élevée. Par la suite, nous n'étudierons pas ce polymère.

3. CONCLUSION

Nous avons décrit la préparation en solution aqueuse d'oligomères PNIPAM, P(NIPAM-AA) et P(NIPAM-MADAP) par télomérisation. Cette synthèse permet un bon contrôle de la masse molaire ainsi que de la proportion d'unités ionisables incorporés dans le cas des copolymères (jusqu' à 50 %). Le pKa des cotélomères a été estimé à 5,1 pour PNIPAM-A10 et 8,9 pour PNIPAM-M10.

Les propriétés en solution de tous les polymères obtenus ont été étudiées en fonction du pH et de la température. Nous avons montré l'impact important de l'introduction de motifs ionisables et du pH sur la séparation de phase des télomères. Ainsi l'introduction de monomères hydrophiles dans les chaînes de PNIPAM influence l'association des télomères. Le MADAP déplace la balance « hydrophile-hydrophobe » du PNIPAM et tend à favoriser les interactions polymère-solvant. L'AA favorise à la fois les interactions polymère-solvant (motifs hydrophiles introduits) et les interactions polymère-polymère (liaisons hydrogène entre NIPAM et AA). La variation du pH change radicalement l'association : à pH 7, lorsque tous les groupes acide carboxylique ou amine sont chargés, les chaînes de PNIPAM-A10 ou PNIPAM-M10 ne présentent plus de séparation de phase. L'originalité est que leur mélange à pH 7 affiche clairement un comportement de type LCST favorisé par la formation d'un complexe électrostatique.

Les copolymères en peigne PAM-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM-A10 ont ensuite été obtenu avec succès par « grafting through ». La synthèse de PAM-*g*-PNIPAM-M10 s'est avérée plus complexe et n'a pu être menée à terme.

Nous avons donc à notre disposition différents greffons PNIPAM, P(NIPAM-AA) et P(NIPAM-MADAP) et deux types de polymères greffés, comportant des chaînes latérales neutres ou ionisables. Dans la suite de ce travail, nous utilisons les interactions spécifiques stimulables de ces greffons comme moteur moléculaires de processus associatifs. Nous étudierons tout d'abord l'association de greffons et de peignes en solution (Chapitre 4) puis aux interfaces avec des brosses de polymère (Chapitre 5). La synthèse des brosses est présentée dans le chapitre suivant.

Références

(1) Obrien, J. L.; Gornick, F. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 4757-4763.

(2) Gregg, R. A.; Alderman, D. M.; Mayo, F. R. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 3740-3743.

(3) Boyer, C.; Loubat, C.; Robin, J. J.; Boutevin, B. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5146-5160.

(4) Ikada, Y.; Iwata, H.; Nagaoka, S. *Macromolecules* **1977**, *10*, 1364-1371.

(5) Costioli, M. D.; Berdat, D.; Freitag, R.; Andre, X.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3630-3637.

(6) Kaneko, Y.; Sakai, K.; Kikuchi, A.; Yoshida, R.; Sakurai, Y.; Okano, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7717-7723.

(7) Takei, Y. G.; Aoki, T.; Sanui, K.; Ogata, N.; Sakurai, Y.; Okano, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6163-6166.

(8) Fischer, F.; Tabib, R.; Freitag, R. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 403-408.

(9) Durand, A.; Hourdet, D. *Polymer* **1999**, *40*, 4941-4951.

(10) Durand, A.; Hourdet, D. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 858–868.

(11) Durand, A. *Etude de copolymérisations hydrosolubles thermoassociatifs à base de poly(N-isopropylacrylamide) : synthèse, propriétés rhéologiques et caractéristiques des agrégats hydrophobes formés*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998.

(12) Schilli, C.; Lanzendörfer, M. G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6819-6827.

(13) Robb, S. A.; Lee, B. H.; McLemore, R.; Vernon, B. L. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2294-2300.

(14) Danehy, J. P.; Parameswaran, K. N. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1968**, *13*, 386-389.

(15) Needles, H. L.; Whitfield, R. E. *Journal of Organic Chemistry* **1964**, *29*, 3632-3634.

(16) Vasilieva, Y. A.; Thomas, D. B.; Scales, C. W.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2728-2737.

(17) Schmidt, S.; Hellweg, T.; von Klitzing, R. *Langmuir* **2008**, *24*, 12595-12602.

(18) Kawasaki, H.; Sasaki, S.; Maeda, H. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5089-5093.

(19) Schild, H. G.; Tirrell, D. A. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 4352-4356.

(20) Petit, L.; Bouteiller, L.; Brulet, A.; Lafuma, F.; Hourdet, D. *Langmuir* **2007**, *23*, 147-158.

(21) Podhajecka, K. *Associating water-soluble copolymers : the role of hydrophobic side-chains on the self-assembling properties of grafted macromolecules*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI et Charles University, Prague, 2005.

(22) Barbier, V. *Développement, étude et applications de nouvelles matrices "intelligentes" pour l'analyse automatisée d'ADN par électrophorèse : séquençage, cartographie et diagnostic.*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2002.

(23) Petit, L. *Associations hybrides en milieu aqueux entre copolymères greffés et nanoparticules de silice : synthèse, structure et propriétés rhéologiques - Application aux formulations thermostimulables*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2006.

(24) Nakajima, N.; Ikada, Y. *Bioconjugate Chemistry* **1995**, *6*, 123-130.

(25) Xiao, H. N.; Pelton, R.; Hamielec, A. *Polymer* **1996**, *37*, 1201-1209.

(26) McCormick, C. L.; Park, L. S. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **1981**, *22*, 137-138.

(27) Chiklis, C. K.; Grasshoff, J. M. *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **1970**, *8*, 1617-1626.

(28) Olde Damink, L. H. H.; Dijkstra, P. J.; Van Luyn, M. J. A.; Van Wachem, P. B.; Nieuwenhuis, P.; Feijen, J. *Biomaterials* **1996**, *17*, 765-773.

Chapitre 3 : Synthèse des brosses de polymère

Une brosse de polymère est formée de chaînes attachées par une de leurs extrémités à une interface (Figure 1). La distance entre deux sites de greffage est suffisamment faible pour que les chaînes de polymère s'étirent loin de l'interface.

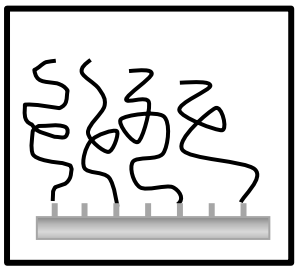


Figure 1 : Représentation schématique des brosses de polymère.

La liaison entre la surface et les chaînes peut être de nature physique (adsorption) ou de nature chimique. Les brosses greffées chimiquement par liaison covalente sont les systèmes les plus difficiles à préparer. Ces brosses peuvent être obtenues par « grafting onto » ou par « grafting from » (Figure 2). Le « grafting onto » utilise des macromolécules fonctionnalisées en bout de chaîne afin de former des liaisons covalentes avec les sites réactifs de la surface. Par « grafting from », la polymérisation est amorcée directement à la surface à partir d'une monocouche auto-assemblée d'amorceur de polymérisation préalablement attaché à la surface.

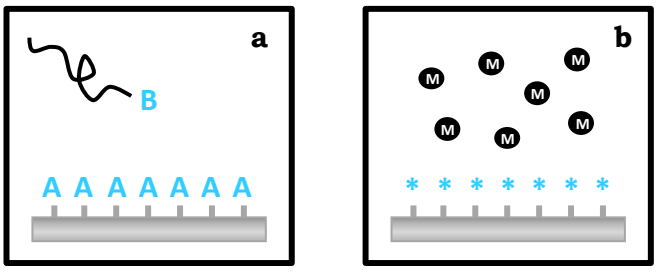


Figure 2 : Les différentes méthodes de synthèse de copolymères greffés : « grafting onto » (**a**) et « grafting from » (**b**).

1. CHOIX DES SUBSTRATS

Nous avons choisi d'utiliser des substrats de silicium qui permettent une très grande variété de modifications chimiques à leur surface. Ils possèdent en effet une fine couche d'oxyde natif d'une quinzaine d'angströms, de rugosité atomique et présentant des sites silanols capables de réagir avec des fonctions adaptées pour former des liaisons covalentes. Le silicium est de plus un matériau réfléchissant possèdant un bon contraste avec les milieux organiques ; c'est donc un matériau de choix pour les techniques de réflectivité, telles que l'ellipsométrie et la réflectivité de neutrons. Peu absorbant aux neutrons, il permet aussi l'étude de l'interface silicium-liquide. Transparent sur une large gamme spectrale infrarouge (1500 à 4000 cm^{-1}), il permet le contrôle de la chimie de surface par spectroscopie infrarouge en multi-réflexions atténuées (IR-ATR). Un autre avantage du silicium est sa maniabilité et la possibilité de trouver des wafers de géométrie variables, pour des coûts raisonnables.

Différents types de géométrie de silicium ont été utilisés en fonction des techniques de surface :

- l'ellipsométrie in *situ* : des wafers de silicium sous forme de galette (1 cm x 1 cm),
- la spectroscopie infrarouge sur surface (IR-ATR) : des lames de silicium de forme trapézoïdale et de dimensions 70 x 10 x 1,5 mm^3, avec un angle de biseau de 45° ; la forme de trapèze permet la pénétration et les réflexions internes du rayonnement infrarouge,
- la réflectivité de neutrons : des cristaux de silicium (parallélépipèdes de dimensions 100 x 50 x 10 mm^3). Des cristaux de grandes tailles sont nécessaires en raison de la surface importante balayée en incidence rasante. L'épaisseur importante permet de faciliter le réglage du faisceau pour une étude à l'interface silicium-liquide.

Avant de procéder à des modifications de surface, il est nécessaire d'activer les sites silanols de la fine couche d'oxyde en surface. Les surfaces sont alors nettoyées à l'aide d'un mélange piranha (70 % d'acide sulfurique et 30 % de péroxyde d'hydrogène) porté à 150 °C jusqu'à arrêt de l'ébullition. Cette solution oxydante

détruit les composants organiques présents à la surface. Les surfaces sont ensuite rincées dans deux bains successifs d'eau pure, mises une minute aux ultra-sons puis séchées sous flux d'azote. L'efficacité de ce procédé est contrôlée en mesurant l'épaisseur de la couche de silice à l'ellipsomètre. Cette dernière doit être inférieure à 20 Å et présenter une rugosité faible (± 1 Å). Dans le cas contraire, l'opération doit être renouvelée.

2. SYNTHESE PAR GRAFTING ONTO

2.1. Principe

Cette technique consiste à greffer sur le substrat des chaînes de polymère préalablement synthétisées et fonctionnalisées à une extrémité. Plusieurs méthodes ont été utilisées dans la littérature.

Des chaînes de polystyrène possédant des terminaisons chlorosilane ont été greffées sur des substrats de silicium par réaction entre le chlorosilane et les fonctions hydroxyles de la surface[1-3].

Minko et al[4] ont une approche différente : ils utilisent la technique de « grafting onto » introduite par Luzinov[5]. La première étape consiste à greffer une monocouche auto-assemblée de triméthoxysilane de glycidoxypropyle (GPS) sur un substrat de silicium. Ce greffage est réalisé par condensation des fonctions alkoxysilane du GPS et des fonctions hydroxyles de la surface. Des chaînes de polymère fonctionnalisées sont ensuite déposées par spin-coating sur la surface modifiée. La brosse est obtenue par recuit : une température de réaction supérieure à la température de transition vitreuse du polymère permet la diffusion des chaînes contenues dans le fondu de polymère vers la surface. Cette méthode présente l'avantage d'avoir des films de polymère avec des concentrations importantes tout en utilisant des quantités très faibles de macromolécules.

Plusieurs paramètres permettent de faire varier la densité de greffage :

- le temps de réaction : plus le temps de réaction est long, plus les chaînes peuvent diffuser vers les sites réactionnels de surface,
- le mélange de chaînes actives (fonctionnalisées) et de chaînes passives dans le film réservoir.

Cette technique simple permet l'obtention de brosses de polymère mais connaît quelques limitations. Elle ne peut être appliquée directement à tous les polymères : ceux comportant des groupements amines, acides ou hydroxyles[6] doivent être protégés. Ainsi, cette technique permet souvent la formation de brosses de polymère neutre. Pour les brosses de polyélectrolyte, une étape supplémentaire de conversion des chaînes neutres en chaînes chargées est nécessaire.

Au début de la réaction, lorsque la surface est plus ou moins inoccupée, les chaînes libres peuvent facilement diffuser vers la surface et réagir avec la fonction complémentaire ancrée à la surface. Une fois la surface couverte de chaînes greffées, la diffusion d'autres chaînes libres vers les fonctions réactives est très lente. Cette barrière de diffusion gêne l'attachement de nouvelles chaînes et limite l'épaisseur du film à quelques nanomètres au maximum. Les couches de polymère obtenues par « grafting onto » n'ont donc pas des densités de greffage très élevées.



Figure 3 : Greffage de chaînes de polymère par « grafting onto ». Cette représentation schématique fait apparaître la diffusion des chaînes vers la surface lorsque des chaînes de polymères sont déjà accrochées.

Nous adaptons ici la méthode utilisée par Minko et al. La synthèse est effectuée en deux étapes, schématiquement représentées sur la Figure 4 :

- la formation d'une monocouche auto-assemblée de triméthoxysilane de glycidoxypropyle (GPS),
- le greffage de chaînes de polymère fonctionnalisées par réaction sur la fonction époxyde.

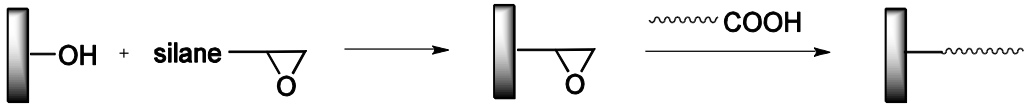


Figure 4 : Représentation schématique de la procédure utilisée pour la synthèse de brosses par « grafting onto ».

2.2. Silanisation

Le substrat de silicium présente à sa surface des fonctions réactives spécifiques. Les fonctions de surface sont des sites silanols présents naturellement sur les wafers de silicium qui permettent la formation d'une monocouche auto-assemblée de petites molécules. Ces molécules présentent à la fois une fonction susceptible de réagir avec les fonctions silanols du substrat et les caractéristiques souhaitées pour l'utilisation de la surface.

L'utilisation de silanes monofonctionnels permet généralement d'obtenir une monocouche auto-assemblée bien définie. Les silanes trifonctionnels peuvent à la fois réticuler entre eux et réagir avec la surface. Les monocouches obtenues sont alors plus résistantes[7,8]. Pour notre étude, nous avons choisi un triméthoxysilane : le GPS (Figure 5).

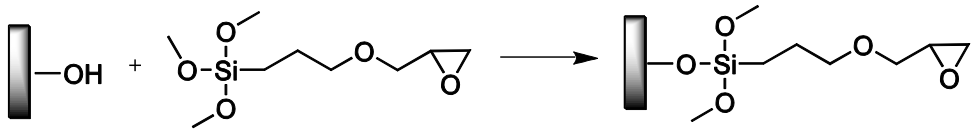


Figure 5 : Silanisation de la surface.

Mode opératoire

Les surfaces propres sont placées dans un réacteur et sont dégazées 5 à 10 min sous flux d'azote. La solution de GPS (2 %) dans du toluène sec est transférée par canulation dans le réacteur de manière à immerger les substrats. La réaction s'effectue sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 5 h. En fin de réaction, les échantillons sont rincés dans deux bains de toluène, passés 30

secondes aux ultra sons (afin d'éliminer toute molécule n'ayant pas réagi avec la surface) et séchés sous flux d'azote.

La quantité de silane déposée en surface est caractérisée par ellipsométrie. Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de 9 Å ± 2 Å. Si l'on suppose que l'on obtient une monocouche auto-assemblée dense, on peut évaluer son épaisseur en assimilant toutes les liaisons à des liaisons carbone-carbone, ce qui fait huit liaisons :

$$e_{th} = 8 \times 1{,}5 \times \sin\left(\frac{110}{2}\right) \approx 10\,\text{Å}.$$

Globalement, les épaisseurs obtenues sont du même ordre de grandeur.

2.3. Brosses de PNIPAM

Une fois la monocouche auto-assemblée d'époxyde formée, on procède au greffage des chaînes de PNIPAM. Pour cela, il faut faire réagir les fonctions acides terminales du PNIPAM (Figure 6). Nous utilisons la méthode de spin-coating/recuit thermique.

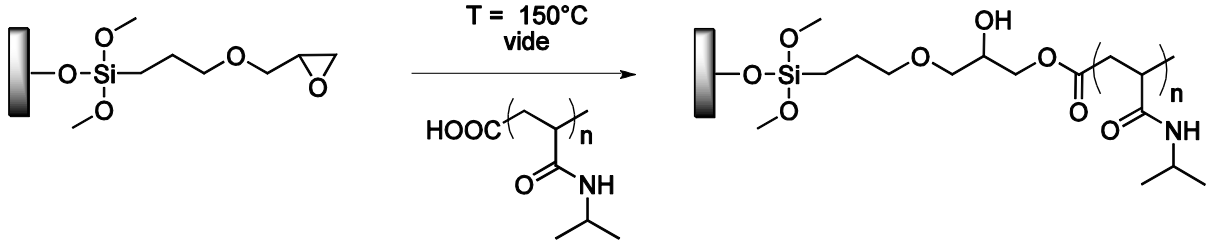


Figure 6 : Greffage des chaînes PNIPAM.

Mode opératoire

Le PNIPAM-COOH est dissout à 1 % en masse dans le tétrahydrofurane (THF). Un film d'environ 700 nm est obtenu par spin-coating à une vitesse de 2000 tours/minute pendant 30 secondes. Les échantillons sont ensuite placés à l'étuve à 150°C sous vide pendant un temps défini. A leur sortie, ils sont placés successivement dans deux bains de THF et le dernier est placé aux ultrasons quelques secondes afin d'éliminer les chaînes qui n'ont pas réagi avec la surface.

Notre objectif est l'obtention de brosses de densités de greffage variables.

Le Tableau 1 récapitule les conditions de greffages utilisées. L'épaisseur de la couche de polymère greffée, γ (Å), est mesurée par ellipsométrie.
Dans les paragraphes suivants, les brosses de polymère seront notées de la façon suivante : PNIPAM121-A. La valeur suivant le nom du polymère représente la masse molaire (en kg.mol^{-1}) du polymère préformé utilisé.

Echantillons	M_n (g.mol^{-1})	% actives[a]	Temps (h)	γ (Å)
PNIPAM121-A	121 000	10	1	21
PNIPAM121-B	121 000	10	24	43
PNIPAM121-C	121 000	100	24	68
PNIPAM121-D	121 000	100	144	115
PNIPAM70-A	70 000	10	1	19
PNIPAM70-B	70 000	10	24	50
PNIPAM70-C	70 000	100	24	72
PNIPAM70-D	70 000	100	72	88
PNIPAM70-E	70 000	100	144	97
PNIPAM12-A	11 900	100	144	47

Tableau 1 : Caractéristiques des brosses de PNIPAM obtenues par « grafting onto ». [a] : indique la proportion de chaînes actives dans la solution de polymère et donc dans le film réservoir.

La densité de greffage (σ) et la distance entre deux sites de greffage (D) peuvent être estimées à partir de l'épaisseur de la couche greffée en supposant que cette couche ne contient que des chaînes de polymère.

$$\sigma = \frac{\gamma \times \rho \times N_A}{M_n} \qquad D = \frac{1}{\sigma^{1/2}}$$

σ densité de greffage en nombre de chaînes par unité de surface (Å^{-2});
ρ masse volumique (g.cm^{-3}) ; ρ_{PNIPAM} = 1,386 g.cm^{-3}
M_n masse molaire moyenne déterminée par SEC (g.mol^{-1});
N_A nombre d'Avogadro (mol^{-1}) ;
D distance entre deux sites de greffage (Å) ;

Soit :

$$\sigma\ (\text{Å}^{-2}) = \frac{\gamma\ (\text{Å}) \times \rho(g.cm^{-3}) \times 0{,}602}{M_n(g.mol^{-1})}$$

Les caractéristiques des différentes brosses de PNIPAM obtenues sont reportées dans le Tableau 2.

Echantillons	M_n (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	D (Å)
PNIPAM121-A	121 000	21	1,45.10^{-4}	83
PNIPAM121-B	121 000	43	2,97.10^{-4}	58
PNIPAM121-C	121 000	68	4,69.10^{-4}	46
PNIPAM121-D	121 000	115	7,93.10^{-4}	36
PNIPAM70-A	70 000	19	2,27.10^{-4}	66
PNIPAM70-B	70 000	50	5,96.10^{-4}	41
PNIPAM70-C	70 000	72	8,58.10^{-4}	34
PNIPAM70-D	70 000	88	10,5.10^{-4}	31
PNIPAM70-E	70 000	97	11,6.10^{-4}	29
PNIPAM12-A	11 900	47	30,0.10^{-4}	17

Tableau 2 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères de PNIPAM.

Cette méthode de greffage a donc été mise au point avec succès avec le PNIPAM. Comme le montre la Tableau 2, nous avons synthétisé des brosses de densités de greffage variables. Les résultats sont reproductibles. La résistance des brosses a été testée : aucun dégreffage n'a été observé lorsque les chaînes ont séjourné dans l'eau, même pendant 5 jours.

La distance entre deux sites de greffage peut être comparée avec le rayon de giration (R_G) :

$$R_G = \frac{aN^{1/2}}{\sqrt{6}}$$

N	Degré de polymérisation ;
a	Taille d'un motif monomère / Å.

La valeur de a est estimée en considérant le volume occupé par une chaîne :

$$Na^3 = \gamma D^2$$

Elle est égale à 5,1 Å pour le PNIPAM.

M_n (g.mol^{-1})	N	R_G (Å)
121 000	1 070	69
70 000	620	52
11 900	105	21

Tableau 3 : Calcul des rayons de giration.

D'après les Tableaux 2 et 3, nous en déduisons que tous les échantillons sont en régime « brosse » (R_G > D) sauf PNIPAM121-A et PNIPAM70-A.

2.4. Brosses de PAA

Les brosses de PAA sont obtenues en deux étapes (cf Figure 7) :

- la formation d'une brosse de poly(acrylate de tertiobutyle) (P^{t}BuA) : les fonctions acides, susceptibles de réagir avec les époxydes, ne peuvent être utilisées directement et sont protégées par un groupement tertiobutyle.
- la conversion des chaînes de P^{t}BuA en PAA. Cette dernière étape peut s'effectuer par hydrolyse ou pyrolyse.

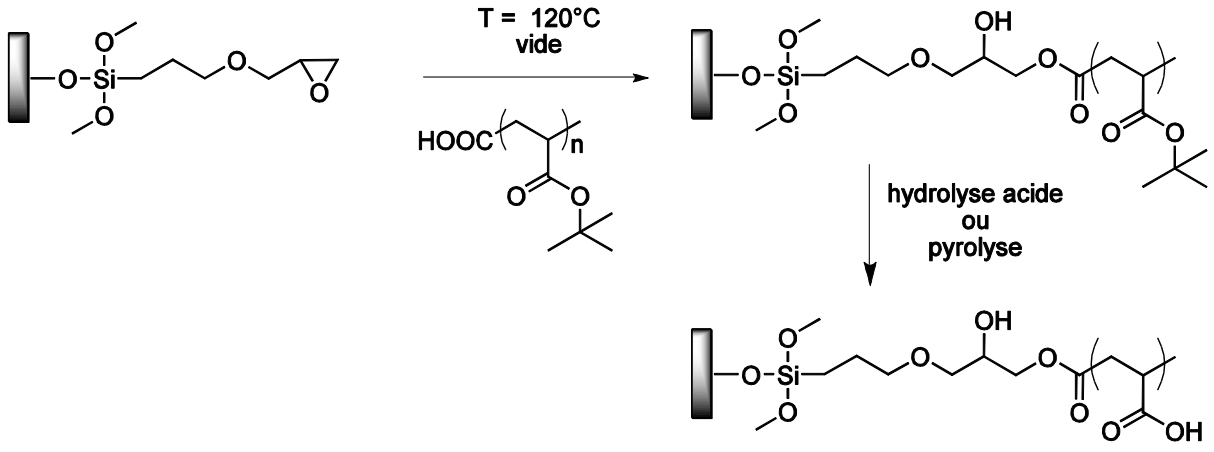


Figure 7 : Greffage des chaînes P^{t}BuA puis conversion en brosse de PAA.

2.4.1. Brosses de PtBuA

Mode opératoire

Le protocole est exactement le même que pour le PNIPAM (cf 2.3). La température de transition vitreuse du PtBuA (43°C) étant plus faible que celle du PNIPAM, la température de réaction est abaissée à 120°C. Il faut cependant garder une température suffisante pour que la réaction d'estérification s'effectue. Comme les chaînes de PtBuA se dégradent à partir de 150°C[9], la température de 120°C est donc un bon compromis.

Les Tableaux 4 et 5 récapitulent les conditions de greffage effectuées et les caractéristiques des brosses.

Dans les paragraphes suivants, les brosses de polymère seront notées de la façon suivante : PtBuA42-A. La valeur suivant le nom du polymère représente la masse molaire (en kg.mol^{-1}) du polymère préformé utilisé.

Echantillons	M_n (g.mol^{-1})	% actives[a]	Temps (h)	γ(Å)
PtBuA42-A	42 000	10	1	40
PtBuA42-B	42 000	100	1	83
PtBuA42-C	42 000	100	24	93
PtBuA6-A	6 500	100	1	43

Tableau 4 : Caractéristiques des brosses de PtBuA obtenues par « grafting onto ». [a] : indique la proportion de chaînes actives dans la solution de polymère.

Echantillons	M_n (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	D (Å)
PtBuA42-A	42 000	40	6,02.10^{-4}	40
PtBuA42-B	42 000	83	12,5.10^{-4}	28
PtBuA42-C	42 000	93	14,0.10^{-4}	26
PtBuA6-A	6 500	43	41,8.10^{-4}	15

Tableau 5 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères de PtBuA (avec ρ_{PtBuA} = 1,05 g.cm^{-3}).

Des brosses de différentes densités de greffage ont ainsi pu être obtenues. En estimant la taille d'un motif monomère à 5,9 Å, il est possible de calculer les rayons de giration des chaînes de P^{t}BuA (Tableau 6) et de vérifier que dans tous les cas, les échantillons synthétisés sont en régime « brosse » (D < R_G).

M_n (g.mol^{-1})	N	R_G (Å)
42 000	328	43
6 500	50	17

Tableau 6 : Calcul des rayons de giration.

2.4.2. Hydrolyse du P^{t}BuA

La conversion de la brosse de P^{t}BuA en brosse de PAA est effectuée par hydrolyse. C'est une étape classique dans la synthèse du PAA en volume[10-13]. En surface, cette réaction est plus délicate. Nous avons choisi d'effectuer cette réaction en milieu acide car la silice se dégrade en milieu basique (pH > 10).

Outre l'hydrolyse, d'autres réactions chimiques sont en compétition.
D'une part, les liaisons Si-O-Si peuvent être fragilisées en milieu acide : l'hydrolyse peut donc s'accompagner d'un dégreffage des chaînes de polymère. Un suivi de l'hydrolyse de chaînes de poly(méthacrylate de tertiobutyle) en acide poly(méthacrylique) a été effectuée par spectroscopie infrarouge de surface (analyse par ATR) au laboratoire. L'étude a montré que l'utilisation de l'acide faible trifluoroacétique est préférable à l'utilisation de l'acide chlorhydrique, car elle permet l'obtention d'une hydrolyse complète avec un dégreffage minimum. Par ailleurs, il a été montré que pour une densité de greffage de 2,3.10^{-3}Å^{-2}, l'hydrolyse effectuée à 60°C dans une solution d'acide trifluoroacétique à 1,3 mol.L^{-1} était totale en 130 heures, et le taux de dégreffage obtenu était estimé à 60 %[14].
D'autre part, des époxydes sont toujours présents en surface et l'hydrolyse conduit à la synthèse de fonctions acides carboxyliques : une réaction des motifs d'acide acrylique avec la monocouche auto-assemblée peut aussi être envisagée. Cette

réaction entraînerait la formation de boucles et nous n'obtiendrions pas une vraie brosse de polymère. Cependant, la réaction de l'acide avec la fonction époxyde est plus favorable que celle des fonctions époxydes avec les motifs acide acrylique formés. Nous pouvons donc considérer que la présence en grande quantité d'acide trifluoroacétique dans la solution passive la surface.

Nous avons procédé à la réaction d'hydrolyse *in situ* en s'inspirant de la méthode développée au laboratoire[14].

Mode opératoire

Les échantillons sont placés dans un réacteur et immergés dans une solution d'acide trifluoroacétique à 10 % en volume dans l'eau (1,35 mol.L^{-1}). Le réacteur est placé à 60°C sous reflux. Des échantillons sont prélevés régulièrement pour déterminer l'avancement de l'hydrolyse. Ils sont alors rincés successivement dans deux bains d'eau Milli-Q, le dernier étant placé quelques secondes aux ultrasons. Les couches de polymère sont caractérisées par ellipsométrie et par IR-ATR.

Caractérisation par ellipsométrie

Au cours du traitement, nous observons une diminution importante de l'épaisseur de la brosse hydrolysée par rapport à celle de la brosse initiale de P^{t}BuA (Figure 8).

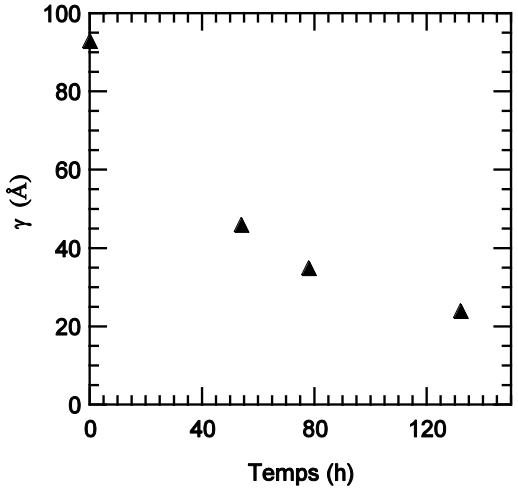


Figure 8 : Evolution de l'épaisseur de la brosse au cours de l'hydrolyse.

Deux causes peuvent être à l'origine de cette diminution :

- le volume moléculaire de l'acide acrylique est presque deux fois plus faible que celui du motif tertiobutyle acrylate.

- la réaction d'hydrolyse *in situ* peut être agressive et entraîner un dégreffage des chaînes.

Une mesure de l'épaisseur totale ne permet pas de dissocier ces 2 effets. Nous pouvons cependant estimer le taux de résistance de la brosse à partir de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie. Il faut pour cela évaluer la diminution de l'épaisseur de la brosse de P^{t}BuA lors de la conversion en PAA. Après hydrolyse, réaction qui entraîne la conversion des groupements tertiobutyle, le volume occupé par un motif monomère (ν) est plus faible. Ce dernier est défini par :

$$\nu = \frac{M_0}{\rho \times N_A}$$

M_0	masse molaire d'un motif monomère;
N_A	nombre d'Avogadro
ρ	masse volumique du polymère (g.cm^{-3})

L'épaisseur de la brosse γ est reliée à ν par l'expression $\gamma = \nu \times N \times \sigma$ avec σ la densité de greffage de la brosse et N le degré de polymérisation des chaînes de polymère.

Si l'on considère σ et N constants, on obtient alors :

$$\frac{\gamma_{PAA}}{\gamma_{PtBuA}} = \frac{\nu_{PAA}}{\nu_{PtBuA}}$$

où ν_{PtBuA} et ν_{PAA} sont les volumes occupés par les chaînes avant et après hydrolyse, et γ_{PtBuA} et γ_{PAA} les épaisseurs à sec avant et après hydrolyse.

	M_0 (g.mol^{-1})	ρ (g.cm^3)	ν (cm^3)
P^{t}BuA	128	1,05	2,02.10^{-22}
PAA	72	1,08	1,11.10^{-22}

Tableau 7 : Caractéristiques intrinsèques des homopolymères P^{t}BuA et PAA.

Si la couche conserve la même densité de greffage lors de l'hydrolyse, son épaisseur γ_{PAA} attendue est telle que $\gamma_{PAA} = \frac{\nu_{PAA}}{\nu_{PtBuA}} \times \gamma_{PtBuA}$.

En supposant une conversion totale de la brosse neutre en polyacide, la mesure de l'épaisseur par ellipsométrie γ'_{PAA} permet de déterminer le taux de résistance de la brosse *R(ellip)* :

$$R(ellip) = \frac{\gamma'_{PAA}}{\gamma_{PAA}}$$

Le taux de résistance déterminés par ellipsométrie avec l'hypothèse d'une conversion totale en polyacide est 0,47 (γ_{PAA} = 51 Å et γ'_{PAA} = 24 Å) .

Caractérisation par IR-ATR

L'analyse des spectres infrarouges en ATR permet de quantifier à la fois le taux d'hydrolyse et le taux de dégreffage de la brosse (Figure 9).

La conversion en PAA est confirmée par la disparition de la bande d'absorption à 2977 cm^{-1} caractéristique des groupements CH_3 du tertiobutyle et par l'élargissement du pic à 1710 cm^{-1} (C = 0). La présence d'une bande large (3500 – 2800 cm^{-1}) témoigne du caractère hydrophile de la brosse après hydrolyse.

La diminution de la bande à 2977 cm^{-1} (cf Figure 10) lors de la cinétique prouve que l'hydrolyse de la brosse est progressive. Le pic à 2925 cm^{-1} correspond aux groupes CH_2. Ces deux bandes d'absorption permettent de quantifier la résistance de la brosse et le taux d'hydrolyse de la brosse.

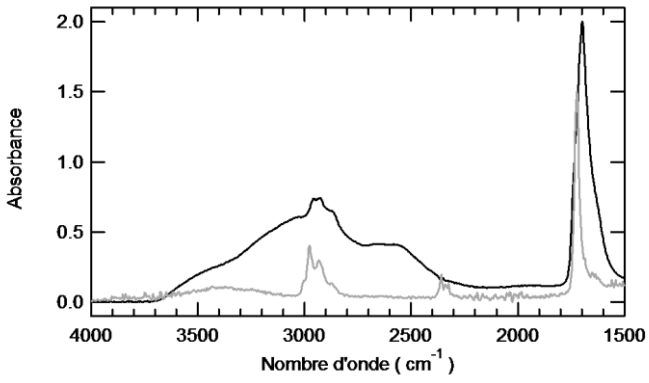


Figure 9 : Spectres IR-ATR des homopolymères P^{t}BuA (noir) et PAA (gris).

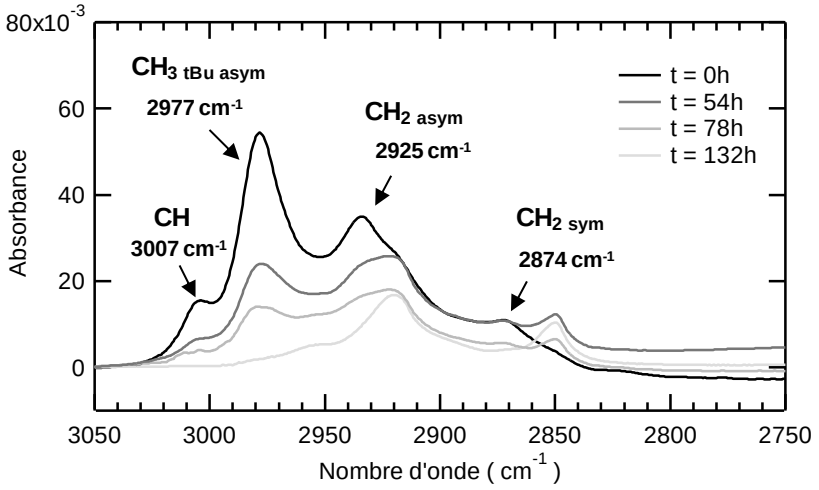


Figure 10 : Spectres IR-ATR de la brosse de P^{t}BuA lors de l'hydrolyse.

Le taux de résistance de la brosse, *R*, est donné par le rapport entre la hauteur des bandes d'absorption correspondant aux liaisons CH_2 du PAA, h'_{ch_2} et celle du P^{t}BuA, h_{CH_2}.

$$R = \frac{h'_{CH_2}}{h_{CH_2}}$$

le taux d'hydrolyse *H* est défini par la relation suivante :

$$H = 1 - \frac{h'_{CH_3}}{h_{CH_3} \times R}$$

où h'_{CH_3} et h_{CH_3} sont les hauteurs des bandes d'absorption des liaisons CH_3 du tertiobutyle sur le spectre du PAA et du P^{t}BuA, respectivement.

La Figure 11 présente le taux d'hydrolyse et le taux de résistance des brosses au cours de l'hydrolyse. L'hydrolyse est totale pour une durée de réaction d'environ 132 heures. Le taux de résistance de la couche est d'environ 45%.

Pour les mesures par ellipsométrie, nous avons considéré une hydrolyse totale. Cette hypothèse a été vérifiée en IR-ATR mais les valeurs *R(ellip)* et *R(IR)* sont différentes (respectivement 0,47 et 0,44). Le taux de résistance de la couche déterminée par ellipsométrie est plus élevé en raison du caractère hydrophile de la couche PAA, alors susceptible de gonfler dans une atmosphère humide. La mesure de l'épaisseur réelle de la brosse est ainsi surestimée. L'écart entre *R(ellip) = 0,47* et *R(IR)* = 0,44 est le plus faible relevé.

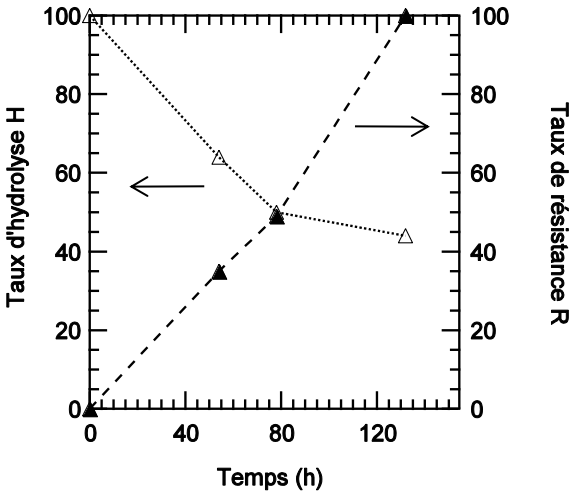


Figure 11 : Evolution du taux d'hydrolyse H et du taux de résistance R de la brosse de P^{t}BuA en fonction du temps d'hydrolyse.

La densité de greffage des échantillons de PAA peut être calculée une fois le taux de résistance de la brosse déterminé. En effet, $\sigma_{PAA} = R(IR) \times \sigma_{PtBuA}$ avec σ_{PAA} et σ_{PtBuA} les densités de greffage avant et après hydrolyse. Nous avons choisi d'utiliser le taux de résistance déterminé par spectroscopie infrarouge, de plus grande fiabilité. Pour une densité de greffage σ_{PtBuA} égale à 1,4.10^{-3} Å^{-2}, la densité de greffage σ_{PAA} vaut 6,1.10^{-4} Å^{-2}.

Cette étude a permis de définir un protocole d'hydrolyse pour obtenir des brosses entièrement hydrolysées. Cependant le dégreffage des chaînes est important pendant cette étape. D'autre part, pour des densités de greffage beaucoup plus faibles ce protocole n'est plus adapté : un essai effectué sur P^{t}BuA42-A a montré que toutes les chaînes étaient dégreffées après 132h d'hydrolyse. En effet, les brosses sont moins denses donc les liaisons Si-O-Si sont plus accessible pour l'acide et ont plus de chance d'être rompues.
Pour pallier à cette contrainte, une procédure par pyrolyse a été développée.

2.4.3. Pyrolyse des brosses de P^{t}BuA

La conversion de la brosse de P^{t}BuA en brosse de PAA est effectuée par pyrolyse. Cette méthode a déjà été utilisée sur des brosses de P^{t}BuA dans la littérature[15-17].

Avant d'effectuer la pyrolyse, nous procédons à un greffage de chaînes très courtes de P^{t}BuA sur la brosse déjà formée. Cette étape permet d'éviter la présence d'époxydes résiduels en surface. Ces fonctions sont en effet susceptibles de réagir avec des fonctions acide carboxylique déprotégées et pourraient entraîner la formation de boucles. Les oligomères ont également pour but de former un tapis protecteur des pieds d'ancrage[1].

Mode opératoire

Nous rappelons ici le protocole dans sa totalité.

Le polymère fonctionnalisé P^{t}BuA-COOH (Mn = 42 000 g.mol^{-1}) est dissout à 1% en masse dans le tétrahydrofurane (THF). Un film d'environ 700 nm est obtenu par spin-coating sur les échantillons à une vitesse de 2000 tours/minute pendant 30 secondes. Les échantillons sont ensuite placés à l'étuve à 120°C sous vide pendant 48 h. A leur sortie, ils sont placés successivement dans deux bains de THF et le dernier est placé aux ultrasons quelques secondes afin d'éliminer les chaînes qui n'ont pas réagi avec la surface. Cette étape est répétée avec des oligomères P^{t}BuA (4 200 g.mol^{-1}). L'étape de pyrolyse est effectuée en plaçant les échantillons pendant 2 h à 200 °C sous vide. Les caractéristiques de brosses sont regroupés dans le Tableau 8).

Echantillons	M_n (g.mol^{-1})	T (°C)	Temps (h)	γ(Å)
P^{t}BuA42	42 000	120	48	83
P^{t}BuA42+4,2	4 200	120	48	93
P^{t}BuApyrolysé	-	200	2	40

Tableau 8 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères de P^{t}BuA.

L'augmentation de l'épaisseur entre les deux premières étapes confirme le greffage des chaînes courtes. La diminution importante de l'épaisseur après pyrolyse montre que les groupements tertiobutyle sont éliminés. Ceci est aussi visible en IR-ATR[9].

Des études effectuées au laboratoire ont montré que le profil de brosses de P^{t}BuA bimodales (chaînes longues et oligomères) est similaire au profil d'une brosse monomodale de P^{t}BuA. D'autre part, il a été prouvé que cette méthode ne conduit

pas à une couche de polymère avec des boucles mais bien à des « vraies » brosses de PAA[9]. Ces résultats confirment que les oligomères n'ont qu'un rôle protecteur et n'influent pas sur la structure de la brosse. La densité de greffage reste constante lors de la déprotection : $\sigma_{PAA} = \sigma_{PtBuA42} = 1{,}25\ 10^{-3}$ Å^{-2}.

2.4.4. Conclusion

La pyrolyse est plus efficace que l'hydrolyse et beaucoup plus simple à mettre en œuvre. D'une part, la conversion en brosses de PAA est totale. D'autre part, ce procédé a l'avantage de garder des densités de greffage constantes lors de la conversion, contrairement à l'hydrolyse où le dégreffage des chaînes est important.

3. SYNTHESE PAR GRAFTING FROM

Le « grafting onto » est un procédé peu couteux en polymère et relativement simple à mettre en œuvre. Nous avons toutefois développé la synthèse de brosses par « grafting from » afin d'avoir facilement et directement des brosses de densité de greffage importante. De plus, un choix judicieux du système de polymérisation conduit à la synthèse de brosses d'homopolymères PAA et PNIPAM et de copolymères P(NIPAM-AA). Cette voie de synthèse permet également la formation de brosses de PAA deutérées, utiles pour les études d'association aux interfaces.

3.1. Principe

La stratégie « grafting from » a été développée pour s'affranchir des limitations du « grafting onto ». La surface est fonctionnalisée par des molécules d'amorceur puis la polymérisation est amorcée *in situ* à partir de la surface. Seuls les monomères doivent diffuser jusqu'à la surface, ce qui évite le problème de diffusion des chaînes de polymère observé dans le cas du « grafting onto ». Cela permet d'obtenir des

densités de greffage élevées. De plus, ce type de polymérisation offre plus de liberté quand au choix des monomères.

Plusieurs types de polymérisation classiques ont été utilisés, telles que la polymérisation radicalaire[18,19], les polymérisations ioniques[20,21], la polymérisation par ouverture de cycle (ROP)[22,23]. Des polymérisations radicalaires contrôlées ont été développées comme la polymérisation radicalaire par addition-fragmentation (RAFT)[24,25,22], la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)[26,27] et la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)[28,29]. L'amorceur utilisé dépend de la polymérisation choisie.

Des brosses de polymères neutres et chargés peuvent être synthétisées par cette technique. De grandes masses molaires (jusqu'à 10^6 $g.mol^{-1}$) et des densités de greffage élevées (moins de 3 nm entre deux sites de greffage) peuvent être obtenues.

En général, l'épaisseur (sèche) de la brosse varie linéairement avec la masse molaire moyenne en nombre du polymère greffé et sa densité de greffage. La densité de greffage peut être contrôlée en ajustant la quantité d'amorceur accroché en surface.

Un autre aspect intéressant de cette technique est la possibilité d'obtenir facilement des brosses de copolymères statistiques : il suffit pour cela de mélanger les deux monomères, dans le ratio désiré.

3.2. Choix de la polymérisation et du système

3.2.1. Polymérisations radicalaires contrôlées

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) repose sur un équilibre entre des espèces « actives » et des espèces dites « dormantes » (Figure 12). L'existence de cet équilibre permet d'une part de « protéger » le radical et de le soustraire (au moins un temps) à la terminaison ou au transfert irréversible. Toutes les chaînes sont ainsi créées dans un laps de temps court, en début de polymérisation, et non pas tout au long de la polymérisation comme dans un cas classique. Pour que toutes les chaînes se propagent à la même vitesse, il est indispensable que tous les échanges entre espèces dormantes et espèces actives soient suffisamment rapides.

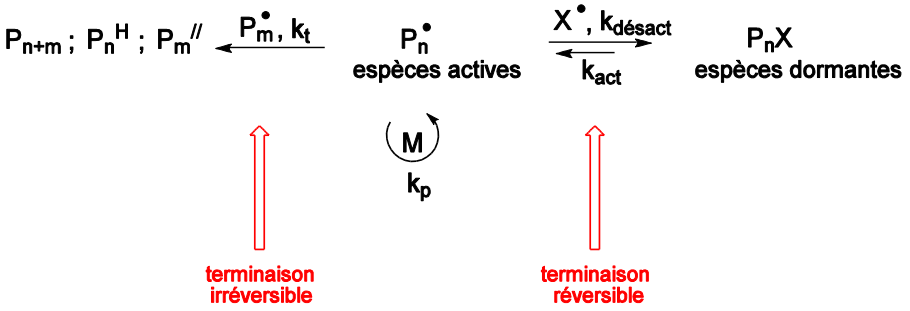


Figure 12 : Mécanisme de la terminaison réversible.

Trois grandes méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées sont répertoriées :

- la polymérisation par les nitroxydes (NMP)
- la polymérisation par transfert d'atome (ATRP)
- le transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)

La polymérisation par voie RAFT est applicable à tous les monomères : les styréniques, les acrylates, mais aussi à l'acide acrylique et à l'acétate de vinyle (non contrôle par NMP et par ATRP). La polymérisation du NIPAM et AA par ce procédé est bien contrôlée. Ces deux monomères ont été utilisés pour former des copolymères blocs NIPAM-AA en utilisant un même agent de transfert[30,31] : il est donc possible de développer un procédé commun permettant l'obtention de brosses de PAA et PNIPAM voire de copolymères P(NIPAM-AA).
Notre étude a porté sur la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT du NIPAM et de l'AA. Nous rappelons ci-dessous les notions indispensables à la compréhension de notre travail.

3.2.2. Polymérisation par RAFT

Cette polymérisation radicalaire repose sur un transfert réversible, et non pas sur une terminaison réversible comme la NMP et l'ATRP[32,33]. Les polymérisations peuvent être réalisées en masse, en solution, en émulsion ou suspension et il n'y a pas de limitations particulières pour les solvants ou les températures de réaction.

Ce procédé permet d'obtenir, de manière contrôlée, une large gamme de masses molaires en nombre (de 3500 à 10^5)[32], pour des indices de polymolécularité étroits (généralement inférieurs à 1,2, parfois inférieurs à 1,1).

Les principaux agents de transfert utilisés en RAFT

La structure générale d'un agent de transfert est basée sur une fonction dithioester porteuse de deux groupements appelés Z et R.

L'influence de la nature des groupements Z et R a été étudiée par Rizzardo et al.[34,35]. Le choix des groupements R et Z est crucial pour obtenir un procédé RAFT efficace (Figure 13). Le groupe R doit être un bon groupe partant mais aussi un radical capable d'amorcer la polymérisation. Le groupe Z doit être capable de stabiliser le radical intermédiaire tout en permettant la fragmentation ultérieure.

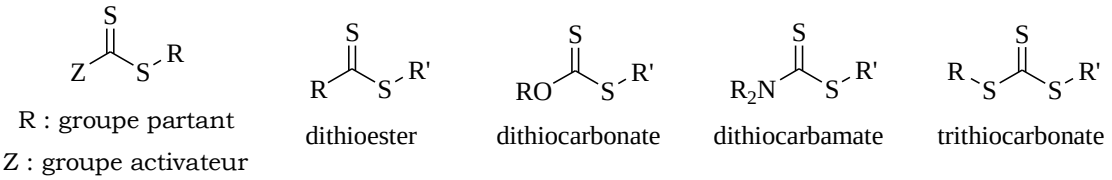


Figure 13 : Les différents agents de transfert.

Actuellement, les quatre types d'agents de transfert les plus utilisés sont les dithioesters[32,33] , les dithiocarbonates[36] (xanthates, procédé MADIX développé notamment par Rhodia), les dithiocarbamates[37] et les trithiocarbonates[38,39]. C'est la nature du groupe partant Z qui permet l'identification des différentes familles.

Le procédé RAFT

Contrairement aux autres PRC, la polymérisation RAFT se déroule toujours en présence d'un amorceur radicalaire conventionnel (azo ou péroxy), générateur de radicaux primaires (**a**) qui amorcent la polymérisation (Figure 14).

Les radicaux ainsi formés (**I˙ et IM˙**) vont alors réagir avec l'agent RAFT (**1**) afin de créer le premier radical intermédiaire (**2**).

Ce radical intermédiaire peut évoluer selon deux fragmentations (**b**) : l'une redonne les espèces présentes initialement et la seconde donne lieu à la libération dans le milieu de l'espèce radicalaire **R˙** susceptible d'amorcer la polymérisation.

Puis l'équilibre principal de polymérisation RAFT peut s'établir (**d**), en mettant en jeu uniquement les chaînes propageantes et le second radical intermédiaire (**3**).
Enfin, de multiples réactions de terminaison peuvent se produirent entre les radicaux dans le milieu réactionnel (**e**).
L'équilibre (**d**) est l'étape clef du contrôle : rapide, il permet une croissance uniforme de l'ensemble des chaînes de polymère. Ces dernières ont alors des distributions de masses molaires étroites.

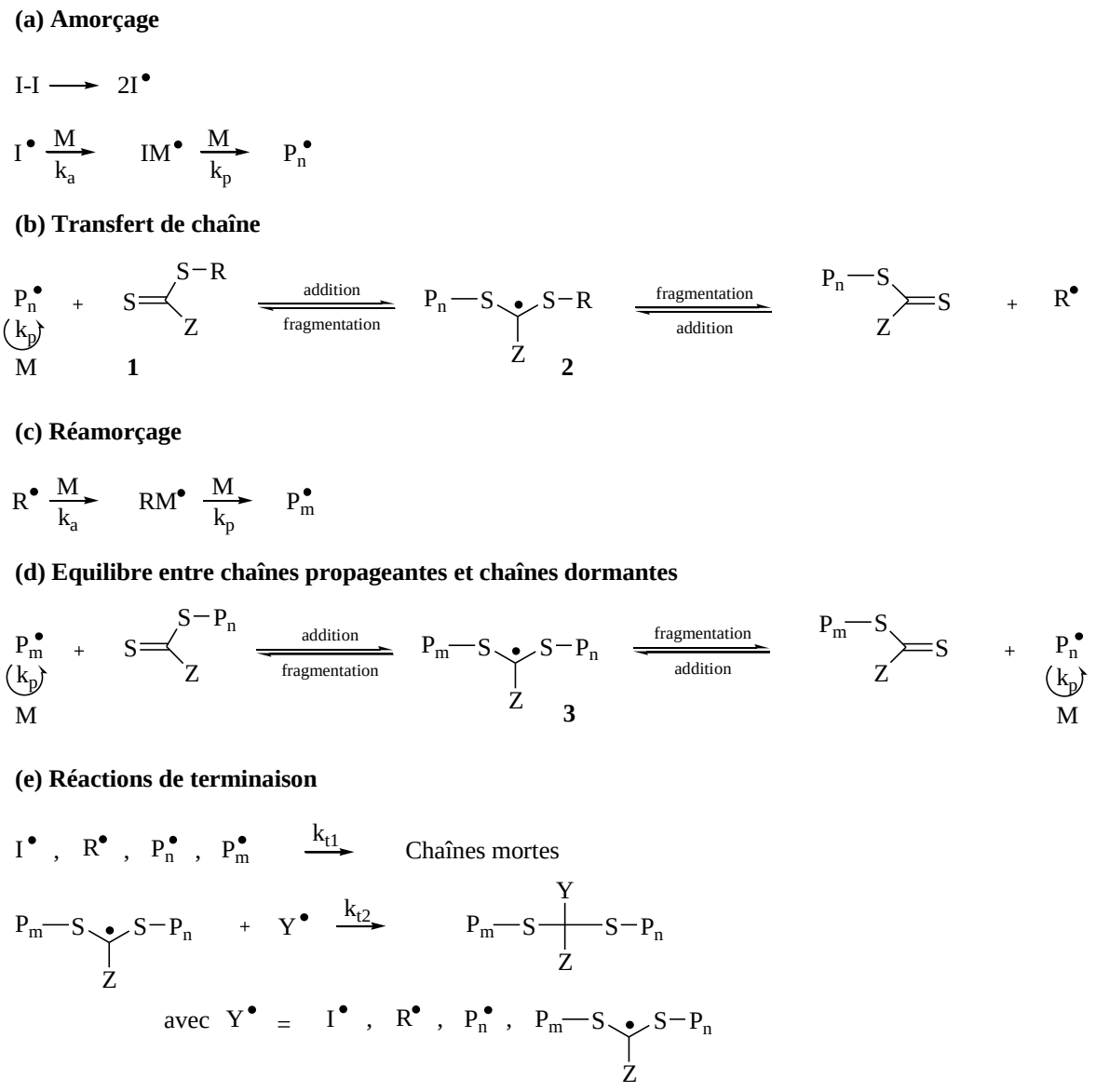


Figure 14 : Représentation schématique du mécanisme RAFT[40].

Le monomère est donc inséré entre la fonction dithioester (-(C=S)S-) et le groupe partant R. Le groupe partant R reste à l'extrémité de la chaîne tout au long de la polymérisation (Figure 15).

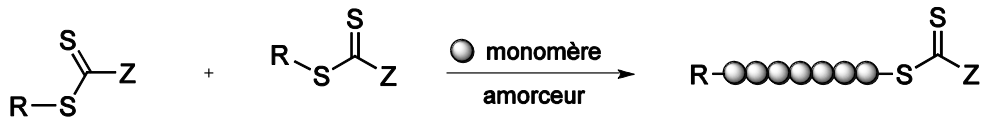


Figure 15 : Insertion du monomère entre la fonction dithioester et le groupe partant R.

3.2.3. Synthèse de brosses par RAFT

La polymérisation par le procédé RAFT a été appliquée pour obtenir des brosses de polymères sur des microsphères[41], de la cellulose[42], de l'or[43,44], du silicium[22,24,25] et du poly(tetrafluoroéthylène)[45]. Il n'y a pas à notre connaissance dans la littérature, de brosses d'homopolymères PAA et PNIPAM ainsi que de copolymère P(NIPAM-AA) obtenus par RAFT.

Différentes stratégies peuvent être envisagées. L'amorceur de polymérisation peut être fixé sur la surface et l'agent RAFT peut être « libre » dans la solution (Figure 16). Ce procédé est efficace seulement si une quantité d'amorceur « libre» est également ajouté au milieu réactionnel.

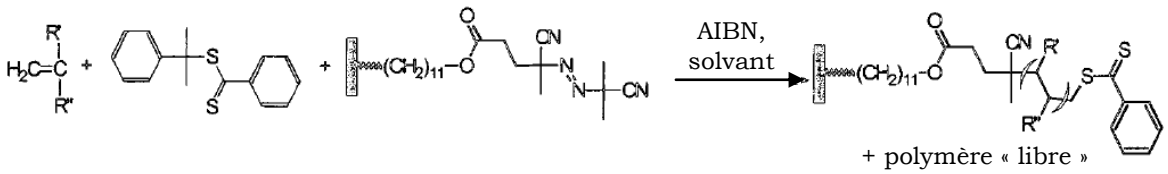


Figure 16 : Synthèse d'une brosse de polymère par procédé RAFT lorsque l'amorceur est fixé sur la surface[24].

Il est également possible d'accrocher l'agent RAFT directement sur la surface. Pour cela, deux méthodes sont possibles : l'agent RAFT peut être fixé via son groupe R ou Z (Figure 17).

La fixation de l'agent de contrôle via le groupe R conduit à son décrochage pendant la polymérisation : la croissance des brosses est convergente (de l'extérieur vers l'intérieur) et n'est contrôlée que pour des conversions très faibles[25].

En attachant l'agent RAFT par le groupe Z, on s'attend à ce qu'aucun groupe thiocarbonyl ne soit « perdu » pendant la polymérisation : l'agent RAFT est fixé par liaison covalente à la surface et la polymérisation est divergente (de l'intérieur vers l'extérieur). Cette technique a été utilisée avec succès sur des particules de silice[46], sur de la cellulose[47] ainsi que sur des surfaces plates (silicium[48]).
Nous avons choisi d'utiliser cette dernière stratégie pour synthétiser les brosses.

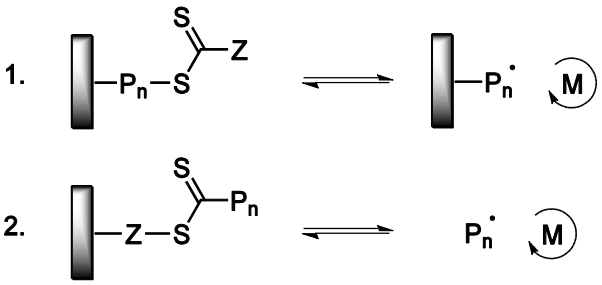


Figure 17 : Synthèse d'une brosse de polymère par procédé RAFT lorsque l'agent de contrôle est fixé sur la surface par le groupe R (1.) et le groupe Z (2.).

3.3. Synthèse de l'amorceur RAFT (TTC-OH)

TTC-OH a été utilisé pour la polymérisation de styrènes[47,49-52], d'acrylates (2-hydroxyéthyl acrylate (HEA)[47,53], 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA)[49], n-butyl acrylate (BA)[53], 2-(N-butyl perfluorooctanefluoro-sulfonamido) éthyl acrylate (BFA)[54]) et d'acrylamide (N,N-diméthylacrylamide[47,50] et NIPAM[48,55]).
La fonctionnalité de cet agent de transfert est facilement modifiable. Il a donc été utilisé pour former des architectures complexes (copolymères blocs, polymères en peigne, polymères en étoile ou dendrimères, films poreux …)
Nous avons sélectionné ce trithiocarbonate qui a été utilisé pour la polymérisation du NIPAM[30,48] et de l'AA[30]. La synthèse de l'agent RAFT est réalisée suivant le protocole décrit dans la littérature[56]. Nous avons également pris beaucoup de précautions quant à la purification du produit.

L'acide mercaptopropionique (20 mL, 0,23 mol) est mélangé à une solution d'hydroxide de potassium (26 g, soit 0,46 mol dans 250 mL d'eau distillée). 30 mL de disulfure de carbone sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange orange obtenu est

laissé sous agitation pendant 5 heures. Après addition de bromure de benzyle (39,6 g, 0,23 mol), le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 12h.
Une fois refroidi, le mélange est dilué avec 300 mL de chloroforme et acidifié avec environ 20 mL d'acide chlorhydrique concentré (37%). La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme (2 x 100 mL) et la phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, le produit est purifié sur colonne de silice avec n-heptane – acétate d'éthyle (3 : 1).
La poudre jaune recueillie est recristallisée dans le toluène pour enlever les dernières traces d'acide mercaptopropionique.

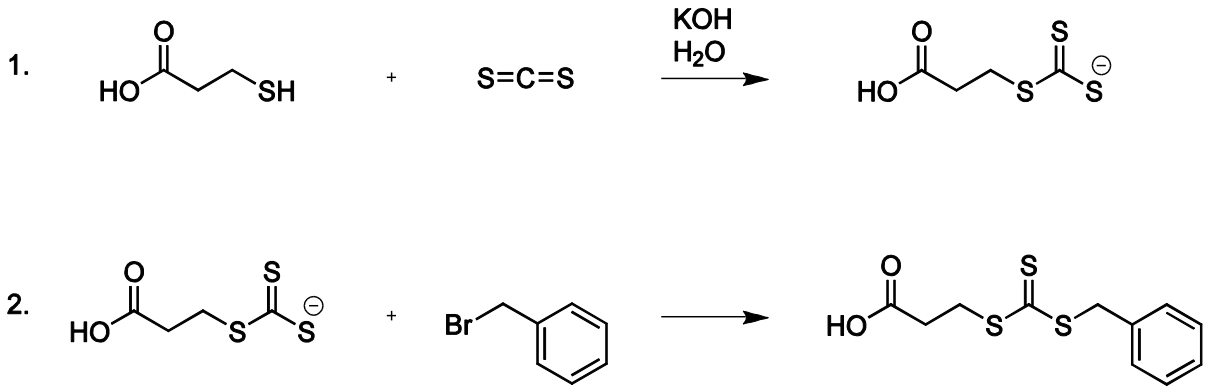


Figure 18 : Etapes de synthèse de l'agent RAFT.

La nature du composé formé et notamment la présence de la liaison C=S est vérifiée par spectroscopies RMN ^{13}C et infrarouge. La pureté du produit obtenu est également contrôlée par analyse RMN ^{1}H. Les spectres RMN sont donnés en annexes.
La purification par colonne est nécessaire pour isoler le trithiocarbonate formé, notamment du bromure de benzoyle. Toutefois, cette purification s'est avérée non suffisante pour séparer totalement le TTC-OH de l'acide mercaptopropionique. Ces deux composés ayant une structure chimique (donc une polarité) proche, il est très difficile de les séparer par colonne chromatographique, même en renouvelant l'opération. Nous avons donc opté pour une recristallisation dans le toluène. Tous nos tests de polymérisation RAFT ont été effectués avec un TTC-OH comportant moins de 2 % d'impureté (taux déterminé par RMN ^{1}H et attribué à l'acide mercaptopropionique).

3.4. Polymérisations RAFT en solution

Calcul de la masse molaire théorique

Le rapport de la concentration initiale en agent RAFT (nombre de moles de chaînes macromoléculaires) et de la concentration initiale en amorceur ($[RAFT]_0/[A]_0$) permet de jouer sur la cinétique ou sur le contrôle de la réaction. Le rapport $[M]_0/[RAFT]_0$ permet de contrôler le degré de polymérisation.

La masse molaire en nombre théorique $M_{n,\,théo}$ est définie par la relation suivante[57]:

$$M_{n,théo} = \frac{[M]_0}{[CTA]_0 + 2f[AIBN]_0(1-e^{-k_d t})} \times M_M \times x \qquad \textbf{Équation 1}$$

x	conversion ;
M_M	masse molaire du monomère / g.mol^{-1} ;
f	facteur d'efficacité de l'amorceur

Le facteur d'efficacité de l'amorceur est généralement compris entre 0,5 et 0,6 pour l'AIBN pour une polymérisation radicalaire conventionnelle à 60°C.

Lorsque la proportion en amorceur est suffisamment faible ($[RAFT]_0 >> [AIBN]_0$), la proportion des chaînes créées par la décomposition de l'amorceur peut être négligée et la masse molaire moyenne théorique $M_{n,\,théo}$ peut être simplifiée selon la formule ci-dessous[58] :

$$M_{n,théo} = M_{RAFT} + \frac{[M]_0 \times M_M \times x}{[RAFT]_0} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Critères de contrôle

Pour mettre en évidence le caractère contrôlé d'une polymérisation, il faut évaluer la cinétique mais aussi l'évolution des masses molaires, des indices de polymolécularité et la nature des extrémités de chaîne avec la conversion.

Différents paramètres sont donc étudiés pour mettre en évidence le caractère contrôlé de la polymérisation :

- Une concentration constante ou quasi-constante en radicaux propageants conduit à une variation linéaire de ln ($[M]_0/[M]_t$) en fonction du temps. Un

amorçage lent ou une terminaison irréversible des radicaux donnent lieu (sauf AEQS) à des profils différents (Figure 19, à gauche).

- M_n croît linéairement avec la conversion. L'absence de transfert implique un nombre de chaînes constant. Un amorçage lent ou l'existence de phénomènes de transfert donne lieu à des profils différents (Figure 19, à droite).
- L'indice de polymolécularité (I_p) diminue avec la conversion quand les vitesses d'amorçage et d'échange sont rapides devant la vitesse de propagation.

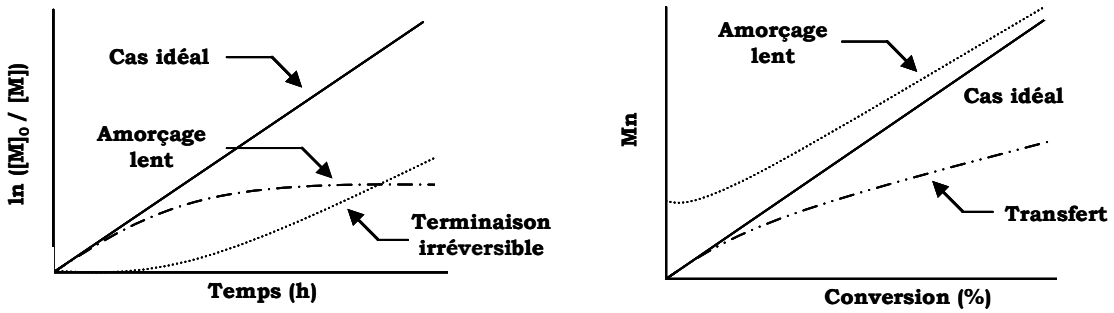


Figure 19 : Schématisation des effets de la terminaison, du transfert et de l'amorçage sur la cinétique et les masses molaires.

Tests préliminaires et choix du système

- Amorceur

L'AIBN est un amorceur classique de polymérisation et est souvent utilisé pour la synthèse du NIPAM par RAFT [31,59-63]. Nous l'avons donc choisi pour notre étude.

- Concentration du milieu et choix du solvant

La viscosité du milieu de réaction influence à la fois les cinétiques de réaction et le contrôle des masses molaires[58]. En effet, une forte viscosité entraîne une baisse du taux de diffusion et un emballement de la réaction (effet Trommsdorf). La dilution favorise les réactions intramoléculaires, comme la fragmentation et le transfert au polymère (backbiting). Nous souhaitons extrapoler cette expérience ensuite avec les surfaces : le milieu doit donc rester assez fluide afin de permettre la diffusion du monomère vers la surface.

Le choix du solvant dépend de son aptitude à solubiliser le monomère, l'amorceur, l'agent RAFT et le polymère formé. La nature du solvant peut avoir une influence

notable sur la réaction : ils peuvent former des impuretés ou des radicaux interférant avec la polymérisation ou détruisant l'agent RAFT[51].

Le solvant sélectionné doit aussi bien convenir à la synthèse de PAA qu'à celle du PNIPAM : l'extrapolation aux polymérisations sur surfaces en sera ainsi simplifiée. D'autre part, un solvant commun offre la possibilité de synthétiser des copolymères PNIPAM-AA. Le NIPAM étant un solide, l'utilisation d'un solvant est nécessaire. Le DMF[64,65], le méthanol[31,63], le benzène[59] et le dioxane[59,60] ont été employé avec succès lors de la synthèse de PNIPAM par RAFT. Des tests préliminaires avec l'acide acrylique ont montrés que, dans les mêmes conditions, le DMF et le méthanol étaient des solvants idéaux, que le dioxane et le DMSO étaient satisfaisants et que le MEK et le benzène ne convenaient pas du tout (prise en masse quasi immédiate). En outre, nous avons observé qu'il fallait un volume de solvant quatre fois plus important que le volume de polymère pour que la polymérisation soit contrôlée.

Mode opératoire et caractérisation des homopolymères

Le monomère, l'agent RAFT, l'amorceur et le solvant sont mélangés et homogénéisés dans un bicol (cf Tableau 9). Cette solution est alors dégazée par une succession de cycles de congélation/vide/décongélation, afin d'éliminer toute trace d'oxygène, inhibiteur de la polymérisation. Remis sous azote, le mélange réactionnel est ensuite porté à 60°C sous agitation et est maintenu à cette température pendant toute la durée de la polymérisation. Des prélèvements sont réalisés régulièrement sous azote et analysés pour déterminer les cinétiques et l'évolution des masses molaires avec la conversion.

$[M]_0$ (mol.L^{-1})	$[RAFT]_0$ (mol.L^{-1})	$[AIBN]_0$ (mol.L^{-1})	$\frac{[M]_0}{[RAFT]_0}$	$\frac{[RAFT]_0}{[AIBN]_0}$	Monomère
2,95	6,84 10^{-3}	1,75 10^{-3}	432	4	AA
2,92	7,07 10^{-3}	1,76 10^{-3}	413	4	NIPAM

Tableau 9 : Conditions expérimentales de la polymérisation de l'AA et du NIPAM par RAFT dans le DMF à 60°C.

Une partie de la solution est gardée telle quelle pour la RMN, le reste est purifié par dialyse (membrane spectra pore : 500 ou 3500 Da) pour les analyses de

chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La conversion est obtenue par analyse des spectres RMN dans CD_3OD. Les masses molaires moyennes en nombre des chaînes formées en solution et l'indice de polymolécularité (Ip) sont analysés par SEC en phase aqueuse.

La Figure 20 représente l'évolution des masses molaires moyennes et de leur distribution en fonction de la conversion pour chaque monomère.

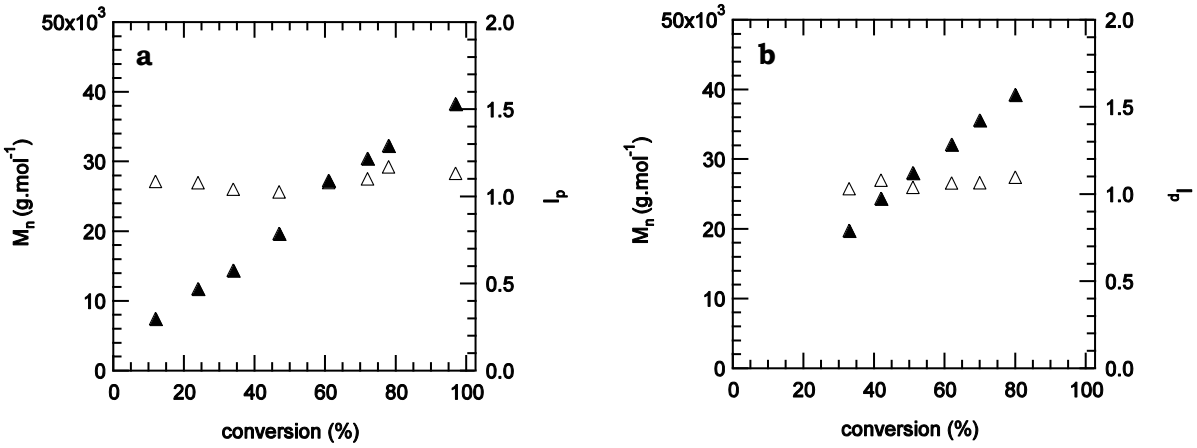


Figure 20 : Evolution des masses molaires moyennes et de leur distribution en fonction de la conversion en AA (**a**) et en NIPAM (**b**).

Nous observons que les masses molaires moyennes augmentent linéairement avec la conversion. Nous pouvons donc conclure que les polymérisations de l'AA et du NIPAM sont bien contrôlées dans ces conditions et donnent de très faibles indices de polymolécularité (dans tous les cas inférieur à 1,2).

3.5. Synthèse des brosses

La synthèse est effectuée en trois étapes, schématiquement représentées sur la Figure 21 :

- la formation d'une monocouche auto-assemblée d'amine,
- l'immobilisation de l'agent RAFT sur la surface à l'aide de TTC-Cl,
- la polymérisation RAFT à partir de la surface.

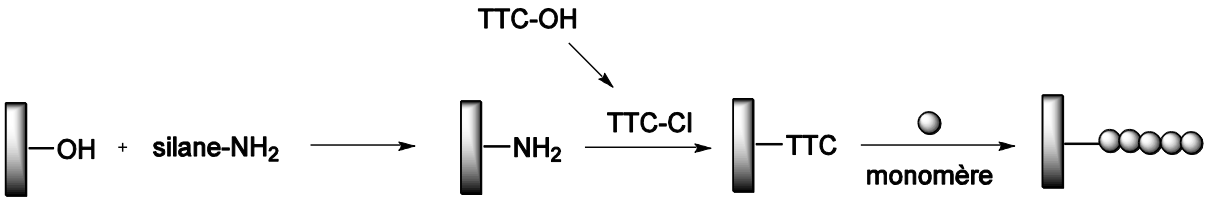


Figure 21 : Représentation schématique de la procédure utilisée pour la synthèse de brosses par « grafting from ».

3.5.1. Greffage de l'amorceur

Fonctionnalisation de la surface par des amines

Les surfaces de silicium fraîchement nettoyées sont placées dans un réacteur et sont dégazées 5 à 10 min sous flux d'azote. La solution de silane dans du toluène sec est transféré par canulation dans le réacteur de manière à immerger les substrats (compter environ 20 mL par réacteur). La réaction s'effectue sous atmosphère d'azote à température ambiante. En fin de réaction, les échantillons sont rincés dans deux bains de toluène, passés 30 secondes aux ultra sons (afin d'éliminer toute molécule n'ayant pas réagi avec la surface) et séchés sous flux d'azote.

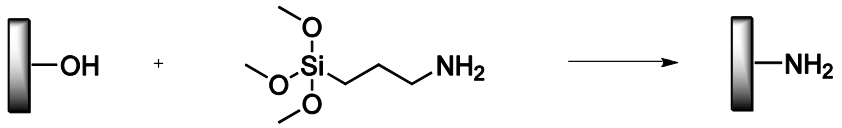


Figure 22 : Formation d'une monocouche auto-assemblée d'amine.

La quantité de silane déposée en surface est caractérisée par ellipsométrie. Les épaisseurs moyennes mesurées sont de l'ordre de 15 Å.

Modification et greffage de l'agent RAFT

Le greffage de TTC-Cl sur la surface a été effectué en utilisant le protocole de Stenzel et al[51]. Pour modifier le TCC-OH en TTC-Cl, nous avons changé le solvant de synthèse de manière à manipuler des composés moins toxiques.

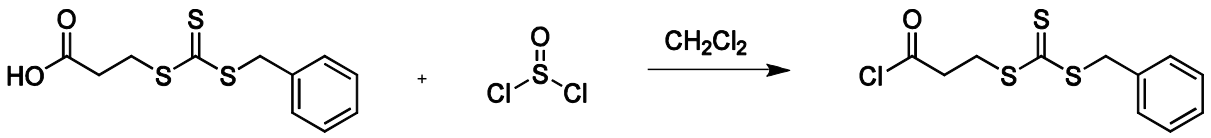


Figure 23 : Formation du chlorure de 3-benzylsulfanylthiocarbonyl sulfanylpropionoyle (TTC-Cl) à partir de TTC-OH.

0,2 g d'agent RAFT TTC-OH sont dissouts dans 40 mL de dichlorométhane. Sous atmosphère d'azote, 8 mL de chorure de thionyle sont ajoutés goutte à goutte. Une fois l'addition terminée, le mélange est progressivement chauffé à 60°C et laissé à reflux toute la nuit sous atmosphère d'azote. Le solvant est évaporé puis le TTC-Cl est séché plusieurs heures sous vide.



Figure 24 : Greffage de l'agent RAFT sur la surface.

Sous atmosphère d'azote, l'huile marron (TTC-Cl) obtenue est dissoute dans 20 mL de chloroforme sec. Cette solution est ensuite transférée par canulation dans un réacteur contenant les surfaces silanisées et préalablement dégazé. La réaction s'effectue toute la nuit sous atmosphère d'azote à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés dans deux bains de chloroforme, placés 30 secondes aux ultra sons, séchés sous azote, mesurés et utilisés immédiatement pour la polymérisation RAFT.

La quantité d'agent RAFT déposée en surface est caractérisée par ellipsométrie. Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de 13 Å ± 2, ce qui indique que la surface est couverte d'une couche d'agent RAFT relativement dense.

3.5.2. Polymérisation RAFT

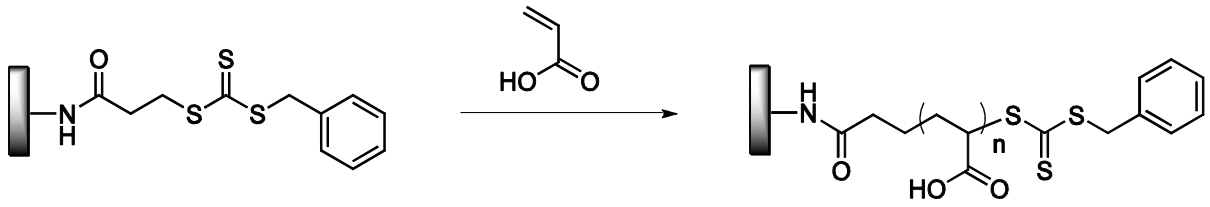


Figure 25 : Polymérisation RAFT de l'acide acrylique.

Mode opératoire

Le monomère, l'agent RAFT, l'amorceur et le solvant sont mélangés et homogénéisés dans un tricol (Tableau 10). Cette solution est alors dégazée trois ou quatre fois sous vide par des cycles de congélation/décongélation, afin d'éliminer toute trace d'oxygène, inhibiteur de la polymérisation, puis mise sous azote. Un volume de cette solution est introduit par canulation dans plusieurs ballons à fond plats préalablement désoxygénés, contenant un échantillon de silicium et un agitateur. Les ballons sont ensuite plongés dans un bain d'huile thermostaté et laissés sous atmosphère d'azote. La polymérisation s'effectue à 60°C sous agitation pendant 4 h. En fin de réaction, la polymérisation est arrêtée par refroidissement du milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.

$[M]_0$ (mol.L^{-1})	$[RAFT]_0$ (mol.L^{-1})	$[AIBN]_0$ (mol.L^{-1})	$\frac{[M]_0}{[RAFT]_0}$	$\frac{[RAFT]_0}{[AIBN]_0}$
3,65	8,69.10^{-3}	2,24.10^{-3}	420	4

Tableau 10 : Conditions expérimentales de la polymérisation de l'AA par RAFT dans le DMF à 60°C.

Le milieu réactionnel est conservé. Les surfaces sont ensuite abondamment rincées avec du DMF, placées 30 secondes aux ultra sons et séchées sous azote.

L'ajout d'amorceur en solution permet la croissance des chaînes en surface mais aussi la polymérisation simultanée de chaînes en solution que l'on peut aisément récupérer. Husseman et al.[66] ont dégreffé des chaînes synthétisées par ATRP de la surface et les ont comparées avec les chaînes polymérisées en solution. Les chaînes polymérisées en solution et les chaînes dégreffées ont des masses molaires

similaires. La polydispersité des chaînes greffées en surface est même plus faible. Nous avons donc supposé dans notre étude que les polymères greffés et les polymères « libres » avaient les mêmes caractéristiques.

Caractérisations des chaînes de polymères libres et greffées

La conservation du milieu réactionnel permet la caractérisation des chaînes libres formées en solution. La démarche utilisée est comparable à ce qui a été fait en solution pour déterminer le taux de conversion, la masse molaire moyenne des chaînes ainsi que leur polymolécularité. L'épaisseur des brosses obtenues est déterminée par ellipsométrie.

La polymérisation RAFT de l'acide acrylique, avec l'agent RAFT greffé sur la surface, conduit à des brosses de PAA ayant les caractéristiques suivantes : γ = 87 Å, σ = 18,3 10^{-4} $Å^{-2}$ avec Mn = 31 000 $g.mol^{-1}$ et I_p = 1,1. Les composés obtenus par RAFT sont bien en régime brosses (R_G = 41 Å avec ρ_{PAA} = 1,08 $g.cm^{-3}$ et a = 4,8 Å D = 23,4 Å).

Nous pouvons ainsi remarquer que les densités de greffage des brosses de PAA obtenus par « grafting from » sont plus importantes que celles obtenues par « grafting onto » (pour des longueurs de chaînes comparables).

Les brosses de PNIPAM, de copolymères P(NIPAM-AA) ainsi que de PAA deutéré n'ont pas pu être synthétisées par la stratégie « grafting from » en utilisant la polymérisation RAFT par manque de temps.

4. CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce chapitre la préparation de brosses d'homopolymères PAA et PNIPAM ont été adoptées. Des brosses de PNIPAM de densités de greffage et de longueurs de chaînes variables ont été obtenues par « grafting onto ». Deux étapes ont été nécessaires pour former les brosses de PAA par « grafting onto ». Les fonctions acides ne peuvent être utilisées directement par cette méthode et doivent être protégées par un groupement tertiobutyle. Des brosses de poly(acrylate de tertiobutyle) (P^{t}BuA) sont formées dans un premier temps puis sont converties en PAA. Cette dernière étape peut être effectuée par hydrolyse acide ou pyrolyse. Nous avons montré que la pyrolyse est plus efficace que l'hydrolyse et beaucoup plus simple à mettre en œuvre. Ce procédé a l'avantage de garder des densités de greffage constantes lors de la conversion, contrairement à l'hydrolyse où le dégreffage des chaînes peut être important.

Nous présentons des brosses de PAA obtenues directement par « grafting from » via le procédé RAFT. Les densités de greffage obtenues par « grafting from » sont plus importantes que celles obtenues par « grafting onto » (pour des longueurs de chaînes comparables). Ces résultats sont donc très prometteurs. Les brosses de PNIPAM, de copolymères P(NIPAM-AA) et de PAA deutéré (utile pour les expériences de réflectivité de neutrons) n'ont pas pu être synthétisées par la stratégie « grafting from » en utilisant la polymérisation RAFT par manque de temps.

Nous avons sélectionné pour la suite de notre travail cinq brosses de PNIPAM et deux brosses de PAA. Ces échantillons seront utilisés au Chapitre 5 lors de l'étude des associations aux interfaces.

Références

(1) Tran, Y.; Auroy, P. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3644-3654.

(2) Tran, Y.; Auroy, P.; Lee, L. T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8952-8964.

(3) Tran, Y.; Auroy, P.; Lee, L. T.; Stamm, M. *Physical Review E* **1999**, *60*, 6984-6990.

(4) Houbenov, N.; Minko, S.; Stamm, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5897-5901.

(5) Luzinov, I.; Julthongpiput, D.; Malz, H.; Pionteck, J.; Tsukruk, V. V. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1043-1048.

(6) Ruhe, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Grohn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R. R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H. N. *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture I* **2004**, *165*, 79-150.

(7) Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; Rühe, J. *Polymer Brushes*; Wiley-VCH, 2004.

(8) Silberzan, P.; Leger, L.; Ausserre, D.; Benattar, J. J. *Langmuir* **1991**, *7*, 1647-1651.

(9) Tran, Y.; Sudre, G.; Siband, E.; Sanjuan, S.; Hourdet, D.; Cousin, F. *soumis*.

(10) Hautekeer, J. P.; Varshney, S. K.; Fayt, R.; Jacobs, C.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3893-3898.

(11) Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039-4047.

(12) Kiani, K.; Hill, D. J. T.; Rasoul, F.; Whittaker, M.; Rintoul, L. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 1074-1083.

(13) Lu, Z. H.; Liu, G. J.; Duncan, S. *Journal of Membrane Science* **2005**, *250*, 17-28.

(14) Sanjuan, S.; Tran, Y. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4305-4319.

(15) Treat, N. D.; Ayres, N.; Boyes, S. G.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 26-29.

(16) Ayres, N.; Boyes, S. G.; Brittain, W. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 182-189.

(17) Cullen, S. P.; Liu, X.; Mandel, I. C.; Himpsel, F. J.; Gopalan, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 913-920.

(18) Biesalski, M.; Ruhe, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2309-2316.

(19) Biesalski, M.; Ruhe, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 1943-1950.

(20) Zhou, Q. Y.; Fan, X. W.; Xia, C. J.; Mays, J.; Advincula, R. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2465-2467.

(21) Zhao, B.; Brittain, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3557-3558.

(22) Moller, M.; Nederberg, F.; Lim, L. S.; Kange, R.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Gu, Y. D.; Shah, R.; Abbott, N. L. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 3529-3538.

(23) Wieringa, R. H.; Siesling, E. A.; Geurts, P. F. M.; Werkman, P. J.; Vorenkamp, E. J.; Erb, V.; Stamm, M.; Schouten, A. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 6477-6484.

(24) Baum, M.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 610-615.

(25) Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8872-8878.

(26) Devaux, C.; Chapel, J. P.; Beyou, E.; Chaumont, P. *European Physical Journal E* **2002**, *7*, 345-352.

(27) Brinks, M.; Studer, A. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1043-1057.

(28) Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 901-+.

(29) Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.

(30) Millard, P. E.; Barner, L.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Muller, A. H. E. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 821-828.

(31) Schilli, C. M.; Zhang, M. F.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; Chong, Y. K.; Edwards, K.; Karlsson, G.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7861-7866.

(32) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Tam P. T. Le; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.

(33) Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. **1998**, Du Pont. [Int. Appl. WO 98/01478].

(34) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256-2272.

(35) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273-2283.

(36) Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 1035-1039.

(37) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977-6980.

(38) Motokucho, S.; Sudo, A.; Sanda, F.; Endo, T. *Chemical Communications* **2002**, *17*, 1946-1947.

(39) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 243-245.

(40) Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Myrick, L. J.; Scales, C. W.; Smith, A. E.; Lowe, A. B.; Vasilieva, Y. A.; Ayres, N.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8941-8950.

(41) Barner, L.; Li, C.; Hao, X. J.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5067-5076.

(42) Roy, D.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10363-10372.

(43) Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Tenhu, H. *Langmuir* **2003**, *19*, 3499-3504.

(44) Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; Stroud, P. A.; Zhang, P.; Urban, M. W.; McCormick, C. L. *Langmuir* **2003**, *19*, 5559-5562.

(45) Yoshikawa, C.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Yamamoto, K.; Kishida, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4604-4610.

(46) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6770-6774.

(47) Hernandez-Guerrero, M.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 2264-2277.

(48) Stenzel, M. H.; Zhang, L.; Huck, W. T. S. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1121-1126.

(49) Xu, X. Q.; Jia, Z. F.; Sun, R. M.; Huang, J. L. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 4396-4408.

(50) Wong, K. H.; Davis, T. P.; Bamer-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Polymer* **2007**, *48*, 4950-4965.

(51) Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 2090-2097.

(52) Hao, X. J.; Nilsson, C.; Jesberger, M.; Stenzel, M. H.; Malmstrom, E.; Davis, T. P.; Ostmark, E.; Barner-Kowollik, C. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5877-5890.

(53) Zhang, L.; Katapodi, K.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 2177-2194.

(54) Pai, T. S. C.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Polymer* **2004**, *45*, 4383-4389.

(55) Zhang, P.; Liu, Q. F.; Qing, A. X.; Sh, I. B.; Lu, M. G. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 3312-3320.

(56) Stenzel, M. H.; Davis, T. P. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 4498-4512.

(57) Favier, A.; Charreyre, M.-T.; Chaumont, P.; Pichot, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8271-8280.

(58) Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 653-692.

(59) Ganachaud, F.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G.; Dourges, M. A.; Thang, S. H.; Rizzardo, E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6738-6745.

(60) Schilli, C.; Lanzendorfer, M. G.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6819-6827.

(61) Ray, B.; Isobe, Y.; Morioka, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 543-545.

(62) Nuopponen, M.; Ojala, J.; Tenhu, H. *Polymer* **2004**, *45*, 3643-3650.

(63) Yin, X.; Hoffman, A. S.; Stayton, P. S. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1381-1385.

(64) Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.

(65) Convertine, A. J.; Ayres, N.; Scales, C. W.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1177-1180.

(66) Husseman, M.; Malmstrom, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.

Chapitre 4 : Propriétés d'association en solution.

Dans le Chapitre 2, nous avons détaillé la synthèse de greffons et polymères greffés. Rappelons que nous avons à notre disposition trois télomères (PNIPAM, PNIPAM-A10 et PNIPAM-M10) et deux types de copolymères en peigne (PAM-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM-A10). Nous avons étudié précédemment les propriétés des greffons et évalué leur sensibilité à la température et au pH. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux interactions spécifiques des copolymères en peigne. Notre objectif est ici de relier aux comportements macroscopiques en solution semi-diluée les transitions locales générées par le pH et la température. Ainsi, les techniques de caractérisations moléculaires et microstructurales (Calorimétrie et Diffusion de Neutrons aux Petits Angles) seront couplées à l'étude du comportement viscoélastique.
Après avoir étudié le comportement de chaque copolymère en peigne, nous nous intéresserons à la possibilité de modifier leurs propriétés en solution par l'addition de greffons.

1. MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE D'ASSOCIATION

1.1. Détermination de C* et Ce

Dans le cadre de l'étude des polymères associatifs en solution, il est important de bien préciser le domaine de concentration dans lequel les analyses sont réalisées. Comme schématisé sur la Figure 1, il existe deux principaux régimes de concentration séparés par la concentration de recouvrement critique (C*), dans lesquels des effets antagonistes sont attendus.
Pour $C_p < C^*$, le système est en régime dilué et les interactions potentielles entre groupements associatifs sont très majoritairement intramoléculaires. Alors que la chaîne poly(vinylique) neutre présente une conformation initiale de pelote statistique avec des interactions de type volume exclu plus ou moins importantes suivant la qualité du solvant, la mise en œuvre d'associations intra-moléculaires conduit à une contraction de la chaîne (diminution de la viscosité de la solution). Ce

phénomène peut également s'accompagner d'une agrégation inter-chaîne suivant la portée des interactions attractives (formation d'agrégats).

A $C_p = C^*$, les chaînes macromoléculaires commencent à se recouvrir et s'interpénétrer : c'est le début du régime semi-dilué.

Pour $C_p > C^*$, l'interpénétration des chaînes macromoléculaires augmente et les associations intermoléculaires dominent alors le comportement en solution. Dans ces conditions, la proximité des chaînes permet d'étendre le processus associatif à longue portée avec la formation d'un réseau transitoire (gel physique). On notera dans ce régime semi dilué l'existence de deux domaines appelés enchevêtré et non enchevêtré suivant que les propriétés viscoélastiques sont contrôlées ou non par les enchevêtrements.

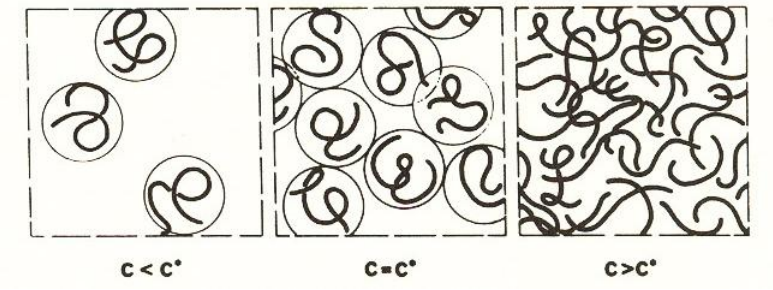


Figure 1 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement C* séparant les domaines dilué ($C_p < C^*$) et semi-dilué ($C_p > C^*$).

Le passage du régime dilué vers le régime semi-dilué est mis en évidence sur la Figure 2 dans le cas de solutions aqueuses de PAM-*g*-PNIPAM-A10-b à pH 3 et à T = 20 °C.

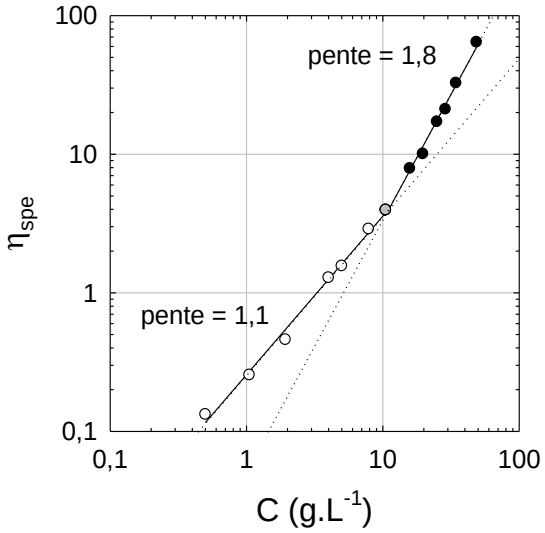


Figure 2 : Evolution de la viscosité avec la concentration en copolymère PAM-*g*-PNIPAM-A10-b à pH 3 et T=20°C : (○) régime dilué, (●) C* et (●) régime semi-dilué.

Dans les conditions où le squelette et les greffons sont parfaitement solubles dans l'eau, on retrouve le comportement caractéristique d'un polymère neutre avec les exposants attendus pour les lois d'échelle : $\eta_{sp} \sim C_p^{1}$ pour le régime dilué et $\eta_{sp} \sim C_p^{\alpha}$ pour le régime semi-dilué non enchevêtré, avec $\alpha = 5/4$ ou 2, respectivement en bon solvant ou en conditions non perturbées (conditions-Θ). D'après la Figure 2, on constate que la rupture de pente, et par conséquent la concentration de recouvrement C*, se situe vers 10 $g.L^{-1}$.

Une autre façon d'accéder à C*, consiste à déterminer la viscosité intrinsèque de l'échantillon polymère dans le milieu considéré (solvant et température donnés). A partir de la relation de Fox-Flory, reliant la viscosité intrinsèque du polymère à sa masse molaire et à son rayon de giration, les différentes hypothèses utilisées pour définir le recouvrement des chaînes conduisent à la relation : $C^*[\eta] \cong 0{,}8 - 1{,}6$.

L'analyse viscosimétrique de l'échantillon PAM-*g*-PNIPAM-A10-b, réalisée à deux différents pH à la température de 20°C, est présentée sur la Figure 3.

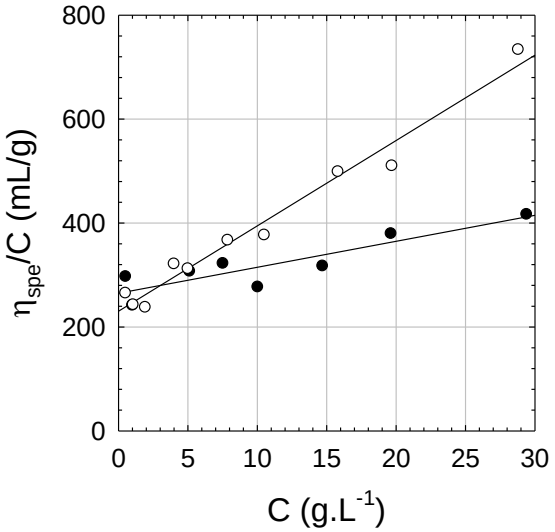


Figure 3 : Variation de la viscosité spécifique réduite $(\eta-\eta_0)/(\eta_0 C)$ à T=20 °C en fonction de la concentration en PAM-*g*-PNIPAM-A10-b. η et η_0 sont respectivement la viscosité de la solution de polymère et celle du solvant. (○) pH = 3 ; (●) pH = 11.

On constate qu'en l'absence d'association (T = 20°C), les viscosités intrinsèques mesurées à pH 3 et 11 sont relativement voisines : $[\eta] = 230$ et 260 $mL.g^{-1}$, respectivement. La légère augmentation de viscosité intrinsèque observée entre pH 3 et 11 peut être associée aux interactions répulsives générées par l'ionisation des groupements acide acrylique présents sur les chaînes latérales.

Les viscosités intrinsèques obtenues dans ces conditions de pH sont également similaires à celles déterminées lors de l'analyse SEC en multi-détection en milieu $LiNO_3$ 0,5M ([η] = 219 $mL.g^{-1}$). Elles conduisent globalement à une concentration de recouvrement C* = 4 – 8 $g.L^{-1}$, en bon accord avec l'analyse présentée à la Figure 2.
Plus généralement, nous avons utilisé les viscosités intrinsèques mesurées par SEC pour déterminer les concentrations de recouvrement des différents polymères.
Comme on peut l'observer dans le Tableau 1, on retrouve sur les concentrations de recouvrement l'impact attendu de la masse molaire avec des valeurs de C* d'autant plus faible que la masse molaire est élevée.

Echantillon	M_n ($g.mol^{-1}$)	[η] ($mL.g^{-1}$)	C* ($g.L^{-1}$)
PAM-*g*-PNIPAM-a	3 600 000	438	2 - 4
PAM-*g*-PNIPAM-b	1 150 000	242	4 - 8
PAM-*g*-PNIPAM-A10-a	774 000	213	4 - 8
PAM-*g*-PNIPAM-A10-b	800 000	219	4 - 8
PAM-*g*-PNIPAM-A10-c	470 000	137	6 - 12

Tableau 1 : Viscosité intrinsèque ([η]), masse molaire moyenne en nombre (M_n) et concentration de recouvrement (C*) des différents copolymères en peigne. Ces données ont été obtenues à partir de l'analyse SEC réalisée en milieu $LiNO_3$ 0,5M à T = 28°C.

Pour tous nos échantillons, les valeurs de C* restent faibles et comprises entre 2 et 12 $g.L^{-1}$. S'agissant de polymères neutres, notamment lorsqu'ils sont étudiés à pH 3, la concentration d'enchevêtrement peut être estimée en faisant l'approximation : $5 < C_e/C^* < 10$, soit C_e = 20-60 $g.L^{-1}$ pour les différents échantillons[1].

Dans le cadre de notre étude, qui porte plus particulièrement sur la structuration et les propriétés viscoélastiques des gels stimulables, nous nous placerons délibérément à des concentrations bien supérieures à la concentration de recouvrement de manière à privilégier les associations inter-chaînes et la formation de réseaux transitoires.

1.2. Mise en évidence de la transition

1.2.1. Rhéologie

Dans le domaine semi-dilué, les associations intermoléculaires via les greffons PNIPAM peuvent être contrôlées grâce à la température, ce qui se traduit par une réponse caractéristique en analyse dynamique (Figure 4).

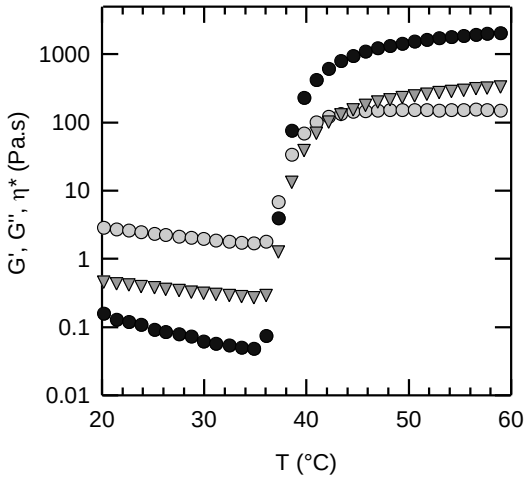


Figure 4 : Evolution en fonction de la température des modules élastique G' (●) et visqueux G" (●) ainsi que de la viscosité complexe η* (▼) pour une solution de copolymère PAM-*g*-PNIPAM-b (C_p = 80 g.L^{-1}, f = 1 Hz et σ = 2 Pa).

Trois domaines de température sont mis en évidence :

- lorsque la température est inférieure à 35°C, la transition impliquant les greffons n'a pas encore débutée. Le comportement est alors similaire à celui du squelette hydrophile PAM et suit la loi d'Andrade :

$$\eta^* = A\exp\left(E_a/RT\right)$$

avec
- A le facteur préexponentiel ;
- E_a l'énergie d'activation ;
- R constante des gaz parfait.

A basse température, l'énergie d'activation du système vaut 19 kJ.mol^{-1} (Figure 5). Nous travaillons en milieu faiblement concentré et cette valeur est effectivement proche de celle de l'eau (E_a^{eau}=16 kJ.mol^{-1}) ;

- lorsque la température critique de 35°C est atteinte, des interactions attractives entre greffons de même chaîne et de chaînes différentes apparaissent ; les agrégats ainsi formés se comportent comme des nœuds de réticulation et un gel physique est obtenu (Figure 6). Les modules élastique G' et visqueux G" ainsi que la viscosité complexe η* augmentent simultanément et de manière importante ;

- à haute température, un maximum de greffons participe au processus d'agrégation. L'augmentation de température renforce alors principalement la cohésion au sein des agrégats et l'augmentation de la viscosité est plus modérée.

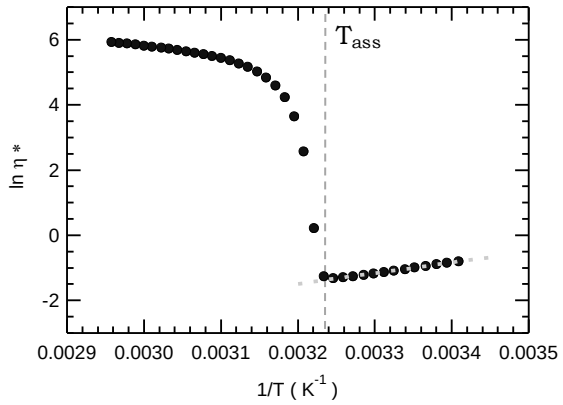


Figure 5 : Diagramme d'Arrhénius de la viscosité complexe d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-b à C_p = 80 g.L-1.

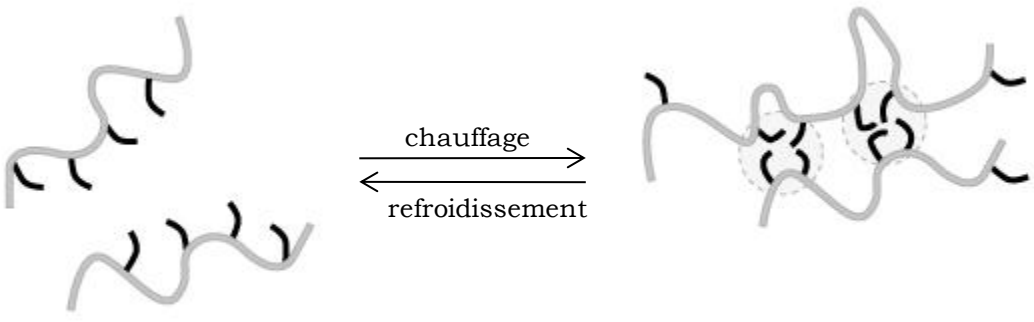


Figure 6 : Association avec la température d'un copolymère greffé thermo-associatif : formation des agrégats hydrophobes comportant les greffons.

A partir de ces graphes deux températures caractéristiques peuvent être mises en évidence :

- Une température de début d'association (T_{ass}) (Figures 5 et 7) : elle marque le début des associations et de l'augmentation de la viscosité avec la température.
- Une température T_{gel} (Figure 7), supérieure à T_{ass} : à T_{gel}, les modules élastique et visqueux sont égaux. Pour des températures supérieures à T_{gel}, le système présente un caractère élastique prédominant dans les mêmes conditions d'observation. Notons que contrairement à T_{ass}, T_{gel} dépend des conditions expérimentales et en particulier de la fréquence.

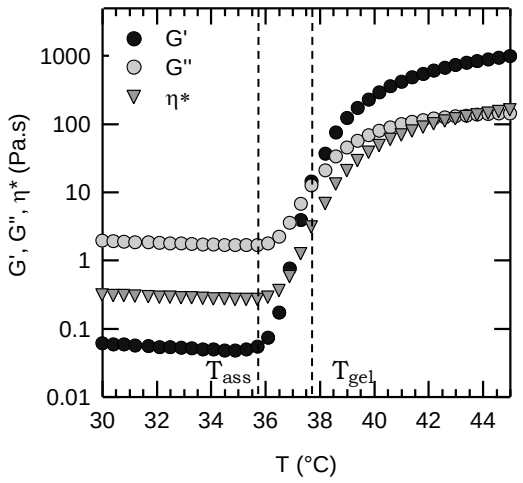


Figure 7 : Détermination de la température d'association T_{ass} et de T_{gel} à partir de la variation de η* (▼), G' (●) et G" (●) en fonction de la température (C_p = 80 g.L^{-1}, f = 1 Hz et σ = 2 Pa).

Toutes les expériences de rhéologie présentées dans ce chapitre ont été effectuées à une fréquence de 1 Hz et une contrainte de 2 Pa.

1.2.2. Micro-DSC

Les solutions de copolymère ont également été analysées par DSC. Le principe est le même que pour l'étude des greffons (Chapitre 2). L'aspect des solutions est différent : les solutions de polymères en peigne restent translucides à toute température alors que des précipités blancs étaient observés pour les greffons. Un pic endothermique caractéristique de l'association des greffons PNIPAM par

chauffage est observé (Figure 8). Cette transition s'étale sur une plage de température entre 36 et 52°C, soit sur une vingtaine de degrés comme pour les télomères PNIPAM (voir Chapitre 2).

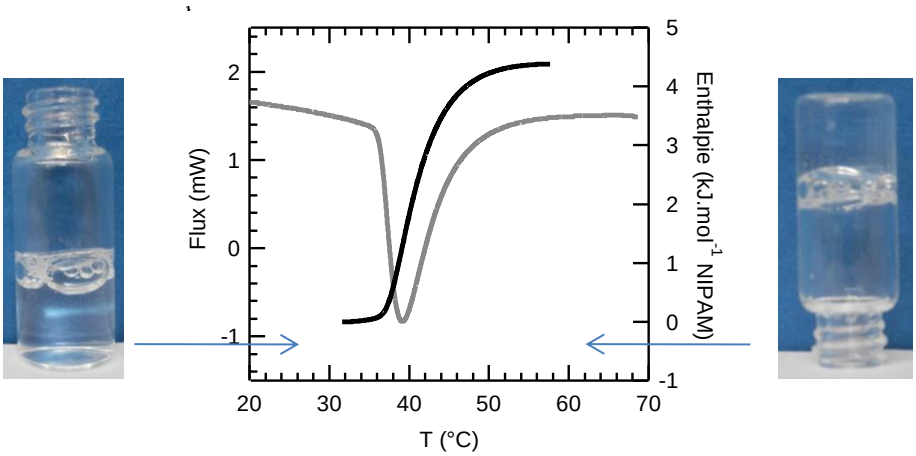


Figure 8 : Thermogramme et courbe intégrale enthalpique d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-b à 80 g.L^{-1}.

Afin de comparer les résultats obtenus par rhéologie et DSC, nous avons tracé sur la Figure 9.a en fonction de la température l'évolution de la viscosité relative η_{rel} ainsi que la conversion calorimétrique (H(T)/H avec H l'enthalpie totale associée à la transition). Pour obtenir la viscosité complexe relative η^*_{rel}, l'équation d'Andrade a été appliquée aux valeurs de la viscosité complexe pour des températures inférieures à T_{ass}. Nous avons ensuite extrapolé la viscosité complexe sans interaction ($\eta^*_{dis}(T)$). La viscosité relative complexe η^*_{rel} a été calculée en normalisant les données expérimentales de $\eta^*(T)$ par $\eta^*_{dis}(T)$ pour chaque température. Cette représentation est intéressante car elle permet de mieux rendre compte de l'amplitude de viscosification et de la coopérativité du processus de thermo-association.

L'écart entre les deux températures d'association (Figure 9.a) est négligeable mais généralement, il apparaît que la température de début d'association est plus faible en DSC qu'en rhéologie : en DSC, une réponse enthalpique est observée dès que l'association débute alors qu'en rhéologie, il faut un nombre suffisant d'associations pour avoir une réponse macroscopique et donc que la viscosité commence à augmenter.

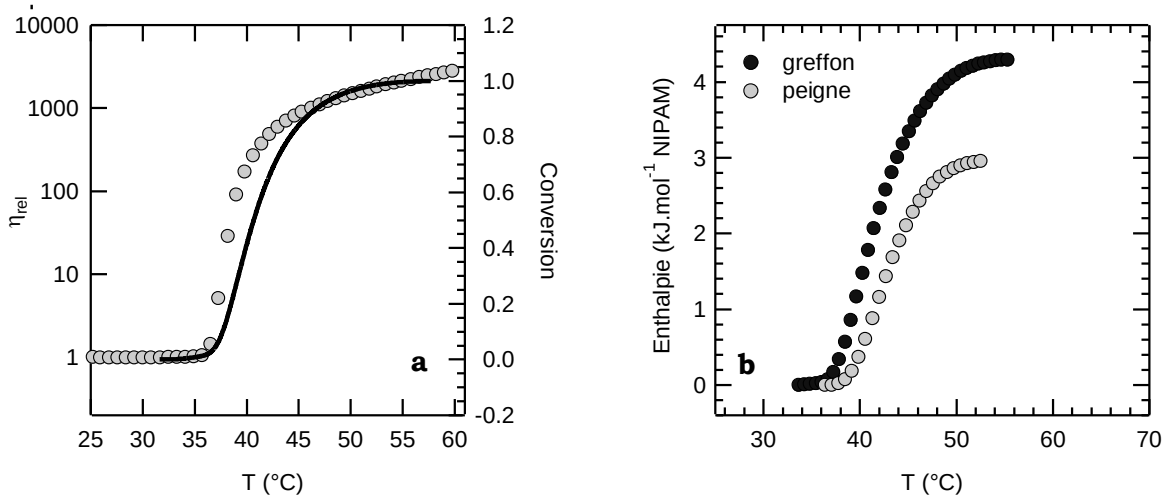


Figure 9 : a : Evolution en fonction de la température de la viscosité relative (●) et de la conversion (-) issue des analyses de DSC pour le PAM-*g*-PNIPAM-b (C_p = 80 g.L^{-1}) – **b** : Comparaison des courbes enthalpiques pour les greffons PNIPAM-a ((C_p = 10 g.L^{-1}) et le PAM-*g*-PNIPAM-a (C_p = 20 g.L^{-1}).

Il est également intéressant de noter que la température critique d'association est supérieure au point de trouble des greffons de quelques degrés (Figure 9.b) : les greffons se déshydratent plus facilement lorsqu'ils ne sont pas liés à un squelette. Par ailleurs, l'enthalpie associée à la transition est inférieure à celle mesurée pour les greffons PNIPAM seuls (4,3 kJ.mol^{-1} de NIPAM) ; ceci peut être expliqué par les contraintes conformationnelles imposées à la chaîne dans le cas du copolymère greffé, qui empêchent certainement la participation de tous les motifs NIPAM à la transition. Si l'on fait l'hypothèse que l'enthalpie associée à la transition d'un motif est invariante, alors seulement 70 % des motifs des greffons présents sur le squelette participeraient à l'association.

1.2.3. Diffusion de neutrons aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude du comportement des copolymères thermo-associatifs en milieu aqueux. Pour des températures inférieures à la température d'association, l'intensité I(q) décroît de façon monotone avec le vecteur de diffusion q. Ceci est caractéristique d'une solution diluée de polymère ne présentant pas de structuration particulière (Figure 9, solution à 20°C). Au-delà de la température

d'association, un pic de corrélation apparaît et croît avec la température. Pour une solution donnée, le maximum d'intensité diffusée est observé pour un vecteur d'onde q_{max} indépendant de la température. La position du pic q_{max} ne varie qu'en fonction de la concentration en copolymère, suivant une loi de dilution classique ($q_{max} \sim C_p^{1/3}$). q_{max} rend compte par ailleurs de l'existence d'une distance de corrélation moyenne d entre les domaines d'association (micelles) qui est de l'ordre de $2\pi/q_{max}$.

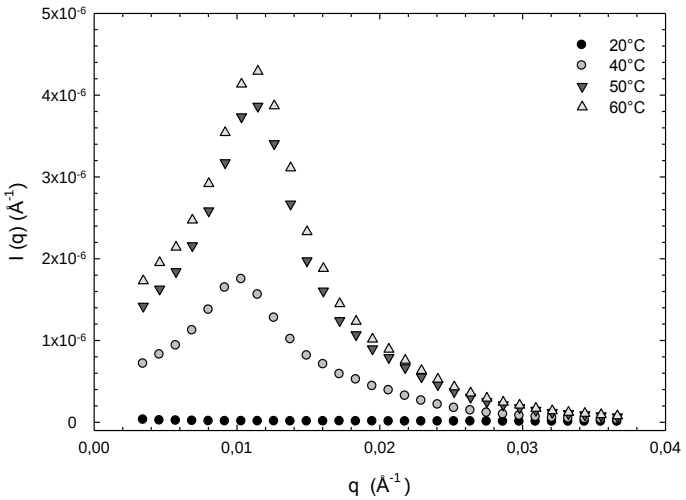


Figure 10 : Spectres de diffusion d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-b (C_p = 80 g.L^{-1}) à 20, 40, 50 et 60°C.

De nombreux modèles ont été utilisés pour caractériser les réseaux physiques formés lors de l'agrégation de copolymères thermo-sensibles[2-7]. La majorité des auteurs assimilent les micelles à des sphères dures. Le modèle le plus simple (modèle de Mortensen) considère des micelles sphériques, composées d'un cœur contenant la totalité des unités hydrophobes et une couronne hydratée[2]. Pour que les courbes calculées soient en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, différents auteurs ont développé des modèles structuraux plus élaborés en tenant compte de la teneur en eau dans les micelles ou en envisageant des modèles à deux couches. M. Hervé[8], K. Podhajecka[9], V. Barbier[10] et L. Petit[11] ont étudié la structuration de solutions de différents copolymères en peigne (PAA-*g*-PNIPAM, PAA-*g*-PEPO, PAMH-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM). Les spectres de diffusion ont été modélisés par un modèle micellaire ou cœur-couronne, en supposant que les greffons PNIPAM se trouvent dans le cœur « sec » (ne contenant pas d'eau) et que seule une partie des greffons PNIPAM intervient dans la formation du cœur. Il a été montré que les interfaces des objets étaient diffuses et que les agrégats (cœurs

hydrophobes) présentaient une morphologie très hétérogène. V. Barbier[10] a montré que des cœurs « humides » contenant la totalité des greffons PNIPAM ne permettait pas une bonne description du système.

- **Définition d'un modèle**

Les spectres de diffusion obtenus concernent des solutions de copolymère greffé de forte concentration. L'intensité mesurée ne dépend pas seulement de la forme des agrégats mais aussi de leurs interactions. Il convient donc de définir dans le modèle un facteur de forme ainsi qu'un facteur de structure adaptés au système.
L'hypothèse réalisée sur la géométrie des agrégats est la suivante : les copolymères greffés s'agrègent lors du chauffage en micelles, le cœur sphérique polydisperse est constitué d'une partie des greffons PNIPAM (f_G) et est entouré du squelette, du reste des greffons (1-f_G) et de D_2O (cf Figure 11). Compte tenu des résultats de V. Barbier cités précédemment, nous avons considéré des cœurs « secs » pour toutes nos simulations.

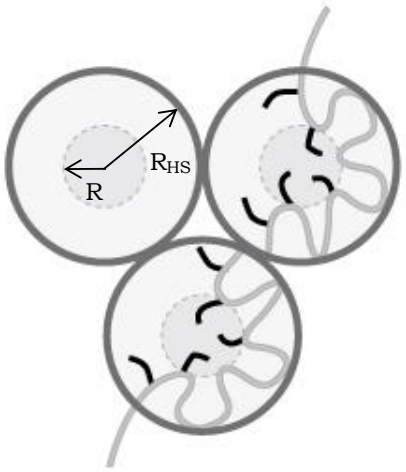


Figure 11 : Représentation du modèle micellaire.

Pour un système de particules uniformes centrosymétriques dispersées dans un milieu homogène, l'intensité diffusée *I(q)* s'exprime grâce à l'équation suivante :

$$I(q) = N_m(\Delta\rho)^2 F(q)S(q)$$

avec
- N_m le nombre de particules par unité de volume ;
- $\Delta\rho$ le facteur de contraste ;
- $F(q)$ le facteur de forme qui caractérise la géométrie des particules ;
- $S(q)$ le facteur de structure qui décrit les interactions entre particules.

Facteur de forme : Les micelles sont considérées comme des objets sphériques, de rayon moyen R et présentant une distribution gaussienne en taille caractérisée par son écart type σ.

Facteur de structure : Les agrégats formés présentent un potentiel répulsif que l'on assimile à des répulsions de type sphères dures de rayon R_{HS}.

En utilisant ce modèle, les paramètres ajustables sont : R, R_{HS}, σ et f_G.
Les caractéristiques moléculaires des différents composés nécessaires à la détermination des paramètres du modèle sont rappelées en annexe VII.
Les résultats des modélisations donnent aussi accès au nombre d'agrégation N_{ag} (nombre de greffons par micelles), au nombre de micelles par unité de volume N_m, à la fraction volumique des agrégats ϕ_2 et à la fraction volumique de sphères dures ϕ_{HS}.
Le nombre d'agrégation N_{ag}, soit le nombre de greffons PNIPAM par agrégat, et le nombre d'agrégats par unité de volume N_m sont définis par :

$$N_{ag} = \frac{4\pi R^3}{3V_{PNIPAM}} \qquad N_m = \frac{f_G C_p \tau N_A}{M_{PNIPAM}\, N_{ag}}$$

avec V_{PNIPAM} le volume moléculaire du greffon PNIPAM, τ la fraction massique en PNIPAM dans le copolymère, C_p la concentration de polymère et N_A le nombre d'Avogadro.

Les fractions volumiques d'agrégats ϕ_2 et de sphères dures ϕ_{HS} sont définies par les relations suivantes :

$$\phi_2 = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{f_G \tau C_p N_A}{M_{PNIPAM}\, N_{ag}} = \frac{4}{3}\pi R^3 N_m$$

$$\phi_{HS} = \frac{4}{3}\pi {R_{HS}}^3 \frac{f_G \tau C_p N_A}{M_{PNIPAM}\, N_{ag}} = \frac{4}{3}\pi {R_{HS}}^3 N_m$$

Dans cette première partie, nous nous intéressons essentiellement à l'évolution de la structure d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM en fonction de la température (Figure 12). Pour cela, nous avons testé quatre températures. Pour des températures inférieures à la température d'association (20°C ici), l'absence de pic confirme qu'il n'y a pas de structuration du copolymère. Pour des températures supérieures à T_{ass},

la présence d'un pic traduit l'apparition d'agrégats et son amplitude est d'autant plus importante que la température est élevée. Cette première observation montre qu'à température élevée, il y a plus d'agrégats et/ou plus de greffons solubilisés dans les micelles d'où des micelles plus grandes. On note de plus une légère augmentation de q_{max} avec la température, synonyme d'une diminution de la distance inter-domaine.

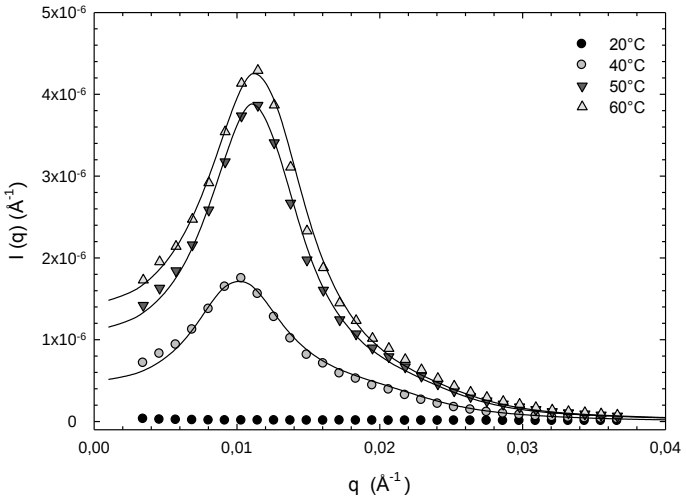


Figure 12 : Spectres de diffusion et modélisations d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-b (C_p = 80 g.L^{-1}) à diverses températures.

Comme on peut le constater, notre modèle s'ajuste bien avec les courbes expérimentales de diffusion pour toutes les températures étudiées (Figure 12).
A la lecture des résultats donnés par le modèle (Tableau 1), nous pouvons conclure que l'augmentation de température conduit à une augmentation importante de la fraction de greffons participant à la micellisation (de 36 % à 40°C à 81 % à 60°C). Cela se traduit par une augmentation du nombre d'agrégats par unité de volume et à une diminution du rayon de sphère dure. Dès 50°C (soit T > T_{ass} + 15°C), les caractéristiques structurales du réseau physique semblent établies et évoluent peu avec la température. La structuration d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM s'effectue donc sur une gamme étroite de température, comme le suggérait l'analyse viscoélastique.
Les valeurs de dispersité issues du modèle sont élevées. Cependant, en imposant une valeur limite supérieure à σ (par exemple 5 Å), les résultats ne sont que peu modifiés (augmentation de R et R_{HS} de 5 à 10 %) et les tendances observées en fonction de C_p restent identiques. σ est donc un paramètre ajustable qui ne

présente pas de sens physique très marqué et nous conserverons les résultats issus de la modélisation sans contrainte sur la valeur de σ.

T (°C)	R (Å)	R_{HS} (Å)	σ (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
40	114	277	32	0,36	215	$2,11.10^{-9}$
50	124	250	40	0,72	277	$3,28.10^{-9}$
60	126	240	40	0,81	290	$3,52.10^{-9}$

Tableau 1 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour une solution de PAM-*g*-PNIPAM-b (Cp = 80 g.L^{-1}) à diverses températures.

1.3. Réversibilité du phénomène de thermo-association

Le comportement de gel physique obtenu à haute température avec les solutions de copolymère est parfaitement réversible. Par abaissement de la température, les interactions privilégiées entre greffons PNIPAM disparaissent et le système se comporte à nouveau comme une solution visqueuse classique. L'absence d'hystérésis permet de confirmer l'existence d'un équilibre thermodynamique dans nos conditions d'observation (Figure 13, rampe : 2°C/min).

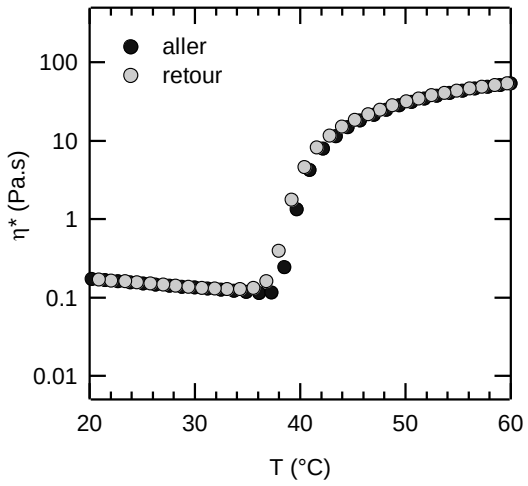


Figure 13 : Evolution de la viscosité complexe en fonction de la température lors d'un cycle chauffage/refroidissement pour une solution de PAM-*g*-PNIPAM-a à C_p = 20 g.L^{-1}.

1.4. Influence de différents paramètres sur l'association

1.4.4. Influence de la concentration de polymère

A 20°C, la viscosité complexe augmente progressivement avec la concentration de polymère, comme il est attendu en milieu semi-dilué (Figure 14.a). On note également que le phénomène thermo-associatif peut être observé à de faibles concentration (C_p = 2 g.L^{-1}) et que la température d'association diminue progressivement lorsque la concentration augmente (Δ_{Tass} = 4°C entre C_p = 2 et 50 g.L^{-1}). La variation de l'amplitude de thermo-épaississement avec la concentration est un peu plus complexe. A 2 g.L^{-1}, soit à une concentration proche de C*, les associations inter-chaînes semblent dominer au début du processus d'agrégation (T = 40-45°C). Néanmoins, à plus haute température, le milieu n'est pas assez concentré pour poursuivre la formation des liaisons inter ; des associations intra sont apparemment favorisées et conduisent à une diminution progressive de η* avec la température. Pour des concentrations plus élevées (10 et 20 g.L^{-1}), le processus associatif est dominé par les interactions inter-chaînes et la viscosité augmente jusqu'à haute température. Il en est de même pour la concentration la plus élevée (50 g.L^{-1}), mais l'augmentation de viscosité est fortement limitée par les conditions d'observation (ici f = 1 Hz) et le comportement non newtonien de la solution.

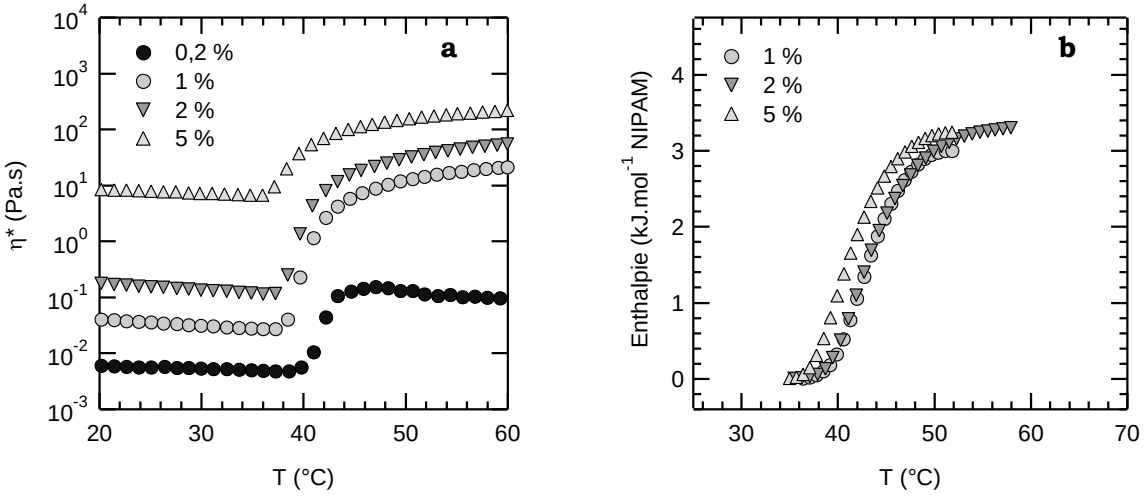


Figure 14 : Evolution de la viscosité (**a**) et de l'enthapie (**b**) en fonction de la température pour des solutions de copolymère PAM-*g*-PNIPAM-a à différentes concentrations.

En DSC, une légère diminution de la température de transition est observée lorsque la concentration en polymère augmente, en bonne adéquation avec les résultats de rhéologie (Figure 14.b). De même, dans cette faible gamme de concentrations, nous n'observons pas de variation importante de l'enthalpie bien que l'accroissement du nombre de greffons devrait faciliter l'association. Cette évolution serait certainement plus marquée si nous avions travaillé sur une gamme de concentration plus large.
Il est à noter que la solution à 2 $g.L^{-1}$ présente un signal d'intensité trop faible pour être exploité.

1.4.5. Influence du pH

L'influence du pH sur les solutions de PAM-*g*-PNIPAM a été étudiée. Le pH des solutions de polymère a été ajusté avec des solutions de NaOH et HCl. La quantité d'ions introduits est négligeable et nous considérons que dans ces conditions, la force ionique reste faible pour ne pas avoir d'influence sur l'association.
Les Figures 15.a et 15.b montrent que la variation de pH ne modifie pas l'association du copolymère PAM-*g*-PNIPAM. Les courbes obtenues à pH 3 et 7 sont superposables aussi bien en rhéologie qu'en DSC. Ceci permet de confirmer que les légers décalages observés en DSC sur les greffons (cf Chapitre 2) étaient bien dûs à la présence des extrémités de chaînes et non à la nature du polymère.

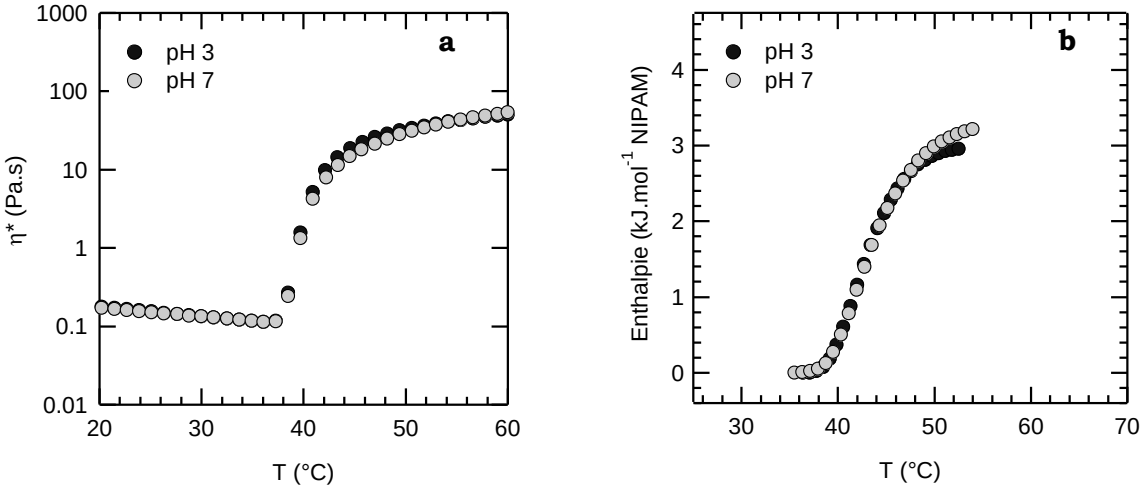


Figure 15 : Evolution de la viscosité complexe (**a**) et de l'enthapie (**b**) en fonction de la température pour des solutions de copolymère PAM-*g*-PNIPAM-a (C_p = 20 $g.mol^{-1}$) à différents pH.

2. POLYMERE EN PEIGNE CHARGE

2.1. Influence du comonomère introduit dans les greffons

Nous avons montré au Chapitre 2 que l'introduction d'un comonomère dans les greffons changeait de manière importante les propriétés d'association. Nous examinons maintenant cet effet dans le cas des copolymères en peigne.

Les Figures 16.a et 16.b présentent les courbes de rhéologie. La viscosité à 20°C des deux polymères est différente : ceci peut s'expliquer par la différence de masse molaire et du taux de greffage entre ces deux composés. La gélification du PAM-*g*-PNIPAM-A10 apparaît beaucoup plus tôt (25,1°C au lieu de 35,7°C). Nous avons constaté que l'acide acrylique favorise à la fois les interactions polymère-solvant (motifs hydrophiles introduits) et les interactions polymère-polymère (liaisons hydrogène entre NIPAM et AA) (Chapitre 2). Le point de trouble (C_p = 1%) de greffons PNIPAM (37,4°C) n'était que faiblement différent de greffons PNIPAM-A10 (36,2°C). La concentration de greffons dans ces échantillons est environ trois fois plus importante que dans notre étude de point de trouble. Ainsi, augmenter la quantité de PNIPAM-A10 revient à augmenter le nombre de liaisons hydrogène potentielles, donc à favoriser l'association, ce que l'on montrera au paragraphe 3.2.

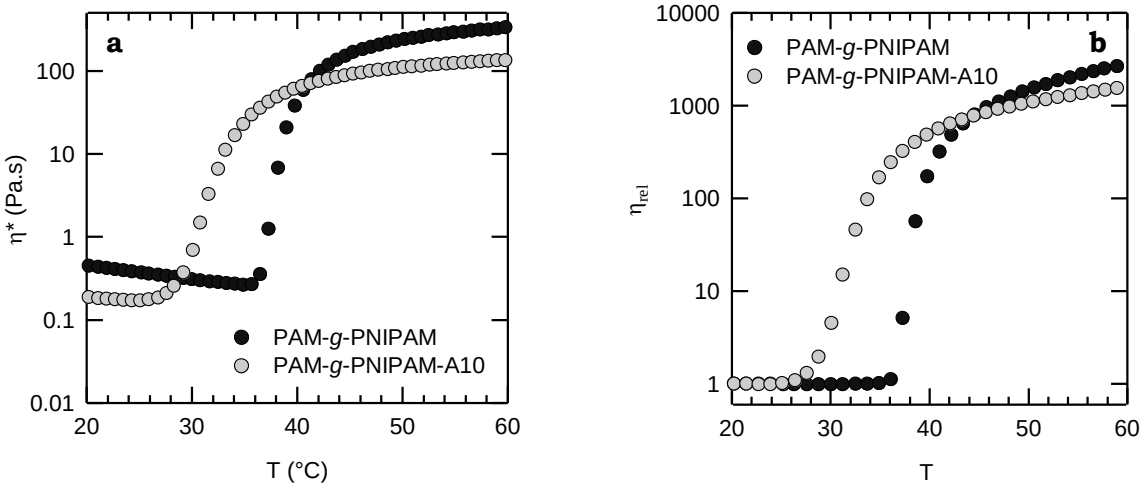


Figure 16 : Evolution en fonction de la température de la viscosité (**a**) et de la viscosité relative (**b**) pour PAM-*g*-PNIPAM-b et PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à pH 3,5 (C_p = 80 g.L^{-1}).

La gélification semble suivre un processus plus progressif dans le cas du peigne ionisable, car elle s'étale sur une gamme de température plus grande (Figure 16.b). De plus, l'amplitude de la viscosification est un peu moins élevée pour PAM-*g*-

PNIPAM-A10. Les analyses de DSC confirment que la contribution des greffons associés dans la formation du réseau physique est également moins importante (Figure 17).

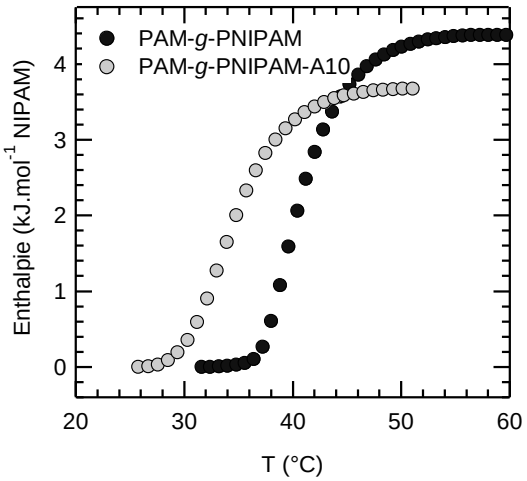


Figure 17 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour des solutions de copolymères PAM-*g*-PNIPAM-b et PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à pH 3,5 (C_p = 80 g.L^{-1}).

Les deux copolymères en peigne ont également été analysés par DNPA à 60°C, au-dessus de la transition. Les signaux de diffusion sont bien distincts : bien que l'amplitude des pics soit similaire, le pic de corrélation du peigne ionisable est beaucoup plus fin (répulsions plus importantes entre les domaines) et le vecteur d'onde correspondant au maximum d'intensité est plus faible.

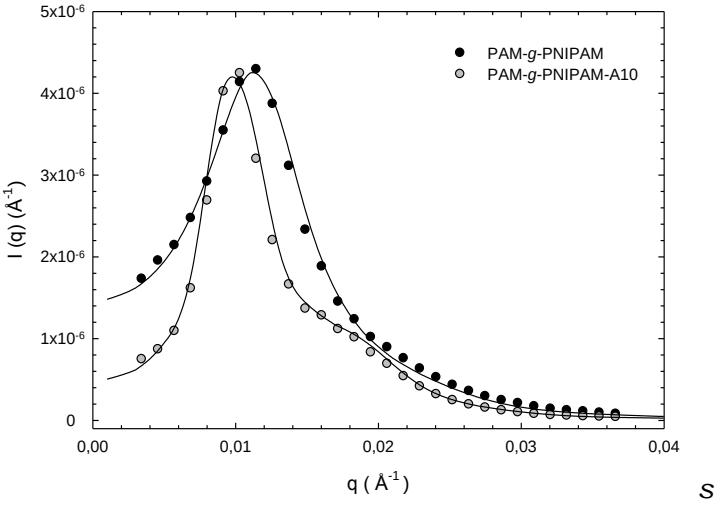


Figure 18 : Spectres de diffusion des solutions de PAM-*g*-PNIPAM-b et PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C (C_p = 80 g.L^{-1}). A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

L'ajustement des courbes avec le modèle (Tableau 2) permet de mettre en évidence que :

- la fraction de greffons impliqués dans les micelles est plus faible pour les greffons PNIPAM-A10. Ce résultat est en bon accord (qualitatif et quantitatif) avec les analyses de DSC ;
- le rayon des micelles varie peu mais le rayon de sphère dure augmente de manière importante. Ceci peut être expliqué par une distance moyenne entre greffons plus importante pour le PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (τ_g = 34 %) comparativement au PAM-*g*-PNIPAM-b (τ_g = 43 %). Des études précédentes sur des PAM-*g*-PNIPAM[10] ont en effet montré que l'augmentation du taux de greffage augmente l'amplitude du pic de diffusion et la fraction de greffons associés et diminue les répulsions inter-micellaires.

Nature greffon	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
PNIPAM	126	240	0,81	290	$3{,}52.10^{-9}$
PNIPAM-A	129	310	0,73	311	$2{,}31.10^{-9}$

Tableau 2 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour des solutions de PAM-*g*-PNIPAM-b et PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à pH 3 (C_p = 80 g.L^{-1}) à 60°C.

Nous avons également étudié l'influence de la température sur l'organisation d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c dans les mêmes conditions de pH (Figure 19 et Tableau 3).

L'absence de pic de corrélation à 20°C confirme qu'il n'y a pas de structuration de la solution en dessous de la température d'association. A 30°C, l'apparition d'un pic de structure caractérise le début du processus d'assemblage des polymères : les nœuds du réseau (zones hydrophobes) commencent à se former. A partir de 40°C, les paramètres significatifs R, R_{HS}, N_m évoluent peu : le nombre de domaines établis dans la formation du réseau reste constant. On observe néanmoins une augmentation de f_G et N_{ag} traduisant une part plus importante de greffons participant à l'agrégation (densification des micelles).

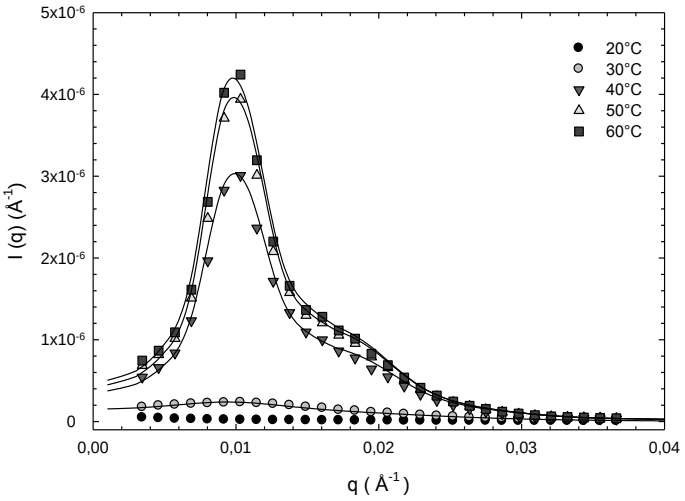


Figure 19 : Spectres de diffusion d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à pH 3 et à différentes températures. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

T (°C)	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
30	90	260	0,12	106	1,12.10^{-9}
40	121	307	0,61	257	2,34.10^{-9}
50	127	310	0,71	297	2,36.10^{-9}
60	129	310	0,73	311	2,31.10^{-9}

Tableau 3 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (C_p = 80 g.L^{-1}) à différentes températures.

2.2. Influence de la concentration

L'influence de la concentration a été étudiée avec différentes solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c lorsque les chaînes latérales ne sont pas ionisées (pH 3).

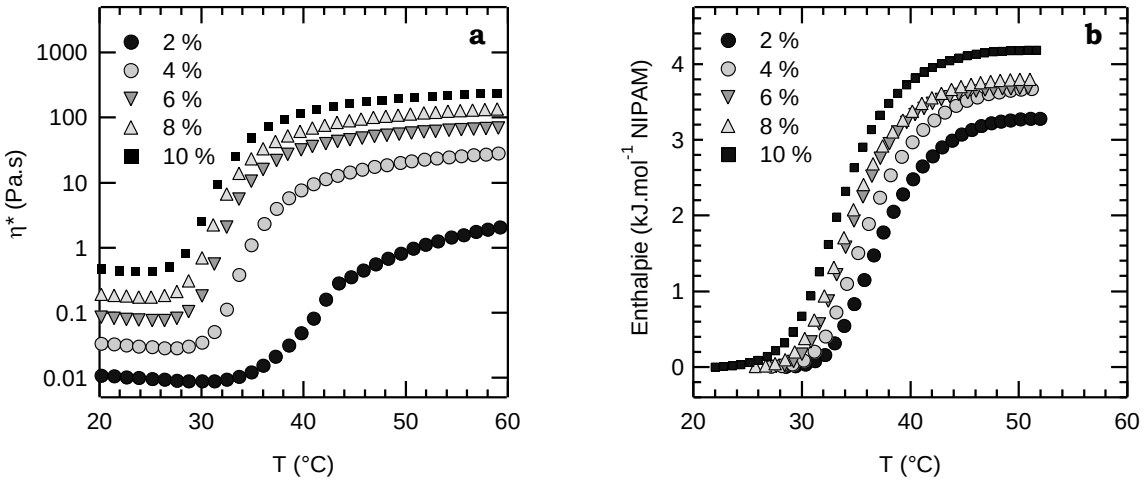


Figure 20 : Evolution en fonction de la température de la viscosité (**a**) et de l'enthalpie (**b**) pour des solutions de copolymère PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à différentes concentrations et à pH 3.

Comme pour le peigne à chaînes latérales neutres, la concentration de polymère influe sur la viscosité et la température de début d'association. La température de début d'association baisse d'environ 6°C sur la gamme de concentration étudiée. L'analyse des solutions par DSC confirme cette évolution de T_{ass} avec la concentration. En ce qui concerne l'enthalpie de transition, on ne constate pas de variation très importante avec la concentration : ΔH vaut 3,8 kJ.mol^{-1} ± 0,4 kJ.mol^{-1} pour l'ensemble des solutions. Ce résultat est similaire à celui décrit dans le cas du peigne PNIPAM-*g*-PNIPAM-a.

Les solutions de copolymère à différentes concentrations dans D_2O ont été étudiées par DNPA à 60°C, température à laquelle il n'y a plus d'évolution de la structure. Les spectres de diffusion sont présentés sur la Figure 21. L'analyse de ces spectres montre une augmentation de l'intensité du pic de diffusion ainsi qu'un déplacement vers les grands q lorsque la concentration de copolymère augmente. Ceci confirme que la distance inter-agrégats diminue lorsque la concentration en greffons augmente.

Nous avons représenté Figure 22 la variation de $\ln(q_{max})$ avec $\ln(C_p)$. Il apparaît que $q_{max} \sim C_p^{0,27}$. Les données expérimentales sont en accord avec la loi de dilution ($q_{max} \sim C_p^{1/3}$) attendue dans le cas d'objets dont la répartition est homogène dans l'espace.

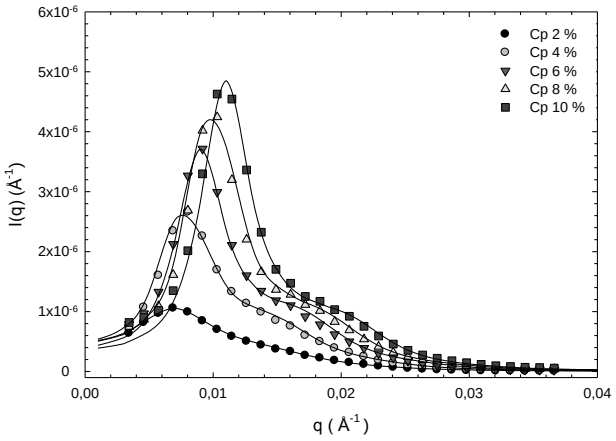


Figure 21 : Spectres de diffusion d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à différentes concentrations en copolymère à 60°C. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

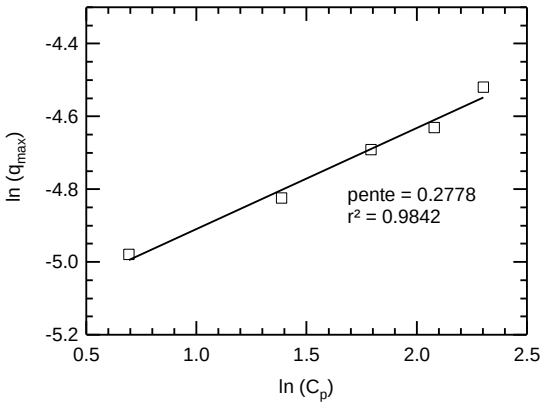


Figure 22 : Variation de $\ln(q_{max})$ avec $\ln(C_p)$.

La Figure 23 représente la variation en log-log de l'intensité diffusée normalisée par la concentration de copolymère (I/C_p) en fonction de q. Ces courbes se superposent bien aux moyens q alors qu'elles diffèrent aux petits et grands q. Cette variation aux grands q est caractéristique d'un changement de morphologie des objets selon la concentration. Par ailleurs, les lois de puissance permettent de conclure que l'interface des objets en solution n'est pas totalement abrupte (une loi de puissance en q^{-4} de type loi de Porod serait alors observée). Il semble néanmoins que l'interface soit de moins en moins diffuse au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente.

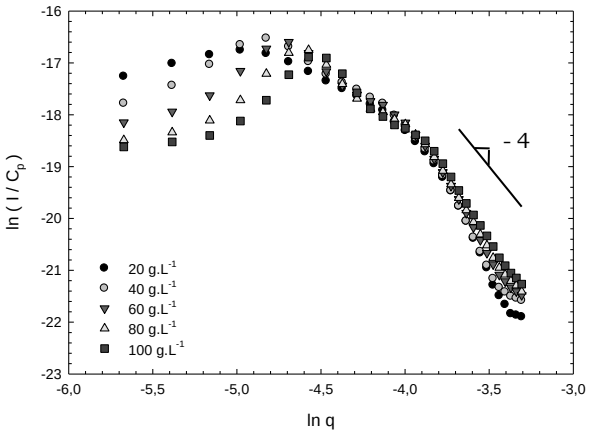


Figure 23 : Evolution de $\ln(I/C_p)$ en fonction de $\ln(q)$ pour différentes concentrations en copolymère.

C_p (g.L^{-1})	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
20	128	380	0,70	304	0,51.10^{-9}
40	135	380	0,72	357	0,96.10^{-9}
60	130	341	0,74	319	1,67.10^{-9}
80	129	310	0,73	311	2,31.10^{-9}
100	124	286	0,72	276	3,29.10^{-9}

Tableau 4 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour différentes solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C.

Notre modèle s'ajuste bien aux courbes expérimentales, quelle que soit la concentration de copolymère. Nous remarquons tout d'abord que la fraction de greffons participant à la micellisation reste relativement constante avec la concentration. Ceci est en accord avec les observations faites en calorimétrie. Lorsque la concentration augmente, la fraction volumique d'acrylamide et de greffons dans le solvant augmente, aussi le nombre de micelles par unité de volume augmente. Les micelles se rapprochent et la portée des répulsions diminue. De même, comme cela a été discuté précédemment, la concentration en micelles N_m suit la loi de dilution simple sur toute la gamme de concentration étudiée (Figure 24).

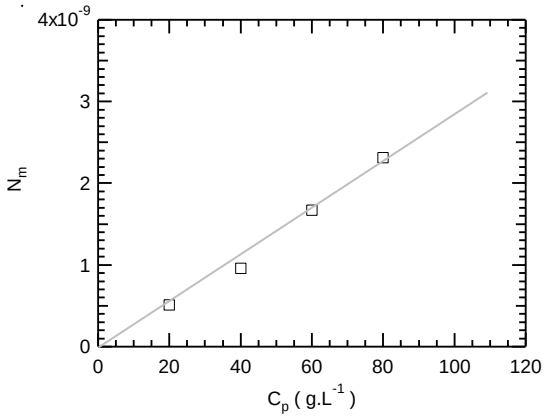


Figure 24 : Variation de N_m en fonction de la concentration de copolymère C_p.

2.3. Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée pour différentes solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10 à C_p 8 %.

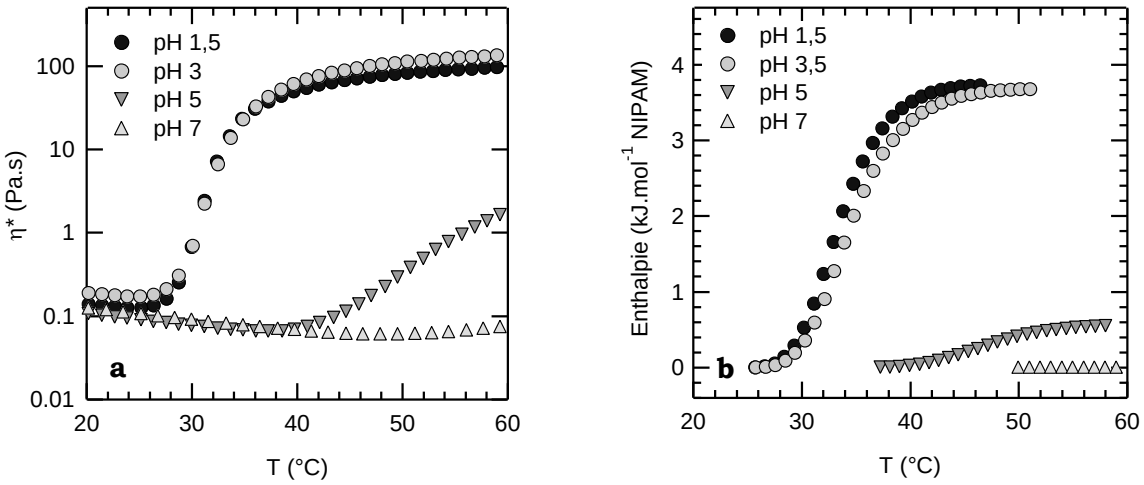


Figure 25 : Evolution de la viscosité (**a**) et de l'enthalpie (**b**) en fonction de la température pour des solutions de copolymère PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (C_p = 80 g.mol^{-1}) à différents pH.

La présence de répulsions électrostatiques entre greffons à pH 5 défavorise leur auto-association en domaines hydrophobes : comparé à pH 3, la température de début d'association est supérieure de plus de 10°C et l'amplitude de la viscosification est nettement moins importante. A partir de pH 7, le phénomène de thermo-association devient négligeable mais on remarque néanmoins une légère remontée de la viscosité au-delà de 50°C. Ce phénomène sur lequel nous

reviendrons par la suite peut être observé à concentration élevée (ici C_p = 8 %) mais est totalement inexistant pour des concentrations faibles.

Les rs de DSC confirment bien les observations précédentes : les solutions à pH 1,5 et 3 ont des comportements identiques (même T_{ass}, même enthalpie de transition à 50°C). A pH 5, la transition commence à température plus élevée. L'absence de T_{gel} semble indiquer que le processus n'est pas achevé à 60°C. La solution à pH 5 n'est en tout cas pas dans le même état d'association à 60°C. La faible valeur de l'enthalpie en fin de processus suggère une faible proportion de greffons agrégés. A pH 7, l'intensité du signal est trop faible pour montrer des effets significatifs.

Les comportements des télomères greffés au squelette d'acrylamide sont similaires aux propriétés des télomères « seuls ». Les températures de début d'association obtenues pour le peigne sont plus faibles compte tenu d'une concentration en greffons près de trois fois plus importante.

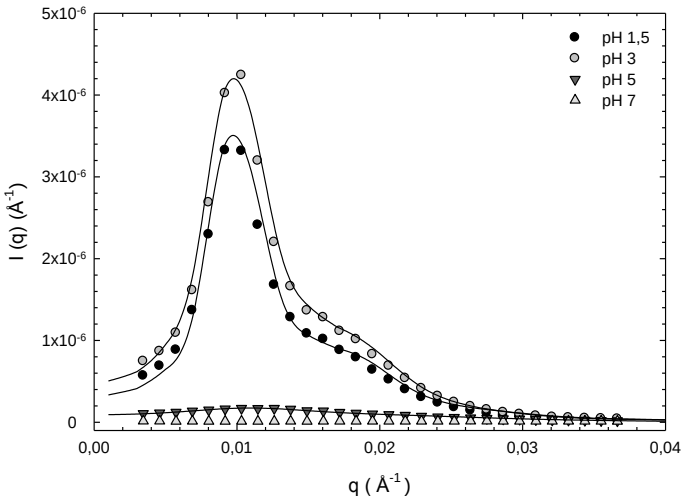


Figure 26 : Spectres de diffusion d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C et à différents pH. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

A partir des résultats de DNPA (Figure 26 et Tableau 5), les ajustements du modèle montrent que la fraction de PNIPAM-A10 impliquée dans les clusters à pH 5 est nettement mois importante qu'à pH 3 (14 % contre 73 %). Ce résultat est quantitativement en adéquation avec les analyses de DSC, dans les mêmes conditions.

De plus, à pH 5, lorsque des répulsions électrostatiques sont présentes, les micelles formées sont presque deux fois plus petites qu'à pH 3. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Petit et al[12] dans l'étude de PAMH-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM

(à même concentration en polymère et pour une quantité de greffons PNIPAM comparable). Il a ainsi été montré que les composés répulsifs conduisent à des systèmes plus stables possédant des agrégats plus petits (pour PAMH-*g*-PNIPAM, f_G = 0,55 et R_o = 75 Å à C_p = 80 g.L^{-1} ; des résultats identiques aux nôtres sont obtenus pour PAM-*g*-PNIPAM). Pour l'échantillon PAMH-*g*-PNIPAM (30 % acrylate de sodium / 70 % acrylamide), le squelette polyélectrolyte introduit des répulsions électrostatiques s'opposant à l'association des chaînes latérales PNIPAM. Dans notre cas, les répulsions se situent au niveau des greffons. Néanmoins, à pH 5 lorsqu'environ 40 % des motifs AA sont ionisés, on peut envisager une distribution hétérogène de ces charges mobiles sur les greffons thermo-sensibles. Ce phénomène décrit par Bokias et al[13] avec des polymères P(NIPAM-MADAP) permettrait d'expliquer l'existence d'une fraction résiduelle faible de greffons peu ou non ionisés capables de s'auto-associer ; l'autre fraction de greffons ionisés resterait insensible à la température.
A pH 7, la totalité des motifs AA sur les greffons est ionisée. Les répulsions dominent alors et la solution ne peut plus se structurer : il n'y a plus d'agrégats.

pH	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
1,5	122	316	0,64	263	2,39.10^{-9}
3	129	310	0,73	311	2,31.10^{-9}
5	75	225	0,14	61	2,25.10^{-9}

Tableau 5 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour des solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C et à différents pH.

Nous pouvons conclure que le nombre de motifs ionisables et la localisation des charges (greffon, squelette) influent de manière déterminante sur le processus d'auto-assemblage. Dans les paragraphes suivants, nous nous intéressons à l'introduction de différents composés à la solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10 à pH 7, afin de modifier ses propriétés.

2.4. Influence du sel

Des solutions de copolymères à 80 g.L^{-1} en présence de chlorure de sodium NaCl (0,5 M à pH 3 et 0,1 et 1M à pH 7) ont été préparées. Le sel a été ajouté directement dans les solutions préalablement solubilisées.

- **Influence du sel à pH 3**

A basse température, les viscosités complexes des solutions en absence et en présence de sel sont quasi identiques : le sel n'a donc pas d'influence sur la viscosité, ce qui est cohérent avec le caractère neutre des greffons à pH 3.
En revanche, l'ajout de NaCl facilite les interactions hydrophobes entre les greffons et la température d'association diminue d'une dizaine de degrés. Par un effet de « salting-out », le chlorure de sodium permet de passer à 28°C d'un état non associé dans l'eau à un état associé pour une concentration de 0,5 mol.L^{-1}. Comme cela a été décrit dans la littérature[12], les copolymères greffés à chaînons PNIPAM présentent une double sensibilité environnementale (température et force ionique). On couple donc un caractère thermo-épaississant à un effet « anti-polyélectrolyte » (augmentation de la viscosité avec la force ionique). L'amplitude de la viscosification est similaire dans les deux cas (Figure 27.b) : l'addition de sel ne semble pas changer les propriétés du réseau transitoire.

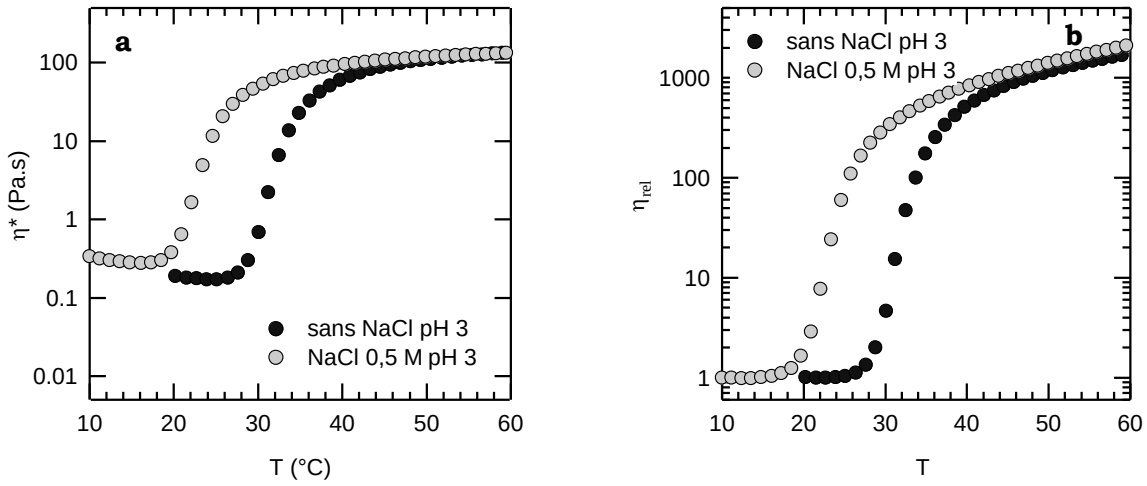


Figure 27 : Evolution de la viscosité (**a**) et de la viscosité relative (**b**) en fonction de la température pour PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (C_p = 80 g.L^{-1}) sans sel et en présence de NaCl 0,5 M à pH 3.

Les courbes de DSC (Figure 28) montrent également la baisse de solubilité dans l'eau lors d'ajout de sel. L'enthalpie des deux échantillons est similaire : les quantités de greffons participant à l'association sont à priori comparables.

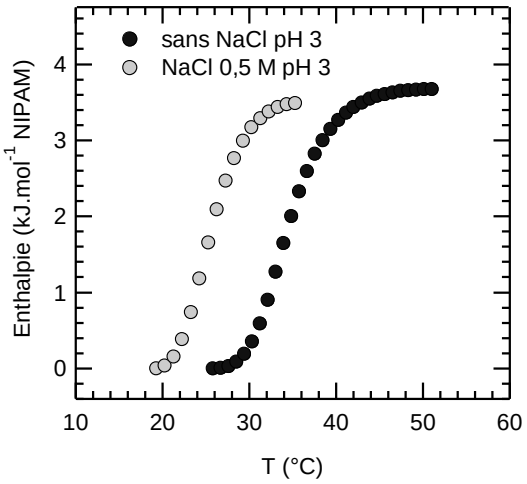


Figure 28 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (C_p = 80 g.L^{-1}) sans sel et en présence de NaCl 0,5 M à pH 3.

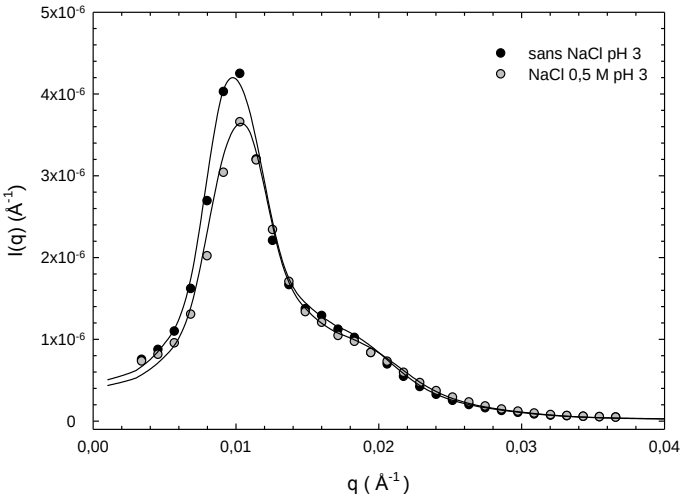


Figure 29 : Spectres de diffusion d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C en l'absence et en présence de NaCl (0,5 M) à pH 3. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

Les spectres de diffusion présentent des allures très proches et ne se distinguent que par leur différence d'intensité. Les résultats issus des ajustements montrent que la fraction de greffons dans les clusters est quasi identique. Les paramètres les plus pertinents (R et R_{HS}) sont très proches : on peut conclure que globalement les structures à 60°C du PAM-*g*-PNIPAM-A10 avec et sans sel à pH 3 sont similaires.

Lorsque les motifs acryliques des greffons ne sont pas ionisés, le sel n'a pas réellement d'influence sur la structure des micelles formées à haute température. Le seul changement est l'abaissement de la température de début d'association : d'après la série d'Hofmeister (voir Chapitre I), NaCl est un sel peu structurant et son seul rôle est ici d'appauvrir la couche d'hydratation autour des motifs NIPAM.

C_{sel} (M)	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
0	129	310	0,73	311	$3{,}31.10^{-9}$
0,5	124	300	0,71	277	$2{,}53.10^{-9}$

Tableau 6 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour des solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C avec et sans NaCl à pH 3.

- **Influence du sel à pH 7**

L'addition de NaCl à pH 7 modifie radicalement les propriétés viscoélastiques de la solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10 : alors que la viscosité du copolymère diminue de manière quasi continue avec la température à pH 7, elle augmente de 3 décades en présence de NaCl 1M (Figures 30.a et 31.a). Ce dernier écrante les répulsions électrostatiques présentes à pH 7 entre les greffons ionisés et favorise le processus associatif. Il faut cependant une quantité non négligeable de NaCl pour induire un phénomène associatif notable : la transition est assez faible à 0,1 M mais très marquée à 1 M. Dans ce dernier cas, la température de début d'association est même plus faible que celle d'un copolymère PAM-*g*-PNIPAM dans les mêmes conditions. Le sel a donc un double rôle : écranter les charges et faciliter les interactions hydrophobes entre les greffons (« salting-out »).
L'étude en DSC (Figure 30.b) confirme le caractère associatif de PAM-*g*-PNIPAM-A10 à pH 7 lorsque du sel est ajouté. Dans ce cas, la transition s'étale sur une trentaine de degrés. Comparé au peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10 à pH 3, l'enthalpie est plus faible (environ 1,8 contre 3,5 kJ.mol^{-1}) : la quantité de greffons participant à l'association est probablement assez faible. Pour une concentration en sel de 0,1 M, l'écrantage est encore faible : les interactions électrostatiques dominent et très peu de greffons sont associés.

La Figure 31.b montre que l'amplitude et la pente du phénomène de thermo-épaississement ne sont pas similaires en présence de sel, à pH 3 et 7.

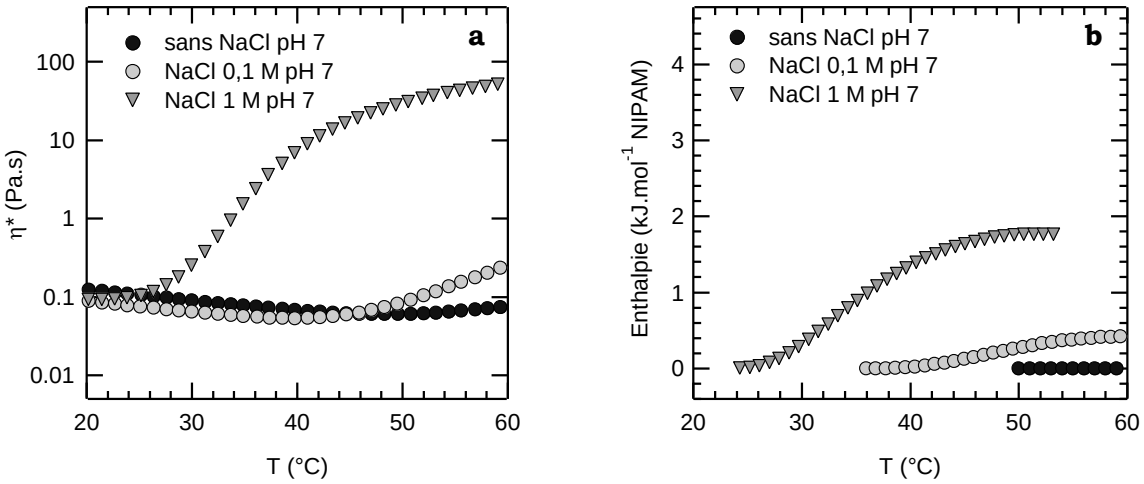


Figure 30 : Evolution de la viscosité (**a**) et de l'enthalpie (**b**) en fonction de la température pour PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (C_p = 80 g.L^{-1}) sans sel et en présence de NaCl à 0,1 et 1 M à pH 7.

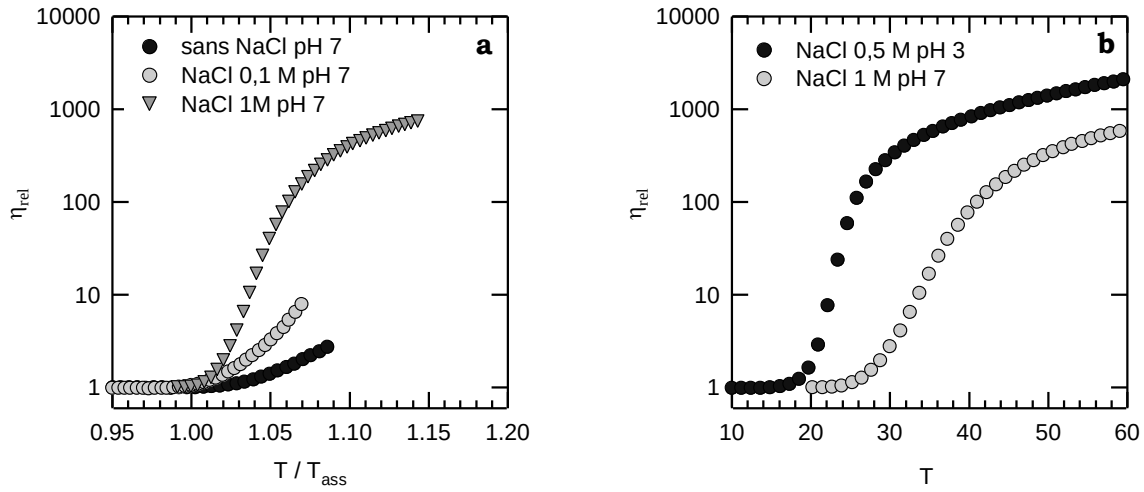


Figure 31 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la température du PAM-*g*-PNIPAM-A10-c dans différentes conditions.

L'étude des associations à l'échelle nanoscopique montre bien l'absence de structuration à pH 7 lorsqu'il n'y a pas de sel ou en présence d'une faible quantité (0,1 M) de NaCl (Figure 32).

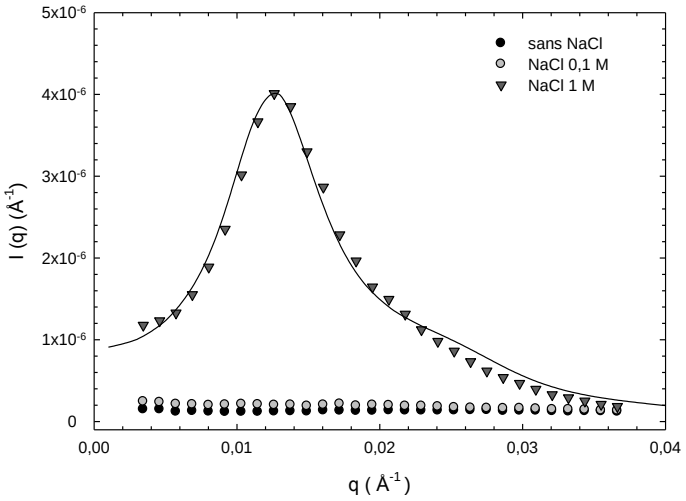


Figure 32 : Spectres de diffusion d'une solution de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C en l'absence et en présence de NaCl (0,1 et 1 M) à pH 7. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

Bien que la concentration en sel soit différente, nous pouvons cependant comparer la structure des copolymères en présence de NaCl à 60°C à pH 3 et 7 (Tableau 7). Nous pouvons remarquer que R diminue de manière importante alors que N_m augmente de manière inversement proportionelle : les micelles formées à pH 7 sont donc beaucoup plus petites mais plus nombreuses. Elles comportent également une fraction bien moins importante de greffons (26 % de greffons contre 71 % à pH 3), ce que les analyses de DSC avaient également montré.

C_{NaCl} - pH	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
0,5 M pH 3	124	300	0,71	277	$2{,}53.10^{-9}$
1 M pH 7	74	230	0,26	59	$4{,}36.10^{-9}$

Tableau 7 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour des solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c à 60°C et à différents pH.

3. MELANGE DE POLYMERE EN PEIGNE ET GREFFONS CHARGES

Au Chapitre 2 nous avons montré que des propriétés de complexation intéressantes étaient obtenues lors de mélange de télomères. Nous avons cherché à étudier les

mélanges de polymères greffés et de greffons chargés. Ces mélanges conduisent-ils également à des associations spécifiques ?

3.1. Peigne neutre et greffons chargés

Nous avons étudié tout d'abord les propriétés de mélanges de peignes PAM-*g*-PNIPAM-b et de greffons PNIPAM-A10-b. Pour cela, nous avons fixé la concentration de PAM-*g*-PNIPAM-b à 80 g.L^{-1} puis les greffons ont été ajoutés. La proportion de greffons indiquée correspond au pourcentage massique de greffons libres (PNIPAM-A10-b) par rapport à la totalité des greffons présents en solution. Ainsi, la notation 60 % correspond à un mélange comportant 60 % de greffons PNIPAM-A10 et 40 % de greffons PNIPAM appartenant au peigne.

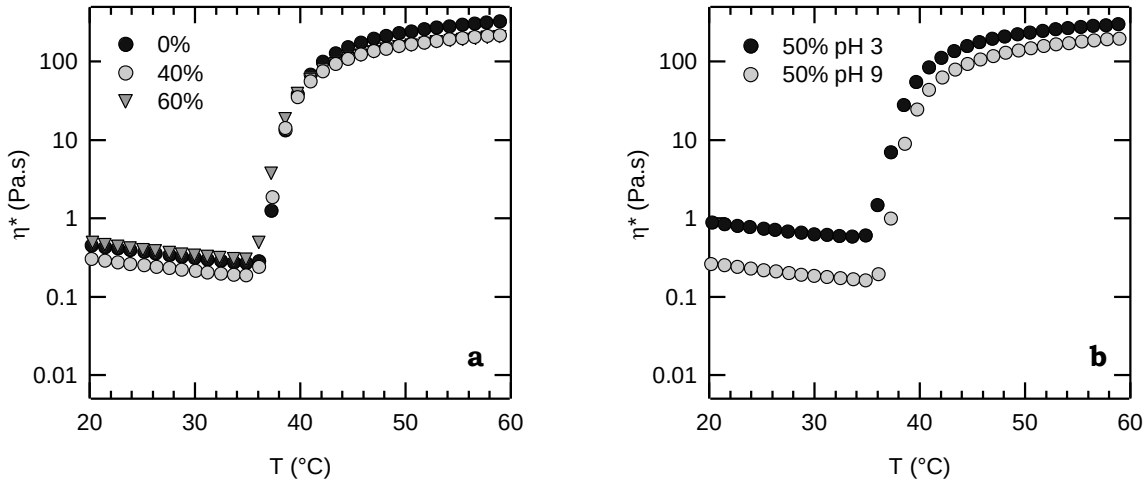


Figure 33 : Evolution de la viscosité en fonction de la température pour les mélanges PAM-*g*-PNIPAM-b / PNIPAM-A10-b. **a** : à pH 7, avec différentes proportions massiques de PNIPAM-A10 – **b** : à différents pH, à quantité égale de greffons libres et liés au squelette.

La Figure 33.a montre que l'addition d'une quantité de PNIPAM-A10 ne change pas les propriétés viscoélastiques de la solution à pH 7, aussi bien à 20°C qu'à 60°C : les masses molaires des télomères ajoutés sont relativement faibles et influent peu sur la viscosité. En changeant le pH, la température d'association du mélange n'est pas ou très peu modifiée (Figure 33.b). Le seul changement notable concerne la viscosité légèrement plus élevée observée à 20°C et pH 3. A pH 3, la formation de liaisons hydrogène entre les motifs NIPAM, AA voire AM pourraient être à l'origine de ce phénomène.

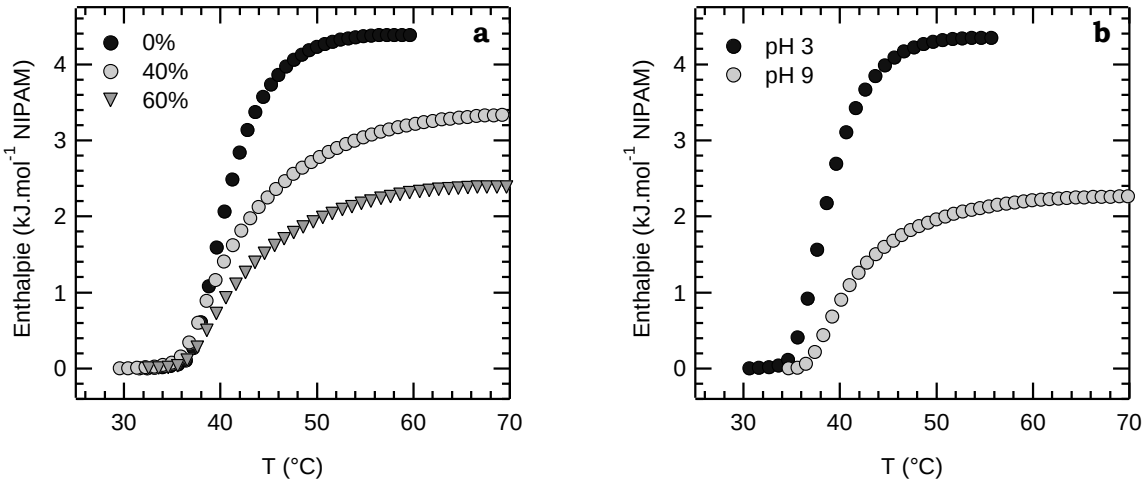


Figure 34 : Evolution de l'enthalpie en fonction de la température pour les mélanges PAM-*g*-PNIPAM-b / PNIPAM-A10-b. **a** : à pH 7, avec différentes proportions massiques de PNIPAM-A10 – **b** : à différents pH, à quantité égale de greffons libres et liés au squelette.

Les analyses calorimétriques montrent également que la température d'association reste inchangée en présence de greffons PNIPAM-A10 (Figure 34.a). Néanmoins l'enthalpie des mélanges est plus faible que celle du peigne seul. L'intégration des systèmes mixtes a été effectuée sur l'ensemble des greffons (PNIPAM et PNIPAM-A10). En faisant l'hypothèse que seuls les greffons PNIPAM interviennent dans le processus d'association, la valeur de l'enthalpie est environ 4 $kJ.mol^{-1}$ comme pour le peigne seul. Le comportement du mélange à pH 7 est semblable en tout point au cas du peigne seul, malgré une quantité importante de greffons PNIPAM-A10 ionisés à ce pH. Les études, effectuées au niveau macroscopique et microscopique, semblent montrer que les greffons libres PNIPAM-A10 ajoutés ne participent pas à l'association mais ne la gênent pas pour autant.

A pH 3, l'enthalpie reste élevée (Figure 34.b) : tous les motifs PNIPAM présents en solution, qu'ils soient « libres » ou « attachés », semblent donc s'associer. A pH 9, la température d'association semble un peu plus élevée qu'à pH 3. Cependant, les bornes d'intégration sont délicates à déterminées dans le cas des mélanges et la variation observée n'est pas forcément significative. A pH 7 et 9, les greffons PNIPAM-A10 sont ionisés et la baisse d'enthalpie observée à pH 9 est expliquée par le même phénomène qu'à pH 7 : seuls les greffons PNIPAM « attachés » participent à la formation du réseau transitoire.

3.2. Peigne chargé et greffons de charges opposées

3.2.1. Influence de la quantité de greffons libres ajoutés

Nous avons étudié les propriétés de solutions de peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10-c mélangés à des greffons PNIPAM-M10-c. La concentration de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c est fixée à 80 $g.L^{-1}$ puis les greffons sont ajoutés. Comme les mélanges précédents (cf 3.1.), la proportion de greffons indiqués correspond au pourcentage massique de greffons PNIPAM-M10-c libres présents dans la solution. Ainsi, la notation 75 % correspond à un mélange comportant 75 % de greffons PNIPAM-M10-c libres et 25 % de greffons PNIPAM-A10 présents sur le peigne. Toutes les solutions étudiées dans ce paragraphe ont été ajustées à pH 7 : les motifs AA et MADAP des greffons sont donc tous deux sous forme ionisée.
Les températures d'association T_{ass} et de gel T_{gel} sont définies comme précédemment. Le comportement observé lors d'un cycle chauffage/refroidissement montre que le phénomène de thermo-association est parfaitement réversible, sans hystérésis.

A 20 °C, la viscosité des mélanges semble légèrement plus élevée que celle du peigne seul (Figure 35). Nous avons vu précédemment (cf 3.1.) que l'ajout de greffons influait peu sur la viscosité. Ainsi, l'augmentation de viscosité à 20°C pourrait être la signature ici d'un complexe électrostatique de faible intensité entre greffons de charges opposés. La viscosité à 20°C est cependant légèrement plus faible pour les mélanges à 25 et 75 % de greffons PNIPAM-M10 : cette baisse s'explique par une concentration de charges non complexées plus importante que dans les autres échantillons.
En revanche, l'addition d'une faible quantité de PNIPAM-M10 change radicalement les propriétés viscoélastiques de la solution à 60°C : la viscosité augmente de 2 à 3 décades en fonction de la quantité de greffons ajoutés. Il y a donc bien formation d'un complexe électrostatique entre les greffons de charges opposées.
Les résultats issus de la rhéologie et de la DSC montrent que, d'une manière générale, la température d'association est équivalente pour les mélanges proches de la stœchiométrie (40, 50 et 60 %). Elle est légèrement plus élevée pour les autres mélanges (25 et 75 %).

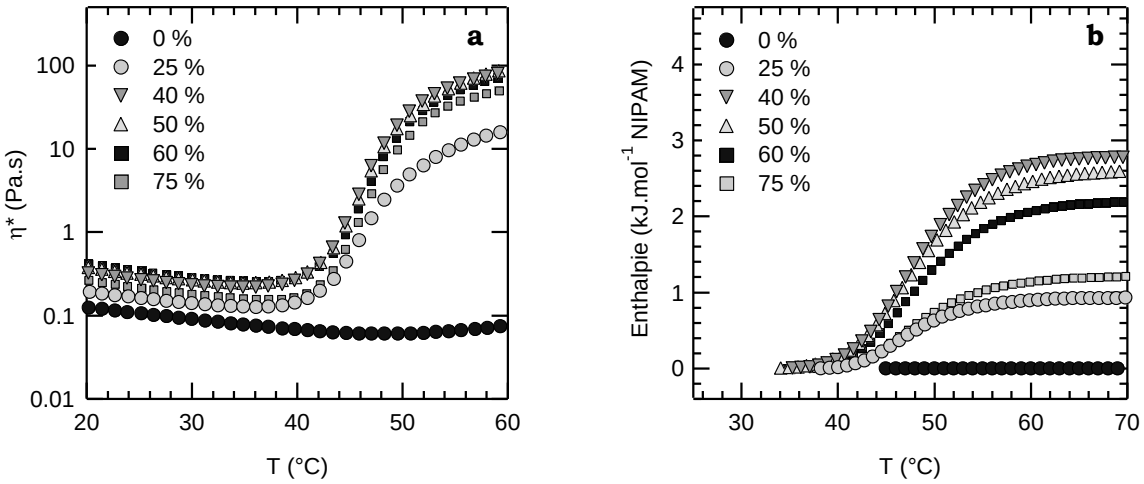


Figure 35 : Evolution de la viscosité (**a**) et de l'enthalpie (**b**) en fonction de la température pour des mélanges de copolymères PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (Cp = 80 g.mol^{-1}) et PNIPAM-M10-c à pH 7.

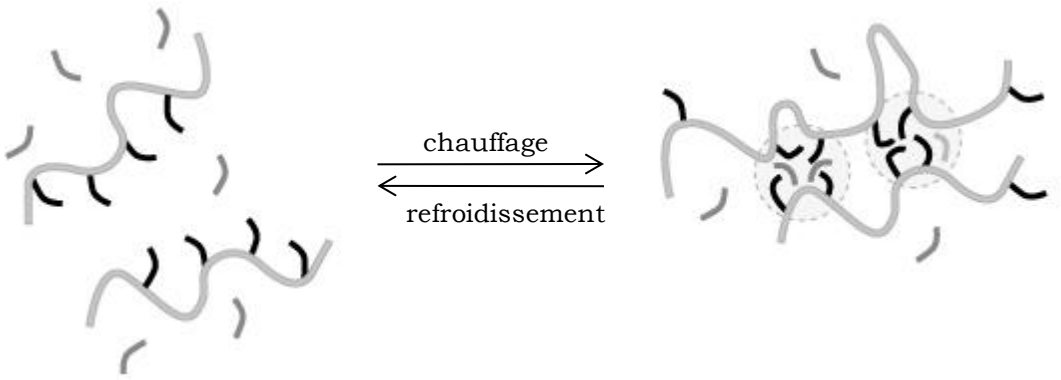


Figure 36 : Association avec la température de greffons libre avec un copolymère greffé thermo-associatif.

Nous avons montré que la transition de phase d'un mélange de polymères à LCST portant des charges opposées se produisait sur une gamme de température plus large que celles observées pour chacun des composés (Chapitre 2). Nous retrouvons ce même résultat sur la Figure 35.b, où la transition sol-gel s'effectue sur une trentaine de degrés, soit sur une plus large gamme que le peigne seul à pH 3.

Nous avons ajusté les courbes de diffusion avec le modèle micellaire décrit précédemment : le cœur sphérique est maintenant constitué d'une fraction f_G de greffons, incluant à la fois les greffons « libres » et les greffons liés au squelette. Les facteurs de contraste des greffons sont très proches et nous ne distinguons pas les greffons dans notre étude. Autour du cœur, on retrouve tout l'environnement extérieur : squelette, le reste des greffons et le solvant.

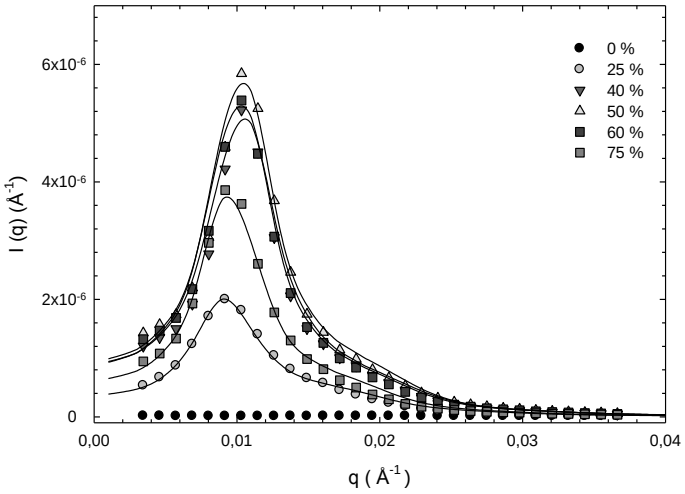


Figure 37 : Spectres de diffusion de mélanges PAM-*g*-PNIPAM-A10-c et greffons PNIPAM-M10-c à pH 7 et à 60°C. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

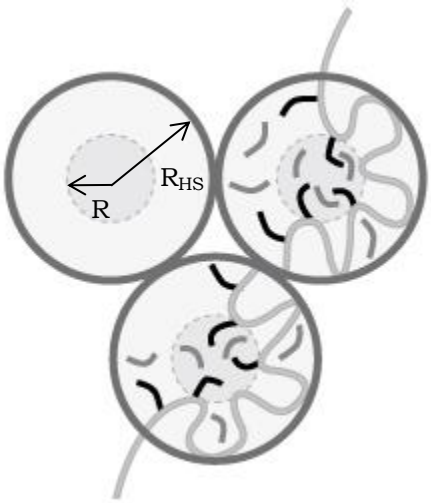


Figure 38 : Représentation du modèle micellaire utilisé pour ajuster les courbes de diffusion des mélanges de copolymères en peigne et de greffons libres ionisables.

Ce nouveau modèle s'ajuste bien avec les courbes expérimentales de diffusion (Figure 37). Comme nous l'avions supposé, la fraction de greffons imbriquée dans les micelles est la plus importante pour 50 % de greffons libres ajoutés (0,43) : un peu moins de la moitié des unités NIPAM participent donc à l'agrégation. Notons que f_G est identique pour 40 et 60 % de greffons PNIPAM-M10 ajoutés et plus faible pour 25 et 75 %. D'un point de vue quantitatif, ces valeurs sont en très bon accord avec les analyses de DSC. Il est également intéressant de remarquer que le rayon des cœurs est stable au-delà de 25 % de PNIPAM-M10 ajoutés. En revanche, le rayon de sphère dure reste constant autour de la stœchiométrie et réaugmente de

part et d'autre (25 et 75 %) en raison d'un excès de charge négative ou positive plus importante autour des micelles (Tableau 8).

Greffons (%)	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
25	117	320	0,27	232	$1,76.10^{-9}$
40	136	284	0,34	364	$2,78.10^{-9}$
50	138	290	0,43	381	$2,69.10^{-9}$
60	138	290	0,34	381	$2,66.10^{-9}$
75	138	312	0,16	381	$2,11.10^{-9}$

Tableau 8 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour différents mélanges de PAM-*g*-PNIPAM-A10-c et PNIPAM-M10 à 60°C à pH 7.

Cette étude permet de conclure que :

- l'association est optimale pour une quantité équivalente de greffons de charges opposées (complexe 1 : 1) : dans ce cas, un maximum de charges est complexée (Figure 39);
- avant la stœchiométrie (mélange à 25 %), une partie des greffons PNIPAM-M10 forme un complexe électrostatique avec leurs partenaires PNIPAM-A10 pendant qu'une partie importante des greffons PNIPAM-A10 reste ionisée et conserve des interactions répulsives à haute température. Au-delà de la stœchiométrie (mélange à 75 %), l'introduction d'un excès de greffons PNIPAM-M10 tend à inverser l'excès de charges sur le peigne et à affaiblir les propriétés associatives ;
- la température d'association est un peu plus importante pour des quantités faibles (25 %) ou importantes (75 %) de greffons PNIPAM-M10 ajoutés. Dans les deux cas, la présence d'un excès de charges électrostatiques tend à défavoriser l'association.

Nous pouvons supposer que l'addition d'une quantité trop importante de greffons PNIPAM-M10 tendrait à annuler les effets de la complexation : les propriétés observées seraient alors similaires à celles du peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10 seul à pH 7.

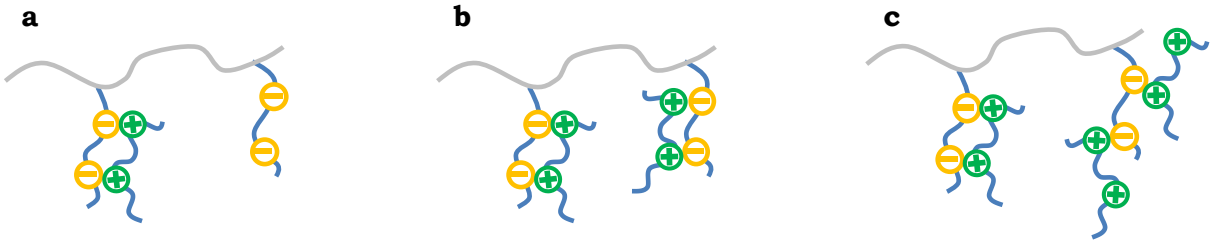


Figure 39 : Représentation schématique du comportement associatif des mélanges PAM-*g*-PNIPAM-A10 et PNIPAM-M10 avant (**a**), à (**b**) et après (**c**) stœchiométrie.

3.2.2. Influence du pH

Nous avons montré que l'association était optimale pour une quantité équivalente de greffons de charges opposées dans le mélange. Nous avons alors décidé de poursuivre notre étude dans ces conditions et de faire varier le pH (Figure 40). L'étude à pH 12 n'a pas été réalisée pour éviter tout problème d'hydrolyse du squelette d'acrylamide. La préparation des solutions reste similaire.

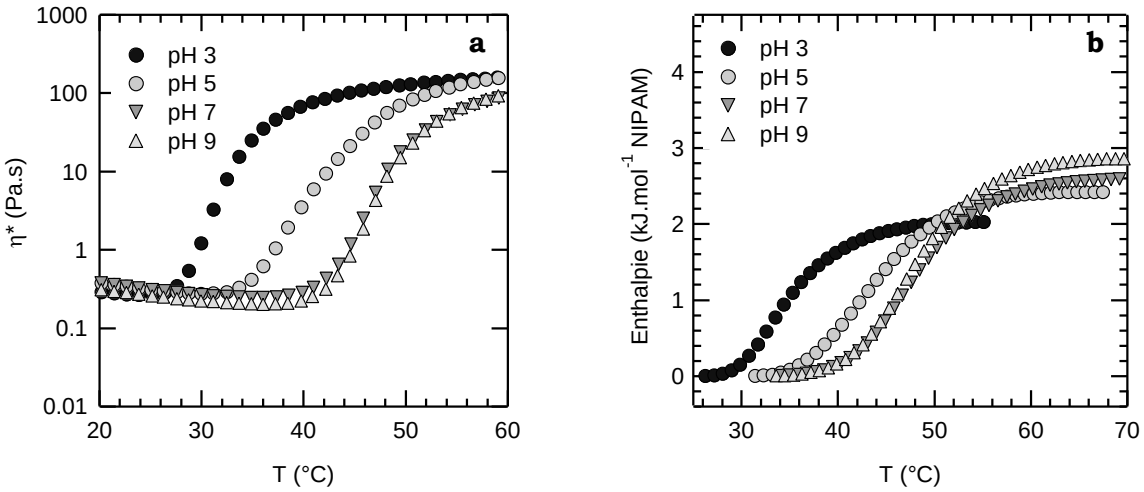


Figure 40 : Evolution de la viscosité (**a**) et de l'enthalpie (**b**) en fonction de la température pour des mélanges de copolymère PAM-*g*-PNIPAM-A10-c (Cp = 80 g.mol^{-1}) et PNIPAM-M10-c (50%) à différents pH.

L'étude des courbes de rhéologie (Figure 40.a) montre que le mélange de polymère (PAM-*g*-PNIPMA-A10 et PNIPAM-M10) à pH 3 a le même comportement viscoélastique que le copolymère en peigne seul : les températures de début d'association T_{ass} et de gel T_{gel} sont exactement les mêmes. L'amplitude de la

viscosification est également identique (Figure 41). Les mesures de DSC (Figure 40.b.) confirment que la transition est comparable : la température de début d'association et la gamme de température sur laquelle s'effectue la transition (environ 29°C) sont identiques. La seule différence est la valeur de l'enthalpie (environ 2 kJ.mol^{-1}). Mais dans le cas du mélange, l'intégration a été effectuée sur l'ensemble des greffons (PNIPAM-M10 et PNIPAM-A10). En faisant l'hypothèse que seuls les greffons PNIPAM-A10 interviennent dans le processus, la valeur de l'enthalpie est alors de 4 contre 3,8 kJ. mol^{-1} pour le peigne seul. Nous avons donc montré qu'à pH 3, le comportement du mélange est semblable en tout point au cas peigne seul, malgré une quantité importante de greffons PNIPAM-M10, ionisés à ce pH. Tout semble montrer que ces derniers ne gênent pas l'association, aussi bien au niveau macroscopique que microscopique. Ce résultat est également comparable à ce qui a été montré pour les greffons seuls (voir Chapitre 2).

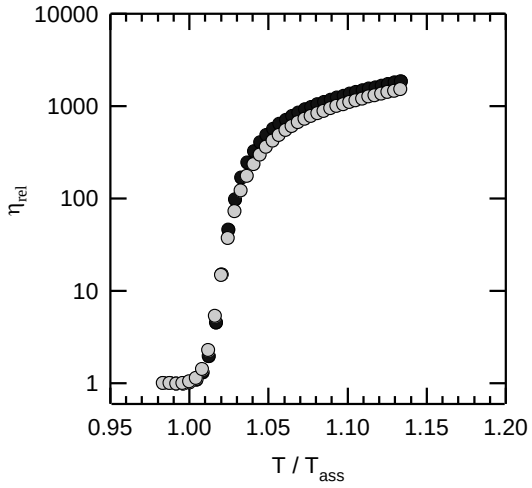


Figure 41 : Evolution de la viscosité relative en fonction de température réduite (T/T$_{ass}$) du PAM-*g*-PNIPAM-A10 à pH 3 sans (●) et avec (●) greffons PNIPAM-M10.

Le comportement à pH 7 a été discuté au paragraphe précédent et il est le même à pH 9. A pH 5, le comportement viscoélastique est plus important dans le cas du mélange que pour le polymère en peigne seul (Figure 40.a). La température d'association est abaissée d'environ 7°C et l'amplitude du phénomène viscoélastique est plus importante. De plus, il existe une température T$_{gel}$ à 65°C alors qu'elle n'avait pu être déterminée pour le PAM-*g*-PNIPAM-A10 à pH 5. L'écart entre T$_{gel}$ et T$_{ass}$ est de 34°C pour le mélange à pH 5 alors qu'il est, pour la même solution, de 6,5°C à pH 3 et de 13°C à pH 7 et 9.

Ces solutions ont été analysées par DNPA à 60°C, température à laquelle la structure n'évolue plus. Les pics de corrélations présentent des intensités

différentes et des maxima légèrement décalés notamment à pH 5 : on s'attend donc à avoir des variations structurales en fonction du pH étudié.

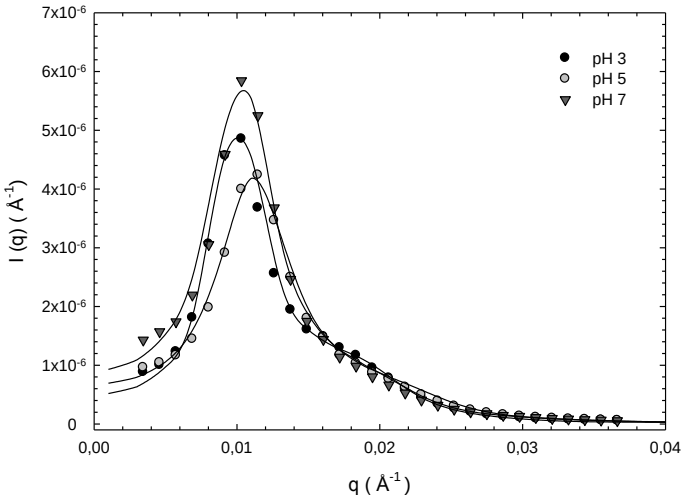


Figure 42 : Spectres de diffusion de mélanges PAM-*g*-PNIPAM-A10-c et greffons PNIPAM-M10-c à différents pH et à 60°C. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein).

La Figure 42 montre que les modèles s'adaptent bien aux points expérimentaux. La structure à pH 3 est très proche de celle du polymère en peigne seul (R = 129 Å et R_{HS} = 310 Å). De plus, en considérant que seuls les greffons liés au squelette participent à la micellisation, la fraction de greffons impliquée dans les agrégats est quasi identique (f_G = 0,73 pour le peigne seul). Tout semble confirmer l'hypothèse selon laquelle le peigne s'associe seul, sans que les greffons PNIPAM-M10 chargés n'interfèrent. A pH 7, seuls les greffons complexés se trouvent dans le cœur. Comparé à pH 3, la proportion globale de greffons participant au processus associatif est plus importante : les agrégats étant similaires, ils sont donc plus nombreux.

Les résultats à pH 5 sont plus complexes à interpréter car dans ces conditions les groupements carboxyliques sont partiellement ionisés : on est donc en présence d'un excès de charges positives sur l'ensemble des greffons. Néanmoins, nous avons observé en DSC que l'enthalpie globale exprimée par unité NIPAM varie peu avec le pH et la fraction f_G déterminée par DNPA confirme ce résultat. La différence majeure à pH 5 serait la formation d'agrégats plus petits et donc plus nombreux en relation avec l'excès de charges positives dans ces conditions (Tableau 9).

pH	R (Å)	R_{HS} (Å)	f_G	N_{ag}	N_m (Å^{-3})
3	135	308	0,37	357	$2,47.10^{-9}$
5	126	265	0,41	290	$3,37.10^{-9}$
7	138	290	0,43	381	$2,69.10^{-9}$

Tableau 9 : Valeurs des paramètres ajustables R, R_{HS} et f_G ainsi que de N_{ag} et N_m issues des différents ajustements du modèle pour des mélanges de PAM-*g*-PNIPAM-A10c et PNIPAM-M10 à 60°C à différents pH.

4. CONCLUSION

Les propriétés stimulables d'un nouveau type de copolymère en peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10 ont été étudiées par rhéologie, calorimétrie et diffusion de neutrons aux petits angles. Afin de déterminer l'impact de la modification des chaînes latérales thermo-sensibles, ces analyses ont été comparées à celles d'un copolymère PAM-*g*-PNIPAM. Nous avons ainsi montré que l'introduction d'acide acrylique dans les chaînes de PNIPAM conduisait à des propriétés viscoélastiques comparables (transition sol-gel) lorsque les motifs ne sont pas ionisés (pH 3). Cependant, les liaisons hydrogène entre motifs AA et NIPAM favorisent les associations et la gélification apparaît à des températures plus faibles. Le nombre de motifs ionisés influe de manière déterminante sur le processus d'auto-assemblage. Ainsi, à pH 5, lorsqu'environ la moitié des motifs acides est ionisée, la présence de répulsions électrostatiques entre les greffons défavorise leur auto-association en domaines hydrophobes et les agrégats formés sont deux fois plus petits qu'à pH 3. A partir de pH 7, lorsque tous les motifs acides sont ionisés, le phénomène de thermo-association devient négligeable et les solutions ne sont plus structurées. Pour conclure, un choix judicieux de la température et du pH, voire de la force ionique, permet de sélectionner finement les propriétés des solutions de polymère.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'assemblage de greffons « libres » ionisables et de copolymères en peigne à chaînes latérales neutre (PAM-*g*-PNIPAM) et ionisables (PAM-*g*-PNIPAM-A10). Bien que les mécanismes impliqués soient différents, les greffons libres peuvent s'associer aux peignes dans certaines conditions. Les greffons PNIPAM-A10 « libres » peuvent s'assembler aux copolymères en peigne PAM-g-PNIPAM à pH 3 grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les motifs AA et NIPAM. L'introduction à pH 7 de greffons complémentaires PNIPAM-M10, à des solutions de PAM-*g*-PNIPAM-A10 conduit à l'existence d'un complexe électrostatique faible à basse température, dont la déshydratation par chauffage devient le moteur d'un nouveau mécanisme associatif. Une étude plus approfondie a été réalisée sur les mélanges de polyélectrolytes. Nous avons discuté du rôle du pH et de la proportion de greffons « libres » ajoutée pour optimiser les associations. Ces associations spécifiques et sélectives permettent d'envisager la mise au point de systèmes de ciblage basés sur des processus de reconnaissance.

Références

(1) Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1859-1871.

(2) Mortensen, K.; Brown, W. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4128-4135.

(3) Liu, Y. C.; Chen, S. H.; Huang, J. S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2236-2244.

(4) Filali, M.; Aznar, R.; Svenson, M.; Porte, G.; Appell, J. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 7293-7301.

(5) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 5584.

(6) Beaudoin, E.; Borisov, O.; Lapp, A.; Billon, L.; Hiorns, R. C.; Francois, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7436-7447.

(7) Goldmints, I.; vonGottberg, F. K.; Smith, K. A.; Hatton, T. A. *Langmuir* **1997**, *13*, 3659-3664.

(8) Hervé, M. *Polymères greffés thermoassociatifs : de l'organisation en solution aux propriétés macroscopiques*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2002.

(9) Podhajecka, K. *Associating water-soluble copolymers : the role of hydrophobic side-chains on the self-assembling properties of grafted macromolecules*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI et Charles University, Prague, 2005.

(10) Barbier, V. *Développement, étude et applications de nouvelles matrices "intelligentes" pour l'analyse automatisée d'ADN par électrophorèse : séquençage, cartographie et diagnostic.*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2002.

(11) Petit, L. *Associations hybrides en milieu aqueux entre copolymères greffés et nanoparticules de silice : synthèse, structure et propriétés rhéologiques - Application aux formulations thermostimulables*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2006.

(12) Petit, L.; Karakasyan, C.; Pantoustier, N.; Hourdet, D. *Polymer* **2007**, *48*, 7098-7112.

(13) Bokias, G.; Vasilevskaya, V. V.; Iliopoulos, I.; Hourdet, D.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9757-9763.

Chapitre 5 : Propriétés d'association aux interfaces. Adsorption pH- et thermo-sensible.

L'étude des propriétés associatives en solution (Chapitre 2 et 4) est ici appliquée aux interfaces. Dans ce chapitre, nous présentons la structure de brosses d'homopolymères PAA (pH-sensible) et de PNIPAM (thermo-sensible), dont la synthèse et la caractérisation ont été décrites dans le Chapitre 3 de ce manuscrit. Les interactions spécifiques entre des brosses de polymères et des solutions macromoléculaires sont ensuite caractérisées. Deux techniques complémentaires (l'ellipsométrie et la réflectivité de neutrons) sont utilisées pour déterminer la structure des brosses. L'épaisseur et le profil de fraction volumique des brosses sont ainsi obtenus. Toutes les mesures sont effectuées lorsque les systèmes sont à l'équilibre, soit au bout de 30 minutes. Nous n'avons observé aucune évolution des mesures après ce temps. Le gonflement des brosses de PAA et PNIPAM et les processus d'adsorption liés étant différents, nous présentons les résultats sur ces brosses séparément. Les deux systèmes sont comparés dans une troisième partie.

1. BROSSES DE POLYMERE PH-SENSIBLE

1.1. Structure des brosses de PAA

Le gonflement des brosses de PAA, polyacide faible, est dépendant du pH. Nous avons suivi, par ellipsométrie et par réflectivité de neutrons, l'évolution du gonflement des brosses de PAA en fonction du pH. Les épaisseurs sèche et gonflée des brosses sont déterminées par ellipsométrie et les profils de densités des polymères sont obtenus par réflectivité de neutrons.

Les mesures d'ellipsométrie ont permis de déterminer l'épaisseur gonflée moyenne L (Å) de la brosse. Le Tableau 1 regroupe les valeurs de l'épaisseur moyenne et de l'indice de réfraction moyen des brosses gonflées de PAA. Les valeurs déterminées correspondent au meilleur ajustement des valeurs de tan ψ et cos Δ avec les données expérimentales (Figure 1).

L'épaisseur gonflée des chaînes de PAA greffées varie en fonction du pH de la solution. On observe que les brosses de PAA sont plus gonflées lorsque le pH

augmente, soit lorsque le taux d'ionisation des motifs AA augmente. L'étirement important des chaînes dans l'eau est cohérent avec un comportement de brosses de polyélectrolytes. La présence des contre-ions à pH élevé explique la forte pression osmotique exercée pour étirer les chaînes de polymère.

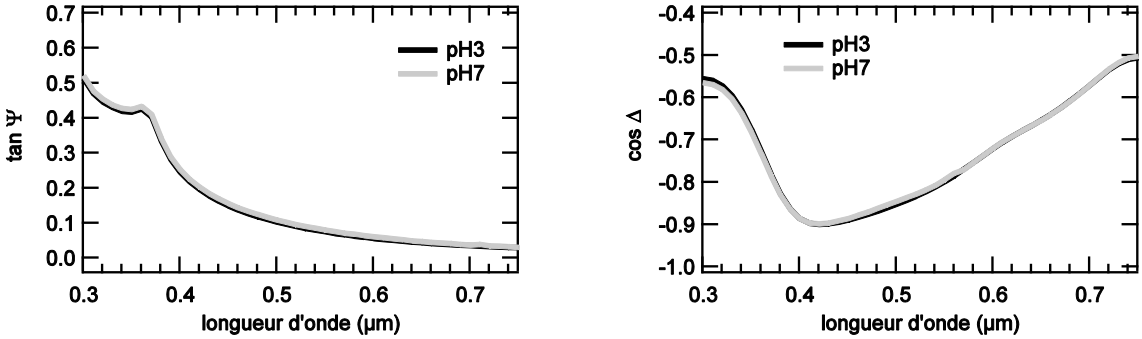


Figure 1 : Mesures spectroscopiques de tan ψ et cos Δ.

A partir de l'épaisseur moyenne gonflée et de l'indice de réfraction moyen, on peut estimer la valeur de la fraction volumique (ϕ) et calculer l'épaisseur de la brosse sèche (γ) à l'aide des relations suivantes :

$$n(\phi) = n_{eau} \times (1 - \phi) + n_p \times \phi$$

Avec n_{eau} et n_p les indices de réfraction de l'eau et du polymère (respectivement 1,33 et 1,52 pour λ = 632,8 nm).

On définit l'épaisseur sèche calculée γ_{calc} par : $\gamma_{calc} = L \times \phi$

La valeur de γ_{calc} permet de vérifier la cohérence des résultats trouvés (la valeur de γ mesurée sans solvant est de 28 Å).

On définit le degré de gonflement comme le rapport entre l'épaisseur gonflée et l'épaisseur à sec de la brosse, L/γ; il permet de quantifier l'étirement des chaînes en présence d'un bon solvant. Le degré de gonflement est près d'une fois et demi plus important à pH 7 qu'à pH 3.

pH	n	L (Å)	ϕ	γ_{calc}	L / γ
3	1,39	75	0,32	24	2,7
7	1,38	105	0,26	28	3,8

Tableau 1 : Caractéristiques des brosses de PAA issues des mesures par ellipsométrie. L est l'épaisseur moyenne gonflée, n l'indice de réfraction, ϕ la fraction volumique, γ_{calc} l'épaisseur à sec de la brosse calculée et L/γ le degré de gonflement.

Les brosses ont également été analysées par réflectivité de neutrons. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 2. Les franges de Kiessig ne sont pas très marquées aux trois pH : des profils mous sont attendus. Notons que la courbe à pH 9 présente plus d'oscillations : la brosse à pH 9 devrait avoir une couche plus épaisse.

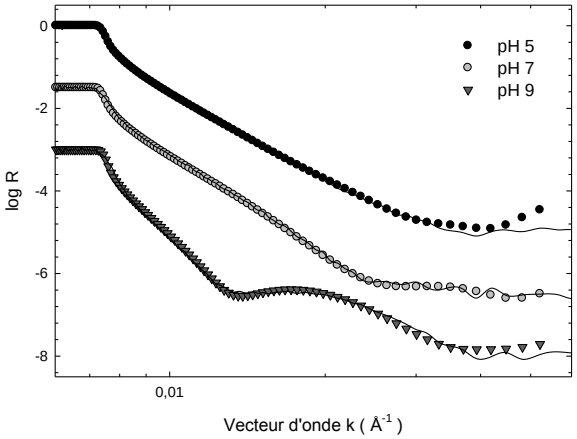


Figure 2 : Courbes de réflectivité de neutrons d'une brosse de PAA (Mn = 30 000 g.mol^{-1} et σ = 12,5.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde à différents pH. A chaque courbe expérimentale, correspond une courbe calculée (en trait plein). Les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité.

Pour chaque courbe expérimentale, nous réalisons le meilleur ajustement afin de déduire les profils de fraction volumique des brosses. La Figure 3 donne les profils de densité correspondants à la brosse de PAA (Mn = 30 000 g.mol^{-1} et σ = 12,5.10^{-4} Å^{-2}) à différents pH.

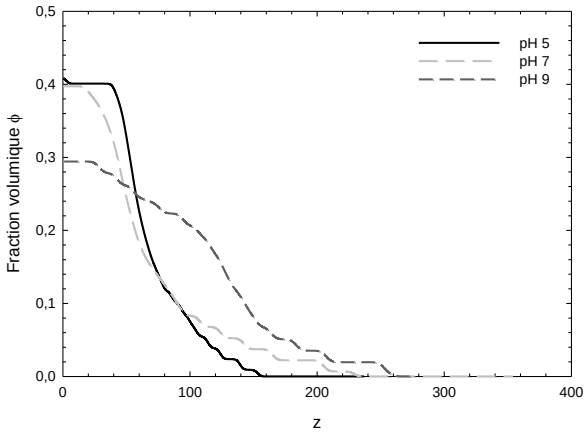


Figure 3 : Profils de fraction volumique d'une brosse de PAA (Mn = 30 000 g.mol-1 et σ = 12,5.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde à différents pH.

La brosse de PAA est plus étirée à pH 9 qu'à pH 5. En effet, l'étirement maximum est de l'ordre de 150 Å à pH 5, alors qu'il est de l'ordre de 250 Å lorsque la brosse est dans l'eau à pH 9. Lorsque le pH augmente, les monomères sont plus ionisés et la brosse est de plus en plus étendue loin de la surface. Les couches de PAA présentées ici contiennent une fraction d'eau importante (au moins 60 %).

On déduit du profil de fraction volumique $\phi(z)$ certaines grandeurs caractéristiques telles que l'épaisseur à sec γ et l'épaisseur gonflée L de la brosse. L'intégrale du profil de fraction volumique correspond à l'épaisseur sèche de la brosse : $\gamma = \int_0^\infty \phi(z)dz$. γ est aussi équivalent à la quantité de polymère par unité de surface.

La valeur de γ est indépendante de la forme du profil de fraction volumique. Ainsi, pour un même échantillon de brosse, γ ne doit pas varier lorsque l'on change le solvant, la température ou tout autre paramètre susceptible d'influencer la forme du profil de densité.

L'épaisseur caractéristique de la brosse L(Å) en présence de solvant est définie comme le rapport entre le moment d'ordre 1 et le moment d'ordre 0 de $\phi(z)$:

$$L = \frac{2\int_0^\infty z\phi(z)dz}{\int_0^\infty \phi(z)dz}$$

Le Tableau 2 regroupe les caractéristiques des brosses de PAA à différents pH.

pH	γ (Å)	L (Å)	L / γ
5	30	84	2,85
7	30	106	3,56
9	37	152	4,09

Tableau 2 : Caractéristiques des brosses de PAA issues des mesures de réflectivité de neutrons. γ est l'épaisseur à sec, L l'épaisseur moyenne gonflée de la brosse et L/γ le degré de gonflement.

Les différents états d'ionisation des brosses de PAA à pH 5, 7 et 9 peuvent expliquer les variations d'épaisseur gonflée ou du degré de gonflement. Dong et al.[1] ont estimé le pKa effectif des acides dans la région externe de la brosse (pKa^{surf} ~ 4,4) et le pKa effectif de brosses de PAA (pKa^{brosse} ~ 6,5-6,6). pKa^{surf} est comparable aux pKa du

monomère (4,5[2]) et de chaînes de PAA en solution (pKa^{sol} ~ 5,1[2]). En revanche, la valeur de pKa^{brosse} est plus importante que celle de pKa^{sol} : les groupes carboxyliques proches du substrat sont plus difficilement dissociés car le volume libre disponible autour de ces chaînes est très faible. Il est à noter que la densité de greffage et l'épaisseur de la brosse influent sur pKa^{brosse} . Ainsi, en fonction du pH d'étude, les brosses de PAA peuvent adopter plusieurs configurations (Figure 4).

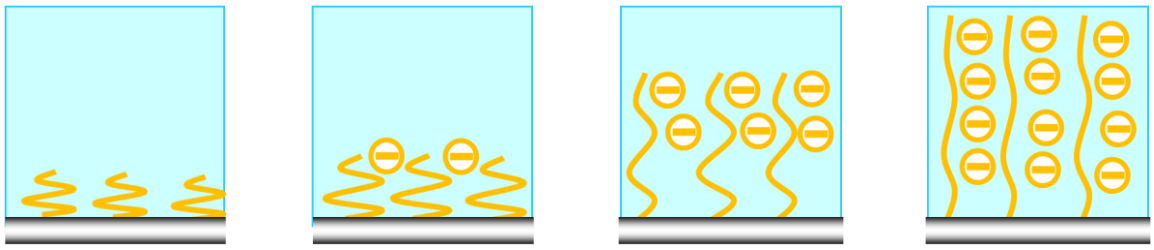


Figure 4 : Comportement de brosses de PAA en fonction du pH.

A pH 5, soit entre pKa^{surf} et pKa^{brosse} , seules les couches supérieures de la brosse sont ionisées. Ainsi, seulement cette partie de la brosse est étirée. A pH 7, soit à un pH légèrement supérieur à pKa^{brosse} , plus de 50 % de la brosse est ionisée. Cependant, les motifs AA proches de la surface restent protonés à ce pH : une partie de la brosse est donc étirée dans l'eau, l'autre est plus contractée sur la surface. A pH 9, la totalité des groupements acides de la brosse est ionisée : la brosse de PAA est donc très étirée dans l'eau.

Les résultats obtenus par ellipsométrie « *in situ* » et par réflectivité de neutrons sont comparés dans le Tableau 3. Les valeurs obtenues par les deux techniques expérimentales sont cohérentes, en particulier à pH 7.

pH	$L_{ellipsométrie}$ (Å)	$L_{neutrons}$ (Å)	L/γ (ellipsométrie)	L/γ (neutrons)
3	75	-	2,7	-
5	-	84	-	2,9
7	105	106	3,8	3,6
9	-	152	-	4,1

Tableau 3 : Comparaison des épaisseurs gonflées et degrés de gonflement issus des mesures d'ellipsométrie et de réflectivité de neutrons.

1.2. Adsorption de polymère sur les brosses de PAA

Le système d'étude est composé d'une brosse d'homopolymère PAA et de greffons PNIPAM-M10-c. Ces composés ont précédemment été étudiés séparément (respectivement au paragraphe 1.1 de ce chapitre et au Chapitre 2). Dans des conditions de pH favorables, les charges opposées des greffons et de la brosse devraient induire la formation d'un complexe électrostatique donc conduire à l'adsorption réversible de polymère sur les brosses de PAA. Nous discutons des caractéristiques des couches adsorbées dans cette partie.

1.2.1. Réversibilité de l'adsorption

L'adsorption de copolymères sur les brosses de PAA a d'abord été mise en évidence par des mesures d'ellipsométrie effectuées « à sec » sans solvant. Le principe de ces mesures est explicité ci-dessous.
Dans un premier temps, l'épaisseur sèche γ de la couche de PAA est mesurée après un rinçage intensif à pH 3 (■ du cycle i).
Une solution de PNIPAM-M10-c (C_p = 0,1 %) ajustée préalablement à pH 7 est ensuite versée sur la surface. Après 30 minutes, la surface est rincée dans un bain à pH 7 puis séchée sous azote. L'épaisseur (sèche) totale de la couche γ_{totale} est ensuite déterminée par ellipsométrie (Δ du cycle i).
La surface est finalement immergée dans une solution à pH 3, séchée puis remesurée (■ du cycle i+1).
L'ensemble de ces opérations est renouvelé.

Cette expérience confirme l'adsorption à température ambiante de greffons PNIPAM-M10-c à pH 7 (Figure 5). L'épaisseur sèche de la couche adsorbée ($\gamma_{totale} - \gamma$) est de l'ordre de 75-80 Å, ce qui est élevé comparé à l'épaisseur sèche initiale de la brosse. Nous avons vérifié que la couche adsorbée est résistante : elle ne se désorbe pas et ne varie pas lorsque l'échantillon subit différents rinçages à pH 7 ou lorsqu'il est placé dans un bain (à pH 7) aux ultra-sons.
La Figure 5 permet également de mettre en évidence le caractère réversible de l'adsorption. Lorsque l'environnement de la brosse est modifié (mise à pH 3), les greffons se désorbent. L'adsorption observée à pH 7 est donc liée à la formation

d'un complexe électrostatique. Ainsi, en ajustant la solution extérieure à un pH acide (pH 3), l'état d'ionisation de la brosse est modifié : il n'y a plus d'associations spécifiques entre les greffons et la brosse de PAA.
Enfin, la reproductibilité de ce phénomène est prouvée : les quantités de polymère adsorbées sont comparables d'un cycle à l'autre.

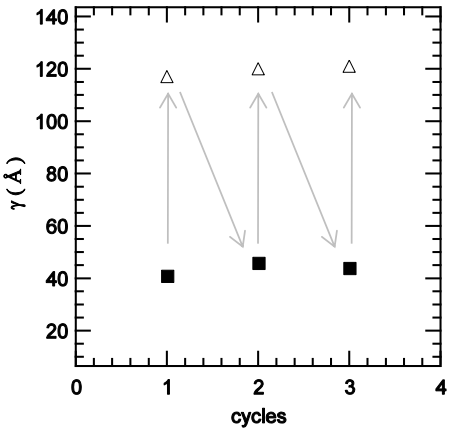


Figure 5 : Evolution des épaisseurs sèches γ (■) et γ_{totale} (Δ).

Des mesures d'ellipsométrie, effectuées « in situ » en présence d'une solution de polymère, confirment les observations précédentes (Figure 6). Le Tableau 4 regroupe les valeurs de l'épaisseur gonflée totale L_{totale} et l'indice de réfraction n_{total} du système « brosse-greffons adsorbés ». Les valeurs déterminées correspondent à un modèle dont les valeurs de tan ψ et cos Δ s'ajustent au mieux avec les données expérimentales.

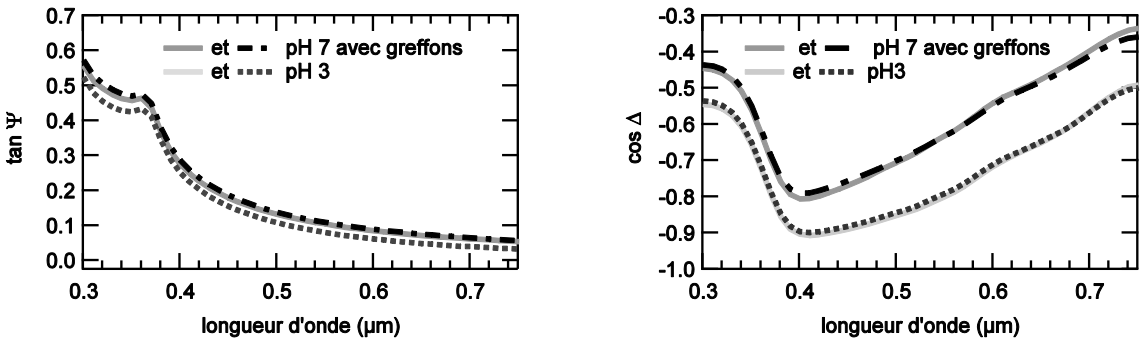


Figure 6 : Mesures spectroscopiques de tan ψ et cos Δ. Les traits pleins représentent les mesures du 1er cycle, les pointillés celles du 2ème cycle.

L'épaisseur gonflée moyenne est près de deux fois plus importante à pH 7 lorsque la brosse de PAA est en présence de greffons alors qu'elle est du même ordre de grandeur à pH 3. Des résultats très proches sont obtenus d'un cycle d'expérience à l'autre. Les valeurs de γ_{ads} à pH 7 et pH 3 sont bien distinctes et permettent de

quantifier l'adsorption. Notons que les valeurs γ_{ads} issues de l'ellipsométrie « *in situ* » sont plus faibles que celles obtenues par les mesures « à sec », quel que soit le pH : d'une part, les valeurs issues des neutrons sont calculées alors que celles obtenues par ellipsométrie sont mesurées. D'autre part, lors des mesures par ellipsométrie, la brosse sèche de PAA peut être encore hydratée après l'étape de séchage car les expériences ne sont pas réalisées sous atmosphère contrôlée. La couche d'hydratation peut conduire ainsi des valeurs surestimées.

pH	n_{total}	L_{totale} (Å)	ϕ_{total}	γ_{total}
7 (1)	1,40	190	0,37	74
3 (1)	1,39	80	0,32	28
7 (2)	1,40	195	0,37	72
3 (2)	1,39	95	0,32	30

Tableau 4 : Caractéristiques des couches adsorbées de greffons sur des brosses de PAA issues des mesures d'ellipsométrie. L est l'épaisseur moyenne gonflée, n l'indice de réfraction, ϕ la fraction volumique, γ l'épaisseur à sec de la brosse obtenue par calcul et L/γ le degré de gonflement. Le nombre en parenthèse fait référence aux cycles 1 et 2.

1.2.2. Influence de la concentration de polymère

L'influence de la concentration de polymère sur l'adsorption a aussi été étudiée par ellipsométrie. Le principe des mesures reste similaire à ce qui a été décrit précédemment (cf 1.2.1). Lors des différents cycles, seule la concentration en polymère est modifiée.

Trois concentrations différentes ont été testées (Figure 7). Quelle que soit la concentration de polymère, l'épaisseur sèche de polymère adsorbé reste importante (entre 70 et 80 Å). La variation en fonction de la concentration est très faible. Nous pouvons donc conclure que l'adsorption de polymère via la formation d'un complexe électrostatique est observée dès qu'une faible quantité de greffons est en solution. Par la suite, nous travaillerons avec des concentrations de greffons de 0,1 %, soit 1 $g.L^{-1}$.

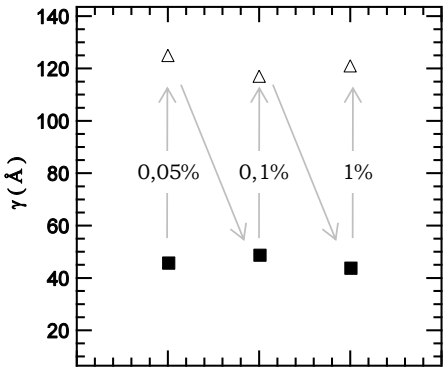


Figure 7 : Evolution des épaisseurs sèches γ (■) et γ_{totale} (Δ).

1.2.3. Structure de la couche adsorbée

La réflectivité de neutrons a été utilisée afin de caractériser la structure des brosses acides et de leur couche adsorbée à différents pH. Les courbes de réflectivité présentent plus d'oscillations lorsque la brosse à pH 9 est en présence de greffons (Figure 8.a) : on s'attend à observer une couche plus épaisse dans ces conditions, ce que le profil de fraction volumique de la brosse confirme (Figure 8.b). Nous constatons que la couche adsorbée est beaucoup plus étirée (L_{max} ~ 400 Å contre 250 Å sans les greffons). On observe également que la couche est plus dense à proximité du substrat : l'augmentation de la fraction volumique près de la surface laisse suggérer que les greffons s'interpénètrent dans la brosse. Cette hypothèse n'est valable que si le profil de la brosse n'est pas modifié en présence de greffons.

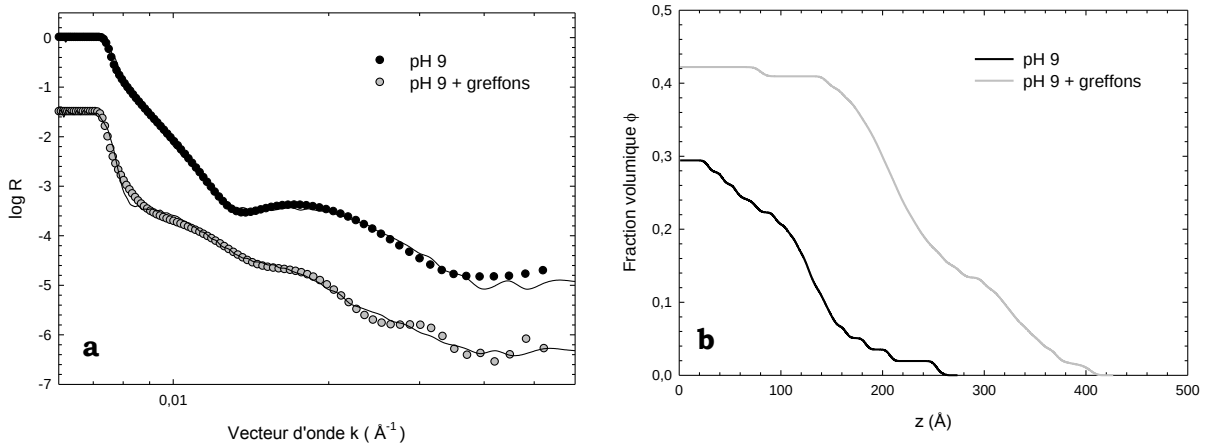


Figure 8 : Courbes de réflectivité de neutrons (**a**) et profils de fraction volumique correspondants (**b**) d'une brosse de PAA (Mn = 30 000 g.mol^{-1} et σ = 12,5.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau

lourde à pH 9 en absence et en présence de greffons PNIPAM-M10-c. Sur la Figure 8.a, les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité.

Nous avons comparé la structure de la couche adsorbée à pH 7 et pH 9. La Figure 9 montre les profils de fraction volumique de la brosse de PAA en présence de greffons PNIPAM-A10 adsorbés à différents pH. Nous constatons une différence importante dans la forme du profil à pH 9 : une couche dense en polymère s'étend sur près de 200 Å.

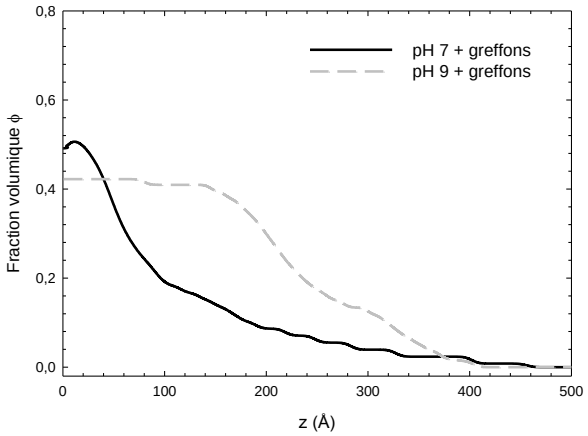


Figure 9 : Profils de fraction volumique d'une brosse de PAA (Mn = 30 000 g.mol^{-1} et σ = 12,5.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde en présence de greffons (C_p = 1 g.L^{-1}) et à différents pH.

Le Tableau 5 regroupe les caractéristiques de la brosse en présence de greffons PNIPAM-M10 à pH 7. A partir des valeurs de γ_{totale} et γ, nous pouvons calculer l'épaisseur sèche de la couche adsorbée γ_{ads} :

$$\gamma_{ads} = \gamma_{totale} - \gamma$$

De la même manière, nous pouvons estimer l'épaisseur gonflée de la couche adsorbée ($L_{ads} = L_{totale} - L$). Notons que cette démarche n'a de sens que si l'on suppose que le profil de la brosse reste inchangé en présence des greffons adsorbés. La quantité de polymère adsorbé est deux fois plus importante à pH 9 qu'à pH 7 (γ_{ads} et L_{ads} valent respectivement 68 Å et 119 Å à pH 9 contre environ 30 Å et 66 Å à pH 7). Ce résultat est à relier à la quantité de charges présentes sur les chaînes. A pH 9, les chaînes sont totalement ionisées (cf 1.1.), il y a donc beaucoup de sites potentiels pour l'adsorption.

Le ratio de la quantité de matière absorbée est également une donnée utile pour quantifier l'adsorption ; il est défini de la manière suivante :

$$\frac{\Gamma_{ads}}{\Gamma} = \frac{\gamma_{ads}}{\gamma} \times \frac{\rho_{greffon}}{\rho_{brosse}} \times \frac{M_{brosse}}{M_{greffon}}$$

Avec $\rho_{greffon}$ et ρ_{brosse} les masses volumiques relatives aux greffons et à la brosse (respectivement 1,38 et 1,08 g.cm^{-3}), $M_{greffon}$ et M_{brosse} les masses molaires moyennes des motifs des greffons et des brosses (respectivement 119 et 72 g.mol^{-1}).

La valeur de Γ_{ads}/Γ est deux fois plus importante à pH 9 qu'à pH 7. Il n'est finalement pas surprenant que Γ_{ads}/Γ soit supérieur à 1 à pH 9. D'une part, toutes les charges opposées des greffons et de la brosse ne participent pas à la complexation et des contre-ions sont présents dans le système. D'autre part, nous n'avons pas tenu compte du taux de charge effectif des composés car ce dernier est difficile à estimer en fonction du pH. Il est cependant probable que plusieurs motifs d'un même greffon soient impliqués dans la formation des complexes électrostatiques avec la brosse pour permettre l'adsorption.
A pH 7, seules les couches supérieures de la brosse sont ionisées. Un maximum de sites à proximité du solvant est complexé et les greffons sont adsorbés dans la région externe de la brosse. L'augmentation de γ_{ads} et Γ_{ads}/Γ entre pH 7 et pH 9 confirmerait l'interpénétration plus importante des greffons au sein de la brosse à pH 9.

pH	γ_{totale} (Å)	L_{totale} (Å)	γ_{ads} (Å)	L_{ads} (Å)	Γ_{ads}/Γ
7	57	172	27	66	0,70
9	105	271	68	119	1,43

Tableau 5 : Caractéristiques des couches adsorbées de greffons sur des brosses de PAA. γ_{totale} est l'épaisseur totale à sec du système, L_{totale} l'épaisseur gonflée et γ_{ads} l'épaisseur de la couche adsorbée ($\gamma_{ads} = \gamma_{totale} - \gamma$ au même pH) et Γ_{ads}/Γ le ratio de quantité de matière adsorbée.

Nous avons montré que le pKa des télomères P(NIPAM-MADAP) était de 8,9 (Chapitre 2). A pH 9, environ la moitié des greffons PNIPAM-A10 est donc protonés. En tenant compte du degré de polymérisation (100) et de la proportion de motifs MADAP dans le télomère (10 % soit environ 10 unités MADAP par chaîne), les greffons ne comporterait en moyenne que 5 charges par chaîne au pKa. Ceci peut apparaître faible pour permettre leur adsorption sur les brosses. L'adsorption aurait lieu préférentiellement avec les polymères les plus ionisés.

2. BROSSES DE POLYMERE THERMO-SENSIBLE

2.1. Structure des brosses de PNIPAM à température ambiante

Le gonflement des brosses de PNIPAM est dépendant de la température. Nous avons suivi par réflectivité de neutrons, l'évolution du gonflement d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau à température ambiante.
Les franges de Kiessig sont très peu visibles sur les courbes de réflectivité de la brosse de PNIPAM à température ambiante (Figure 10.a) et un profil de densité mou est attendu.

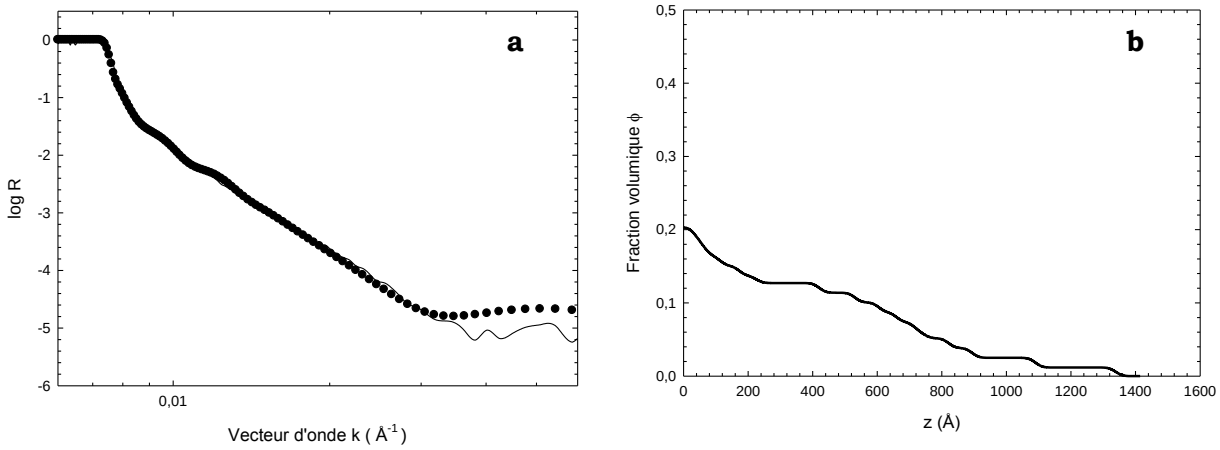


Figure 10 : Courbe de réflectivité de neutrons (**a**) et profil de fraction volumique correspondant (**b**) d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde à température ambiante.

Le profil de fraction volumique de la brosse (Figure 10.b) correspond au meilleur ajustement de la courbe de réflectivité expérimentale (Figure 10.a). Nous constatons que la brosse à température ambiante est très étirée (L_{max} ~ 1 400 Å et L = 806 Å). A cette température (T < LCST), les chaînes de polymère sont en bon solvant et sont donc très solvatées (Φ < 20 %). Le degré de gonflement de la brosse (L/γ) est très élevé (7,13) : cette valeur confirme la bonne qualité du solvant.

2.1.1. Effet de la densité de greffage

L'influence de la densité de greffage sur la structure de la brosse à température ambiante est étudiée avec des brosses de PNIPAM de masse molaire 121 000 g.mol^{-1} et de différentes densités de greffage.

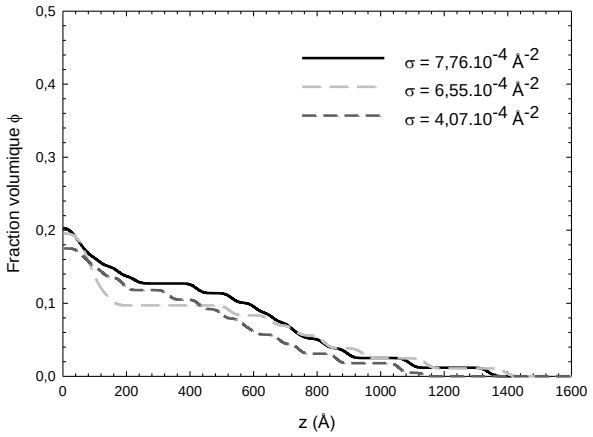


Figure 11 : Profils de fraction volumique de brosses de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1}) de densités de greffage σ = 7,76.10^{-4}, 6,55.10^{-4} et 4,07.10^{-4} Å^{-2} dans l'eau lourde à température ambiante.

Dans tous les cas, un profil très mou est obtenu (Figure 11). Les chaînes de polymère greffées sont très étendues et très hydratées (ϕ < 20 %).
Pour une même longueur de chaîne, la couche étirée est d'autant plus grande que la densité de greffage est importante (L_{max} ~ 1 400 Å pour σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2} et L_{max} ~ 1 200 Å pour σ = 4,07.10^{-4} Å^{-2}). Nous indiquons également dans le Tableau 6 les valeurs du degré de gonflement des brosses. La couche est plus gonflée pour de faibles densités de greffage (11,81 pour σ = 4,07.10^{-4} Å^{-2} contre 7,13 pour σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}).

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	L (Å)	L / γ
121 000	113	7,76.10^{-4}	806	7,13
121 000	95	6,55.10^{-4}	860	9,05
121 000	59	4,07.10^{-4}	697	11,81

Tableau 6 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères PNIPAM à température ambiante. Mn est la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, L l'épaisseur gonflée et L/γ le degré de gonflement de la brosse.

2.1.2. Effet de la longueur des chaînes

L'influence de la longueur des chaînes sur la contraction de la brosse à 60°C est étudiée avec des brosses de masses molaires moyennes 121 000, 70 000 et 11 900 g.mol^{-1}.

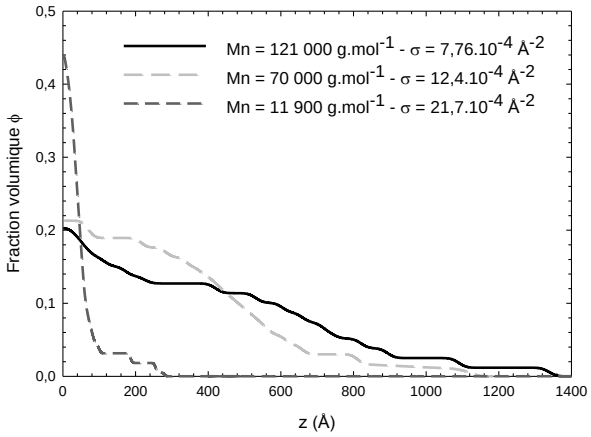


Figure 12 : Profils de fraction volumique de brosses de PNIPAM de longueurs de chaînes différentes (Mn = 121 000, 70 000 et 11 900 g.mol^{-1}) dans l'eau lourde et à température ambiante.

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	L (Å)	L / γ
121 000	113	7,76.10^{-4}	806	7,13
70 000	104	12,4.10^{-4}	611	5,88
11 900	31	21,7.10^{-4}	107	3,45

Tableau 7 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères PNIPAM à température ambiante. Mn est la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, L l'épaisseur gonflée et L/γ le degré de gonflement de la brosse.

Quelle que soit la masse molaire, les chaînes sont très étirées dans l'eau à température ambiante (Figure 12). L'étirement maximum est d'autant plus important pour des brosses de longueurs de chaînes élevées. Le Tableau 7 montre l'évolution du degré de gonflement avec la masse molaire des brosses. Plus les chaînes sont longues, plus le gonflement de la brosse est élevé. Cependant, il faut aussi tenir compte de la densité de greffage des échantillons. Ainsi, le profil des chaînes courtes est différent car la densité de greffage est très élevée : les motifs

NIPAM proche de la surface sont moins hydratés et une couche plus dense de polymère est observée près du substrat.

2.1.3. Lois d'échelle

Nous avons étudié le gonflement des brosses de polymère neutre PNIPAM à température ambiante, soit lorsqu'elles sont en bon solvant. Le gonflement des brosses de PNIPAM peut être comparé aux lois d'échelle prédites par la théorie en champ moyen.

La Figure 13 montre le degré de gonflement des brosses de PNIPAM dans l'eau à température ambiante en fonction de la densité de greffage. Nous constatons la diminution du degré de gonflement avec la densité de greffage. Ces données peuvent être ajustées par une loi de puissance avec un exposant égal à -0,69, proche de la valeur -2/3 prédite par la théorie d'Alexander et De Gennes pour une brosse de polymère en bon solvant[3-5].

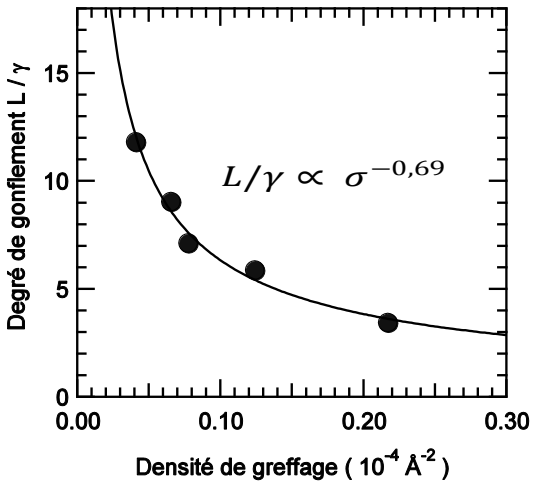


Figure 13 : Degré de gonflement des brosses de PNIPAM dans l'eau à température ambiante en fonction de la densité de greffage.

Soit une brosse à sec composée uniquement de chaînes de polymère. Le volume d'une chaîne est donné par $N \times a^3$ et aussi $\gamma \times D^2$ où a^3 est le volume d'une unité monomère, γ l'épaisseur à sec de la couche et D^2 la surface occupée par une chaîne. L'épaisseur à sec γ et la densité de greffage σ peuvent alors être reliées par :

$$\gamma = \frac{Na^3}{D^2} = Na^3\sigma$$

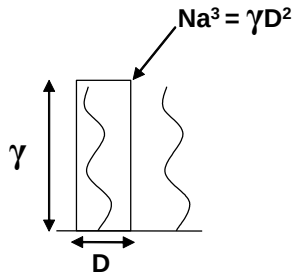


Figure 14 : Calcul de l'épaisseur à sec γ de la brosse à partir du volume occupé par une chaîne.

En utilisant la loi d'Alexander-De Gennes d'une brosse de polymère neutre en bon solvant ($L \propto Na^{5/3}\sigma^{1/3}$), le degré de gonflement L/γ peut s'exprimer par :

$$\frac{L}{\gamma} \propto N^0\sigma^{-2/3}$$

Notons que le degré de gonflement est indépendant de la longueur des chaînes et varie en fonction de la densité de greffage suivant une loi de puissance avec un exposant -2/3. Cette loi d'échelle permet de comparer des brosses de différentes longueurs de chaînes. L'équation précédente peut être appliquée si le rapport entre la taille du monomère en présence de bon solvant et à l'état sec est le même pour toutes les brosses, indépendamment de la densité de greffage. Cette hypothèse est vérifiée pour les densités de greffage étudiées. En effet, dans cette gamme de densités de greffage, la plus faible distance entre deux points d'ancrage (D = 21,4 Å) est bien plus grande que la taille d'un monomère (a = 5,1 Å).

Dans la Figure 15, le degré de gonflement des brosses de PNIPAM dans l'eau à température ambiante en fonction de la densité de greffage est représenté en échelle logarithmique. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus sur des brosses de poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) (PMADAME)[6] et de poly(4-vinylpyridine) (P4VP)[7] en présence de méthanol.

Il est à noter que les échantillons de PMADAME et de P4VP ont des gammes de densités de greffage différentes du fait des techniques de polymérisation employées. Toutes sont obtenues par « grafting from » mais les brosses de PMADAME sont préparées par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) et celles de P4VP par polymérisation radicalaire classique. La polymérisation par ATRP permet l'obtention de densités de greffage élevées (0,1 $nm^{-2} < \sigma < 0,5\ nm^{-2}$) qui ne sont pas

accessibles par polymérisation radicalaire classique (0,01 $nm^{-2} < \sigma < 0,1\ nm^{-2}$). La combinaison des échantillons PMADAME et P4VP fournit une courbe de référence sur deux décades de densités de greffage. Nos échantillons, synthétisés par « grafting onto », ont des densités de greffage intermédiaires.

Le meilleur ajustement de ces données donne une loi de puissance avec un exposant égal à -0,69. Cette valeur est très proche de la valeur de -2/3 obtenue par Alexander et de Gennes. Toutefois, nous observons un décalage de la droite ajustée, qui indique que le rapport entre la taille du monomère dans l'eau et à sec est différent pour les brosses de PNIPAM et pour celles de PMADAME et de P4VP. Ce décalage traduit que les brosses de PNIPAM dans l'eau à température ambiante sont plus gonflées et en meilleur solvant que les brosses de PMADAME et de P4VP dans le méthanol.

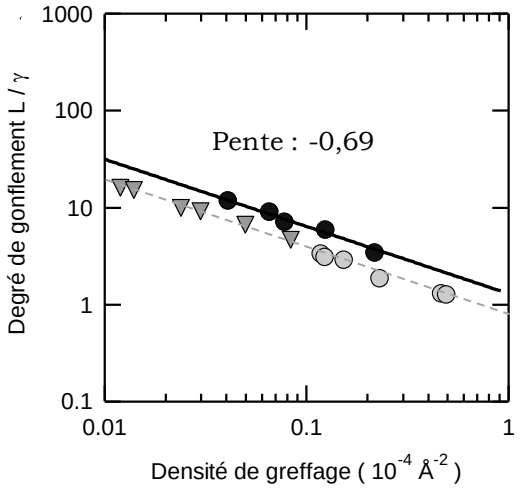


Figure 15 : Degré de gonflement de brosses de PNIPAM (●) dans l'eau, de PMADAME[6] (●) et P4VP[7] (▼) dans le méthanol en fonction de la densité de greffage.

2.2. Effet de la température sur la structure des brosses de PNIPAM

Nous étudions ici l'effet de la température sur la structure de brosses de PNIPAM. Nous comparons ci-dessous des échantillons à température ambiante et à 60°C. Nous avons choisi ces températures car elles sont bien éloignées de la LCST et de la transition de phase du PNIPAM. Cette étude sert dans la suite de référence pour l'analyse des couches adsorbées.

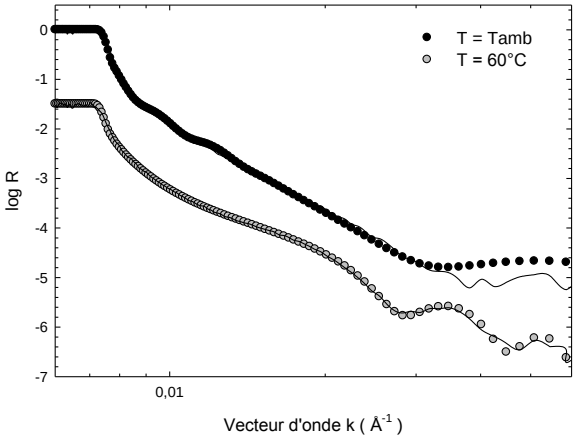


Figure 16 : Courbes de réflectivité de neutrons d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde à température ambiante et à 60°C. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein). Les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité.

Les franges de Kiessig sont plus marquées sur les courbes de réflectivité des brosses de PNIPAM dans le D_2O à 60°C (Figure 16). Des profils de densité abrupts sont donc attendus. Pour chaque courbe expérimentale, nous réalisons le meilleur ajustement correspondant aux profils de fraction volumique des brosses. La Figure 17 représente les profils de densité correspondant à la brosse de PNIPAM de masse Mn = 121 000 g.mol^{-1} et de densité de greffage σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2} à température ambiante et à 60°C. Le profil de la brosse sèche est également donné à titre indicatif.

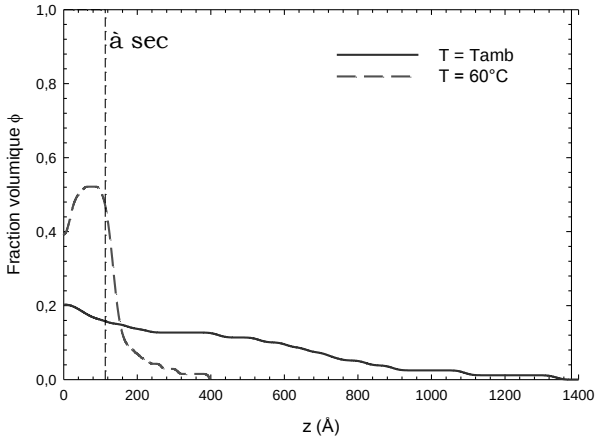


Figure 17 : Profils de fraction volumique d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde à température ambiante et à 60°C.

L'extension de la brosse à haute température est plus faible qu'à température ambiante (L_{max} ~ 400 Å contre L_{max} ~ 1 400 Å). A 60°C, la température d'étude est bien supérieure à la LCST du PNIPAM. Afin de minimiser le contact avec les molécules de solvant, les interactions polymère-polymère sont favorisées et nous observons bien la formation d'une phase riche en polymère. Comme les chaînes sont liées par leur extrémité à la surface, les chaînes de PNIPAM sont alors contractées vers le substrat. Cependant, elles ne sont pas complètement effondrées sur la surface car le profil reste différent de celui de la couche sèche.

Notons qu'à 60°C, nous observons une diminution non monotone du profil de densité à mesure que l'on s'éloigne du substrat. Cette évolution montre l'existence d'une zone de plus faible densité près de la surface. Cette zone est probablement due à l'effondrement des chaînes de PNIPAM à 60°C à proximité du solvant formant ainsi une couche « vitreuse ». Cette couche constituerait une barrière qui serait défavorable à la déshydratation des motifs NIPAM proches de la surface et empêchant ainsi un effondrement des chaînes plus important.
Yim et al[8] ont montré que le changement conformationnel de brosses de PNIPAM (Mn = 152 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}) se produisait entre 27 et 32°C (Figure 18) : la transition de phase de chaînes de PNIPAM greffées reste donc dans la même gamme de température qu'en solution. Dans les conditions de notre étude, les brosses de PNIPAM sont largement au-dessus de la LCST.

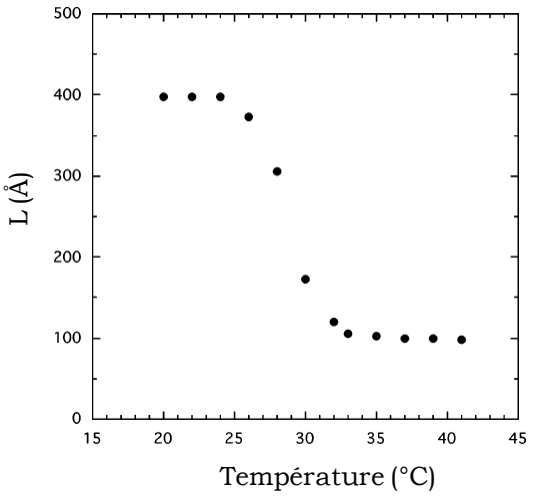


Figure 18 : Evolution de l'épaisseur gonflée en fonction de la température lors d'un refroidissement à partir de 41 °C, d'après Yim et al[8].

2.2.4. Effet de la densité de greffage

L'influence de la densité de greffage sur le comportement de la brosse à 60°C est étudiée avec des brosses de PNIPAM de masse molaire 121 000 g.mol^{-1} et de différentes densités de greffage (Figure 19 et Tableau 8).

Les trois profils ont la même allure (Figure 19) : quelle que soit la densité de greffage, les chaînes de PNIPAM sont effondrées sur la surface. Le Tableau 8 regroupe les caractéristiques des brosses de PNIPAM à 60°C. Dans les trois cas, les taux de gonflement ($L_{60°C}/\gamma$) sont supérieurs à 1 : l'effondrement des chaînes n'est donc pas total et une fraction de solvant résiduel est piégée dans la brosse de polymère. Le taux de gonflement augmente lorsque la densité de greffage diminue. Notons que le sens de variation du taux de gonflement (diminution du gonflement avec la densité de greffage) est le même à 60°C qu'à température ambiante mais les valeurs sont beaucoup plus faibles à 60°C.

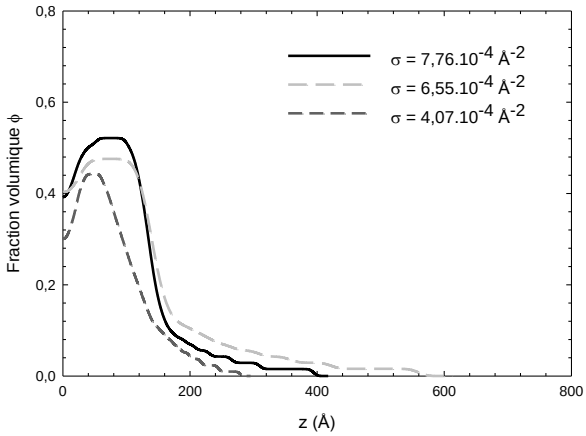


Figure 19 : Profils de fraction volumique de brosses de PNIPAM de masse Mn = 121 000 g.mol^{-1} de densités de greffage $\sigma = 7{,}76.10^{-4}$ Å^{-2}, $\sigma = 6{,}55.10^{-4}$ Å^{-2} et $\sigma = 4{,}07.10^{-4}$ Å^{-2} dans l'eau lourde à 60°C.

Afin d'évaluer l'efficacité des brosses stimulables à base de PNIPAM, nous déterminons le gain de déformation des brosses de polymère. Ce dernier est défini comme le rapport entre les maxima d'extension (L_{Tamb}) et de contraction des chaînes ($L_{60°C}$). Les gains de déformation obtenus sont plutôt proches. Nous pouvons en déduire que la déformation est importante sur la gamme de densité de greffage étudiée (l'étirement des chaînes est environ 4 fois plus faible qu'à température ambiante).

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	$L_{60°C}$ (Å)	$L_{60°C}$ / γ	L_{Tamb} / $L_{60°C}$
121 000	113	7,76.10^{-4}	185	1,6	4,4
121 000	95	6,55.10^{-4}	240	2,5	3,6
121 000	59	4,07.10^{-4}	152	2,6	4,6

Tableau 8 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères PNIPAM à 60°C. Mn est la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, L l'épaisseur gonflée, $L_{60°C}/\gamma$ le degré de gonflement de la brosse et $L_{Tamb}/L_{60°C}$ le gain de déformation.

2.2.5. Effet de la longueur des chaînes

L'influence de la longueur des chaînes sur la contraction de la brosse à 60°C est étudiée avec des brosses de différentes masses (121 000, 70 000 et 11 900 g.mol^{-1}). Les profils à 60°C présentent tous une contraction de la brosse (Figure 20). L'étirement maximum de chaînes de 121 000 g.mol^{-1} est de l'ordre de 400 Å alors qu'il vaut environ 200 Å pour des chaînes de 11 900 g.mol^{-1}).

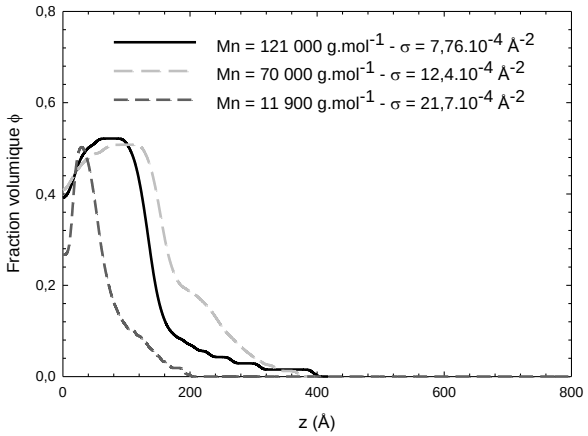


Figure 20 : Profils de fraction volumique de brosses de PNIPAM de longueurs de chaînes différentes (Mn = 121 000, 70 000 et 11 900 g.mol^{-1}) dans l'eau lourde à pH 7 et à 60°C.

Le Tableau 9 donne les caractéristiques des brosses étudiées. Il apparaît que le taux de gonflement des brosses diminue avec la masse molaire alors que le taux de déformation augmente fortement. L'effondrement des chaînes sur la surface est plus important pour les chaînes longues, synonyme d'une plus grande amplitude de déformation entre un état gonflé et un état effondré. Notons que le comportement

des chaînes courtes (11 900 g.mol^{-1}) est particulier : à température ambiante et à haute température, les profils sont similaires, les épaisseurs gonflées moyennes sont comparables et le gain de déformation est égal à 1. Deux hypothèses pourraient expliquer ce phénomène. D'une part, les chaînes de polymère sont courtes et le comportement observé serait plutôt celui d'une couche d'oligomères et non plus celui d'une brosse de polymère. D'autre part, la densité de greffage est relativement élevée et pourrait fortement influer sur le processus de solvatation/désolvatation du polymère.

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	$L_{60°C}$ (Å)	$L_{60°C}$ / γ	L_{Tamb} / $L_{60°C}$
121 000	113	7,76.10^{-4}	185	1,6	4,4
70 000	104	12,4.10^{-4}	222	2,1	2,7
11 900	31	21,7.10^{-4}	108	3,5	1,0

Tableau 9 : Caractéristiques des brosses d'homopolymères PNIPAM à 60°C avec Mn la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, L l'épaisseur gonflée, $L_{60°C}$/γ le degré de gonflement de la brosse et L_{Tamb}/$L_{60°C}$ le gain de déformation.

D'après la Figure 21, il apparaît clairement que le taux de déformation est fortement corrélé à la densité de greffage. Il semble ainsi, sans tenir compte des variations de masses molaires, que plus la densité de greffage est faible, plus la capacité de déformation des brosses est importante : les propriétés thermo-stimulables sont d'autant plus intéressantes pour des brosses peu denses.

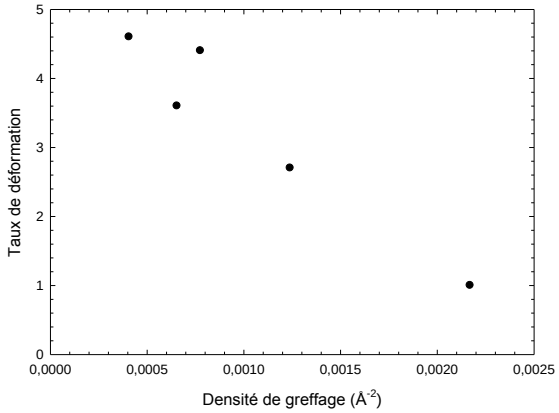
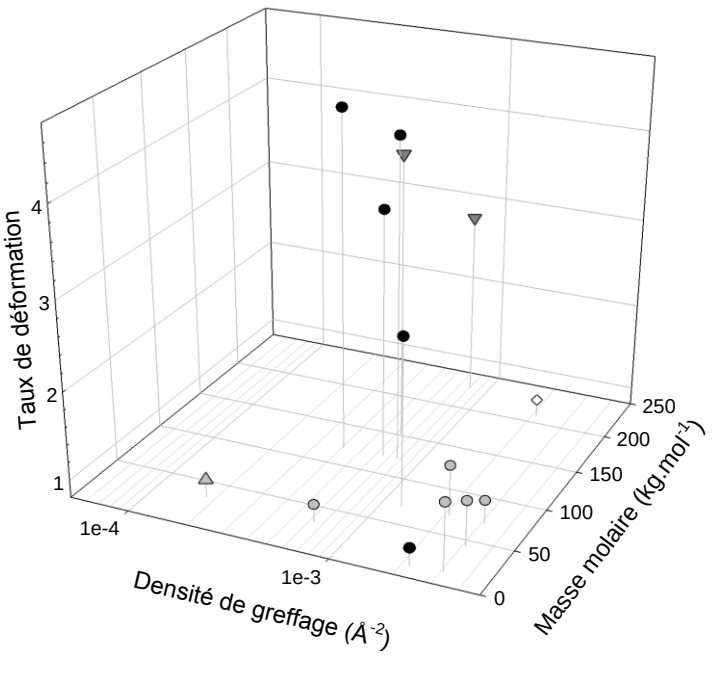


Figure 21 : Evolution du taux de déformation des brosses de PNIPAM en fonction de la densité de greffage.

Yim et al.[8-10] ont étudié par réflectivité de neutrons l'influence de la masse molaire et de la densité de greffage sur la structure de brosses de PNIPAM. Leurs échantillons ont été synthétisés par ATRP sur des substrats d'or ou de silicium. Les taux de déformation obtenus sont présentés sur la Figure 22 et sont comparés à nos résultats. Les brosses de Yim ont été étudiées à 40°C, soit bien au-dessus de la LCST (cf 2.2). Nos valeurs et celles de Yim sont comparables et permettent de dégager plusieurs tendances :

- Pour des chaînes courtes, le taux de déformation est faible sur toute la gamme de densité de greffage étudiée et vaut généralement 1 : la brosse de PNIPAM ne change pas de comportement lors du chauffage. Ceci confirme notre hypothèse selon laquelle les chaînes courtes greffées se comportent comme un tapis d'oligomère. Il convient donc de travailler avec des chaînes de polymère suffisamment longues pour observer une contraction nette des brosses.
- Pour des chaînes suffisamment longues, la déformation des brosses est importante (diminution d'amplitude d'un facteur 3 à 4,5) pour des densités de greffage intermédiaires, typiquement de 4.10^{-4} à 2.10^{-3} $Å^{-2}$.



r

Figure 22 : Evolution du taux de déformation de brosses de PNIPAM en fonction de la densité de greffage et de la masse molaire. Nos résultats (●) sont comparés avec ceux de Yim et al ([10] : ●),([8] :▼) et ([9] : ▲).

Des simulations numériques effectuées par Mendez et al[11] pour des brosses de PNIPAM ont montré que le taux de déformation est maximal pour une densité de greffage intermédiaire. Ils prédisent également que la déformation augmente avec la masse molaire des chaînes et le maximum de la déformation est observé pour de faibles densités de greffage lorsque la masse augmente. Nos résultats sont en accord avec ces simulations. Zhu et al[12] montrent également que les brosses de PNIPAM avec des chaînes courtes (2 500 à 10 000 $g.mol^{-1}$) ne s'effondrent pas sur la surface au-dessus de la LCST.
En conséquence, pour obtenir les propriétés souhaitées (amplitude de contraction plus ou moins importante), il est nécessaire de sélectionner une masse molaire moyenne et une densité de greffage appropriées.

2.3. Adsorption de polymère sur les brosses de PNIPAM

Le système d'étude est composé d'une brosse d'homopolymère PNIPAM et greffons PNIPAM-A10-b. Ces composés ont précédemment été étudiés séparément (respectivement au paragraphe 2.1 et 2.2 de ce chapitre et au Chapitre 2). Dans des conditions de température et de pH favorables, les greffons et la brosse devraient s'associer au sein de domaines hydrophobes et conduire à l'adsorption réversible de polymère sur les brosses de PNIPAM. Nous discutons des caractéristiques des couches adsorbées dans cette partie.

2.3.1. Réversibitité de l'adsorption

L'adsorption de copolymères sur les brosses de PNIPAM a d'abord été mise en évidence par des mesures d'ellipsométrie « à sec ». Le principe de ces mesures est explicité ci-dessous.
Dans un premier temps, la brosse de polymère est rincée dans un bain d'eau milli-Q à température ambiante, séchée puis l'épaisseur sèche γ de la couche de PNIPAM est mesurée (■ cycle i).
Une solution de PNIPAM-A10-b (C_p = 0,1 %) à pH 7 est alors versée sur la surface puis le système est chauffé à 60°C. Après 30 minutes, la surface est rincée dans un

bain chaud (60°C) à pH 7 puis séchée sous azote. L'épaisseur (sèche) totale de la couche γ_{totale} est ensuite mesurée par ellipsométrie (Δ cycle i).
La surface est finalement immergée dans une solution à pH 7 et à température ambiante, séchée puis remesurée (■ cycle i+1).
L'ensemble de ces étapes est renouvelé. Les résultats des différentes mesures sont représentés sur la Figure 23.

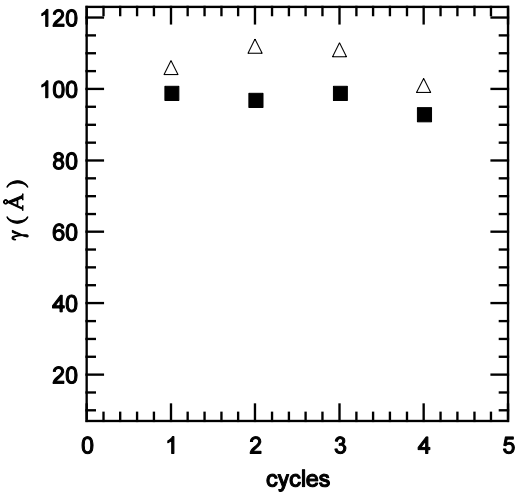


Figure 23 : Evolution des épaisseurs sèches γ (■) et γ_{totale} (Δ).

Cette expérience permet d'observer l'adsorption à haute température de greffons PNIPAM-A10-b à pH 7. L'épaisseur sèche de la couche adsorbée (γ_{totale}– γ) est de l'ordre de 7-15 Å, ce qui est assez faible. Ces faibles valeurs sont à relier à la manipulation délicate des surfaces lors du rinçage à chaud qui peut entraîner un « choc thermique ». En effet, malgré un transfert rapide des échantillons entre les bains d'immersion et de rinçage, les surfaces sont en contact avec l'air et la température n'est alors plus contrôlée. Nous montrerons avec les expériences de réflectivité de neutrons que l'épaisseur de la couche adsorbée est en réalité bien plus importante. La Figure 23 permet surtout de mettre en évidence le caractère réversible de l'adsorption. Lorsque l'environnement de la brosse est modifié (mise à température ambiante), les greffons se désorbent. Enfin, la reproductibilité de ce phénomène est prouvée : les quantités de polymère adsorbées sont comparables d'un cycle à l'autre.

Le pH n'a pas été choisi de manière arbitraire. Il est nécessaire que la solution extérieure à la brosse reste translucide pendant toute la durée de l'expérience car

on s'intéresse à l'adsorption des greffons et non pas à la formation d'un dépôt par précipitation. Or à pH 3 et 5, les télomères précipitent à haute température (cf Chapitre 2). A pH 7, il n'y a pas de macro-séparation de phase à 60°C : l'étude de l'adsorption à ce pH est donc idéale.

La structure de la couche de polymère adsorbée est analysée par réflectivité de neutrons. Les courbes de réflectivité de la Figure 24 sont bien distinctes à température ambiante, à 60°C et en présence de greffons à 60°C. En présence de télomères, les franges de Kiessig sont très nettes. Les franges sont plus nombreuses et leur période plus faible comparée à la brosse à 60°C : les profils de densité correspondants seraient plus abrupts avec des couches plus épaisses.

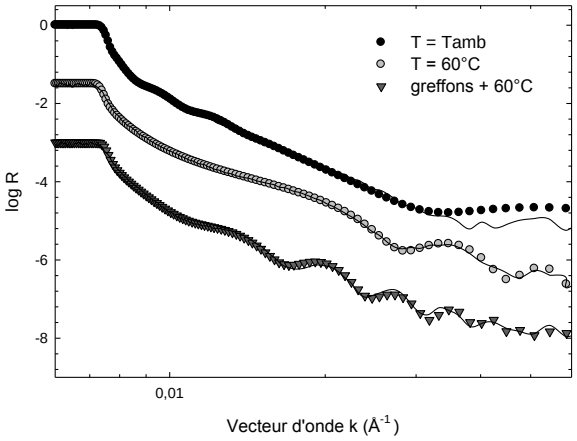


Figure 24 : Courbes de réflectivité des neutrons d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2}) dans l'eau lourde à température ambiante, à 60°C et en présence de greffons à pH 7 à 60°C. A chaque courbe expérimentale correspond une courbe calculée (en trait plein). Les courbes sont décalées pour une meilleure visibilité.

Le profil de fraction volumique du système adsorbé est plus proche du profil d'une brosse de PNIPAM à 60°C que celui à température ambiante : on observe une couche dense en polymère contractée vers le substrat comme pour une brosse de PNIPAM à 60°C (Figure 25). Cependant la couche est plus épaisse (L_{totale} ~ 380 Å avec les greffons contre $L_{60°C}$ ~185 Å sans) et l'étirement maximal est supérieur lorsque les greffons sont présents dans le milieu (L_{max} ~ 500 Å avec les greffons contre 400 Å sans).

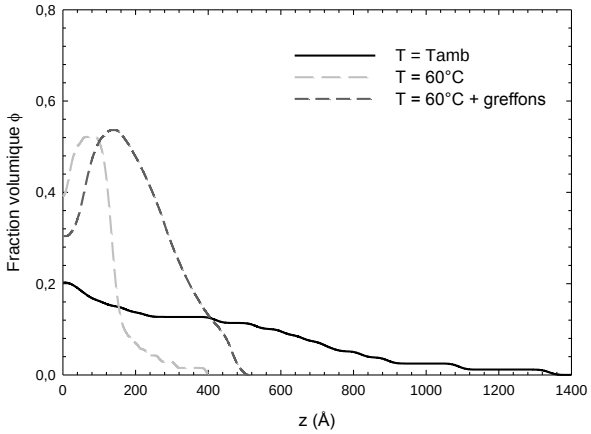


Figure 25 : Profils de fraction volumique d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10-4 Å^{-2}) à température ambiante, à 60°C et en présence de greffons PNIPAM-A10-b (C_p = 0,1 %) à 60°C.

En définitive, nous avons mis en évidence l'adsorption de greffons PNIPAM-A10 sur une brosse de PNIPAM. A première vue, cette adsorption était inattendue, si l'on tient compte des résultats présentés au Chapitre 4. En effet, nous avons montré que les télomères PNIPAM-A10 ne s'associent pas avec les copolymères PAM-*g*-PNIPAM à pH 7. Toutefois, en réflectivité de neutrons (cf annexe X), l'augmentation de l'épaisseur de la couche de polymère traduit la présence de greffons adsorbés sur la brosse de polymère. Tentons d'expliquer les interactions mises en jeu lors de l'adsorption. Le système est composé d'une brosse neutre de PNIPAM en contact avec des greffons libres PNIPAM-A10. Au pH d'étude (pH 7), ces télomères sont ionisés et ne devraient donc pas s'associer avec les chaînes de PNIPAM. Les caractérisations effectuées au Chapitre 2 montrent que les télomères comportent en moyenne 100 motifs par chaînes dont environ 10 unités AA (et une extrémité amine). Le procédé utilisé pour la synthèse est une télomérisation, c'est-à-dire une polymérisation radicalaire classique utilisant le transfert. Toutes les chaînes de polymère ne sont donc pas créées simultanément et sont donc distinctes. Statistiquement, il est tout à fait envisageable de trouver des chaînes comportant en moyenne moins de 8 motifs AA par chaîne, soit de composition proche de PNIPAM-A5. Nous avons montré au Chapitre 2 qu'une séparation de phase est observée pour les copolymères PNIPAM-A5. Ainsi l'adsorption observée serait le résultat de l'association des brosses PNIPAM avec des télomères comportant une fraction d'AA un peu plus faible. Ces polymères sont en quantité suffisante dans la solution à 0,1 % pour conduire à une adsorption significative mais en quantité trop faible pour

qu'une macro-séparation de phase soit observée dans le volume. Notons que le volume de la solution en contact avec la brosse (~12 mL) est important et constitue un grand réservoir de télomères pour l'adsorption. L'adsorption est préférentielle et sélective avec les télomères les moins chargés.

2.3.2. Influence de la concentration de polymère

L'influence de la concentration de polymère sur l'adsorption a été étudiée par ellipsométrie. Le principe des mesures reste similaire (cf 2.3.1). Lors des différents cycles, seule la concentration de polymère est modifiée.
Trois concentrations différentes ont été testées (Figure 26). Quelle que soit la concentration en polymère, l'épaisseur totale de la couche adsorbée reste inchangée (entre 6 et 9 Å). Nous pouvons conclure que l'adsorption de polymère se produit dès qu'une faible quantité de greffon est en solution. Ce résultat est comparable à ce qui a été observé pour l'adsorption de greffons PNIPAM-M10 sur des brosses de PAA, bien que les mécanismes à l'origine de l'association soient différents.
Par la suite, nous travaillerons avec une concentration en greffons de 0,1 %. Cette concentration a l'avantage de ne pas consommer trop de polymère.

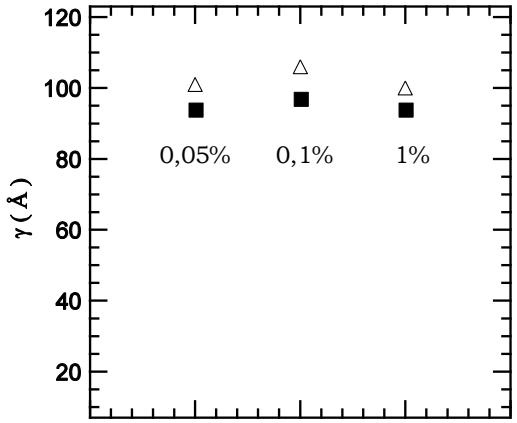


Figure 26 : Evolution des épaisseurs sèches γ (■) et γ_{totale} (Δ).

2.3.3. Effet de la densité de greffage

L'influence de la densité de greffage sur l'adsorption est étudiée avec des brosses de PNIPAM de masse molaire 121 000 g.mol^{-1} et de différentes densités de greffage.

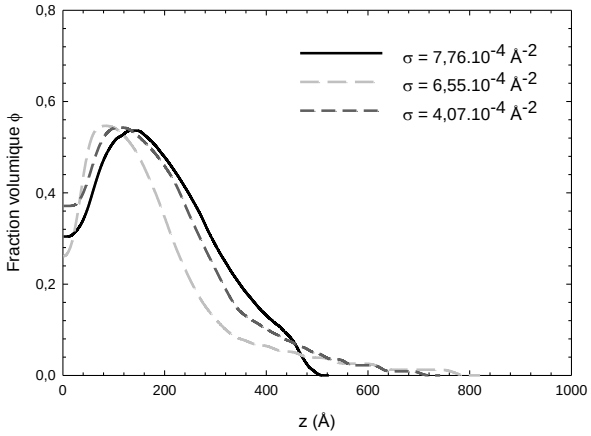


Figure 27 : Profils de fraction volumique de brosses de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1}) de densités de greffage variables en présence de greffons PNIPAM-A10-b à 60°C.

Les profils obtenus pour les différentes densités de greffage sont comparables : tous les profils présentent une zone riche en polymère à proximité de la surface (Figure 27). Cependant, pour de faibles densités de greffage, la couche de polymère semble plus étendue à l'interface polymère-solvant. Le Tableau 10 présente les caractéristiques des différents systèmes adsorbés à 60°C. Globalement les épaisseurs totales sèches et gonflées sont du même ordre de grandeur. Les valeurs Γ_{ads}/Γ montrent que la quantité de matière adsorbée est identique pour de grandes densités de greffage. Dans ce cas, la couche adsorbée représente, en quantité de matière, environ 40 % du système total.

Pour la densité de greffage la plus faible, l'épaisseur sèche de la couche adsorbée (γ_{ads}) est plus élevée que la couche (sèche) initiale (γ) de la brosse et est bien supérieure aux autres systèmes. De plus, le ratio de quantité de matière adsorbé est bien plus important que pour les deux autres systèmes et est supérieur à 1. L'adsorption est donc nettement plus importante lorsque la densité de greffage est faible : le volume libre facilite les interactions avec les chaînes en solution et les télomères peuvent plus facilement s'adsorber.

Ainsi, pour favoriser l'adsorption de greffons sur des brosses de PNIPAM, il faut travailler avec de faibles densités de greffage.

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	γ_{totale} (Å)	L_{totale} (Å)	γ_{ads} (Å)	L_{ads} (Å)	Γ_{ads} / Γ
121 000	113	7,76.10^{-4}	157	376	44	298	0,4
121 000	95	6,55.10^{-4}	132	349	37	263	0,4
121 000	59	4,07.10^{-4}	158	374	99	322	1,7

Tableau 10 : Caractéristiques de couches adsorbées de greffons sur des brosses de PNIPAM à 60°C. Mn est la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, L_{totale} l'épaisseur totale gonflée, γ_{ads} et L_{ads} respectivement l'épaisseur sèche et gonflée de la couche adsorbée et Γ_{ads}/Γ le ratio de quantité de matière adsorbée.

2.3.4. Effet de la longueur des chaînes de la brosse

L'influence de la longueur des chaînes de PNIPAM sur l'adsorption est étudiée avec des brosses de PNIPAM de masse molaire 121 000, 70 000 et 11 900 g.mol^{-1}.
Les profils de densité obtenus sont similaires (Figure 28). Le Tableau 11 regroupe les caractéristiques des systèmes adsorbés à 60°C. Pour des chaînes de 121 000 et 70 000 g.mol^{-1}, les paramètres caractéristiques de l'adsorption (γ_{totale}, L_{totale}, γ_{ads} et L_{ads}) sont proches. Le ratio de quantité de matière diminue légèrement avec la masse molaire des chaînes. Cependant la densité de greffage des échantillons n'est pas comparable.

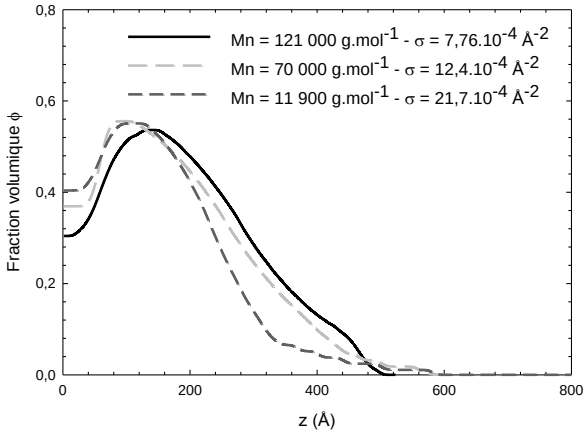


Figure 28 : Profils de fraction volumique de brosses de PNIPAM de différentes masses molaires (Mn = 121 000, 70 000 et 11 900 g.mol^{-1}) en présence de greffons PNIPAM-A10-b (C_p = 0,1 %) à pH 7 et à 60°C.

Les brosses avec des chaînes courtes et de densité de greffage très élevées sont à priori plus autophobes (cf 2.2.5) et on pourrait donc s'attendre à ce qu'elles soient moins favorables pour l'adsorption. En fait, nous observons une adsorption bien supérieure dans ce cas (Γ_{ads}/Γ = 3,5). A 60°C, il n'y a pas d'effondrement des chaînes. Comparée aux brosses effondrées, la brosse présente plus de motifs NIPAM disponibles donc plus de sites potentiels pour l'adsorption.

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	γ_{totale} (Å)	L_{totale} (Å)	γ_{ads} (Å)	L_{ads} (Å)	Γ_{ads} / Γ
121 000	113	7,76.10^{-4}	157	376	44	298	0,4
70 000	104	12,4.10^{-4}	154	354	50	257	0,5
11 900	31	21,7.10^{-4}	137	309	106	273	3,5

Tableau 11 : Caractéristiques de couches adsorbées de greffons sur des brosses de PNIPAM à 60°C. Mn est la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, L_{totale} l'épaisseur totale gonflée, γ_{ads} et L_{ads} respectivement l'épaisseur sèche et gonflée de la couche adsorbée et Γ_{ads}/Γ le ratio de quantité de matière adsorbée.

2.3.5. Adsorption de peignes

Nous avons étudié l'adsorption d'un copolymère en peigne aux interfaces afin de comparer le comportement des greffons « libres » et « attachés » lors de l'association et déterminer l'influence du squelette sur la couche adsorbée. Nous avons utilisé les greffons PNIPAM-A10-b et le copolymère en peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10-b.

Les profils de fraction volumique relatifs à une même brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10-4 Å^{-2}) à température ambiante, à 60°C, en présence de greffons PNIPAM-M10-b (C_p = 0,1 %) et de copolymère en peigne (C_p = 0,5 %) à 60°C sont représentés Figure 29. On observe que le profil de densité en présence de polymère en peigne est différent de celui de la brosse seule à 60°C et est proche de celui de la brosse en présence de greffons adsorbés : il y a bien adsorption des copolymères en peigne sur les brosses de PNIPAM. Notons toutefois que la couche totale de polymère est plus étendue en présence de peigne qu'en présence de greffons (L_{max} ~ 900 Å avec un polymère en peigne contre 500 Å en présence de greffons « libres »). Cette couche hydratée est plus marquée au fur et à

mesure que l'on s'éloigne de la surface et peut être attribuée au squelette acrylamide, soluble à toute température. De plus, une couche dense de polymère près du substrat est toujours présente mais est plus étroite qu'avec des greffons « libres ». Comparé aux greffons libres, une quantité moins importante de polymère participe à l'adsorption. De plus, les copolymères en peigne contiennent 40 % de greffons. Il y a donc proportionnellement moins de greffons « attachés » que de greffons « libres » qui participent à l'association. Nous pouvons donc supposer que le squelette gêne stériquement l'association de greffons avec la brosse.

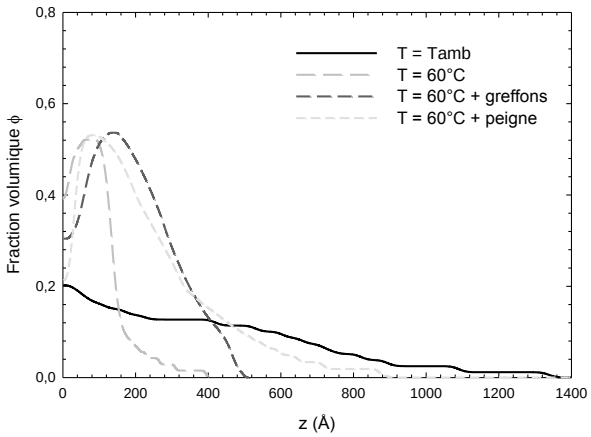


Figure 29 : Profils de fraction volumique d'une brosse de PNIPAM (Mn = 121 000 g.mol^{-1} et σ = 7,76.10-4 Å^{-2}) à température ambiante, à 60°C, en présence de greffons PNIPAM-M10-b (C_p = 0,1 %) et de copolymère en peigne (C_p = 0,5 %) à pH 7 et 60°C.

Nous avons étudié l'influence de la densité de greffage et de la masse molaire des chaînes greffées sur l'adsorption de copolymères en peigne (Figures 30.a et 30.b). Tous les profils présentent une zone riche en polymère à proximité de la surface ainsi qu'une couche plus hydratée à l'interface polymère-solvant. De plus, les systèmes adsorbés obtenus à partir de brosses de densité de greffage faible (4,07.10^{-4} Å^{-2}) et de chaînes courtes (11 900 g.mol^{-1}) sont plus denses et plus proches du substrat.

Le Tableau 12 regroupe les caractéristiques des couches adsorbées. Pour une longueur de chaîne donnée, les épaisseurs sèche γ_{ads} et gonflée L_{ads} de la couche adsorbée diminuent avec la densité de greffage tandis que le ratio de quantité de matière adsorbée augmente. Les polymères en peigne ont plus de place pour s'adsorber lorsque la distance entre deux pieds d'ancrage augmente et la gêne stérique occasionnée par la présence du squelette est moins marquée. Notons que pour le calcul du ratio de quantité de matière adsorbée, nous avons pris en compte

l'ensemble du peigne (greffons et squelette). Les ratios indiqués rendent donc compte de l'ensemble de la macromolécule et non pas uniquement des greffons « attachés ». En conclusion, la quantité de macromolécules adsorbée dépend fortement de la densité de greffage de la brosse mais les écarts sont moins prononcés avec les copolymères en peigne.

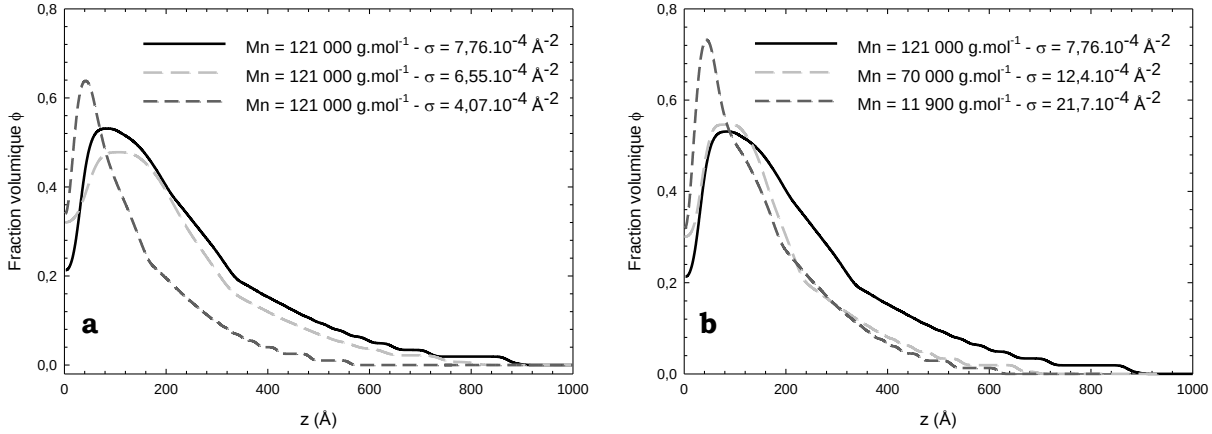


Figure 30 : Profils de fraction volumique d'une brosse de PNIPAM en présence de copolymère en peigne (C_p = 0,5 %) à 60°C. **a** : influence de la densité de greffage pour une masse de 121 000 g.mol^{-1}- **b** : influence de la masse molaire des chaînes greffées.

Mn (g.mol^{-1})	γ (Å)	σ (Å^{-2})	γ_{totale} (Å)	L_{totale} (Å)	γ_{ads} (Å)	L_{ads} (Å)	Γ_{ads} / Γ
121 000	113	7,76.10^{-4}	169	463	56	385	0,5
121 000	95	6,55.10^{-4}	149	416	54	330	0,6
121 000	59	4,07.10^{-4}	104	265	45	213	0,8
70 000	104	12,4.10^{-4}	132	344	28	247	0,3
11 900	31	21,7.10^{-4}	135	302	104	266	3,4

Tableau 12 : Caractéristiques de couches adsorbées de greffons sur des brosses de PNIPAM à 60°C. Mn est la masse molaire des chaînes, γ l'épaisseur à sec de la brosse, σ la densité de greffage, γ_{ads} et L_{totale} respectivement l'épaisseur totale sèche et gonflée du système adsorbé, γ_{ads} et L_{ads} respectivement l'épaisseur sèche et gonflée de la couche adsorbée et Γ_{ads}/Γ le ratio de quantité de matière adsorbée.

La comparaison des échantillons de masses molaires élevées (70 000 et 121 000 g.mol^{-1}) ne permet pas de conclure car l'effet de la densité de greffage peut être important. Cependant, l'adsorption reste très élevée avec des chaînes courtes :

comme pour les greffons, le comportement particulier à haute température des brosses denses de faibles masses molaires permet d'expliquer cette adsorption importante. Notons que les paramètres caractéristiques de l'adsorption sont très proches de ceux observés lors de l'adsorption de greffons.

3. DISCUSSION

3.1. Etat de l'art sur l'adsorption

Depuis une dizaine d'années, l'adsorption de macromolécules, le plus souvent des protéines, est étudiée sur différents types de surfaces : multicouches de polyélectrolytes[13-15], mono-couches autoassemblées[16,17] ou brosses de polymère. L'immobilisation de protéines (lypozyme, fibrinogène, insuline bovine, α-lactalbumine bovine, albumine de sérum bovine, ribonulcléase…) a été mise en évidence sur des brosses de poly(styrène sulfonate)[18], de poly(oxyde d'éthylène)[19-21], de PAA[22-26] et de PNIPAM[27]. L'adsorption d'objets tels que les bactéries[28], les cellules[29], les anticorps[30], les surfactants[31] (SDS) ou les nanoparticules[32] sur des brosses a également été observée. Cependant, ces adsorptions sont généralement irréversibles. L'utilisation de brosses stimulables permet d'envisager des interactions réversibles entre les macromolécules et les surfaces greffées. Ainsi, Chen et al[33] comparent des chaînes greffées de PNIPAM à des anémones capturant leur proie : les chaînes de polymère stimulable sont capables de capturer, stocker et relarguer des microparticules. Liu et al[34] sont les premiers à quantifier la réversibilité de l'adsorption : seulement 30 % des particules de polystyrène adsorbées sur des brosses de PNIPAM sont relarguées.

Curie et al[35] ont défini trois types d'adsorption sur les brosses de polymère (Figure 31) :

- L'adsorption primaire : la taille du composé (particule) est plus faible que la distance entre deux pieds d'ancrage : il diffuse alors dans la brosse et s'adsorbe sur la surface,
- L'adsorption secondaire : le produit adsorbé est plus grand que la distance entre deux chaînes : il ne peut alors entrer dans la brosse et s'adsorbe à l'interface brosse-solvant,

- L'adsorption ternaire : la macromolécule peut diffuser dans la brosse où elle est « piégée ».

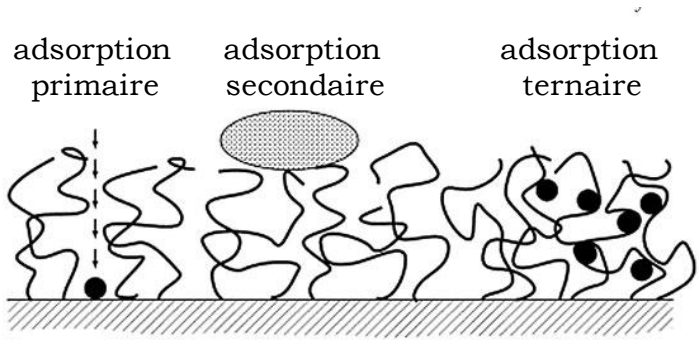


Figure 31 : Différents mécanismes d'adsorption sur des brosses de polymère, d'après[35].

Compte tenu de la taille de nos objets, l'adsorption primaire est improbable. Les greffons s'absorberaient donc sur les brosses de polymère via un procédé de type secondaire et/ou ternaire.

3.2. Influence de différents paramètres sur la quantité de polymère adsorbé

3.2.1. Brosses pH-stimulables

- **pH**

Nous avons montré que le pH de la solution de polymère contrôle directement l'adsorption : plus le pH est élevé, plus les motifs acides sont ionisés, donc plus il y a de sites potentiels pour l'adsorption. Cependant, les greffons doivent comporter suffisamment de motifs ionisés pour interagir avec la brosse de PAA : le pH doit être inférieur à 10 (présence de plusieurs charges par chaînes) pour obtenir des couches adsorbées résistantes. De plus, les groupements acides de la brosse doivent être également ionisés, au moins partiellement. Le pH minimum d'étude est donc proche du pKa^{surf} (environ 4,5) pour avoir une adsorption à l'interface brosse-solvant. Nous disposons d'une large zone de pH pour étudier l'adsorption.

- **Température**

La brosse de PAA et les greffons PNIPAM-M10 sont insensibles à la température sur la gamme de pH considérée.

- **Taille des greffons**

Nous avons travaillé avec des télomères contenant environ 10 % de charges ionisables et de masses moyennes (10 000 $g.mol^{-1}$). Nous aurions pu utiliser des masses plus faibles afin de privilégier l'interpénétration des polymères dans la brosse. Cependant, la quantité de charges par chaîne serait plus faible et pas nécessairement suffisante pour former une couche adsorbée résistante. Avec des masses plus élevées, la pénétration des polymères serait plus problématique et l'adsorption dans la zone externe de la brosse (proche du solvant) serait privilégiée.

3.2.2. Brosses thermo-sensibles

- **pH**

Nous avons montré que le pH ne pouvait pas être choisi de manière arbitraire (cf 2.3.1). Pour ne pas observer de dépôt par précipitation, nous devons travailler à pH supérieur ou égal à 7.

- **Température**

Nous avons montré que la température contrôle l'adsorption et permet de passer de manière réversible d'un état adsorbé à un état non adsorbé. Cependant, la température n'influe pas sur l'adsorption à partir du moment où l'on est au-dessus de la LCST et n'est donc pas un paramètre déterminant pour faire varier la quantité de polymère adsorbé.

- **Densité de greffage de la brosse et taille des chaînes greffées**

Lors de notre étude, nous avons montré que le comportement particulier (pas de contraction des chaînes) à haute température de brosses denses et de faibles masses molaires permet d'adsorber une quantité importante de polymère. Ce phénomène a été observé aussi bien pour les greffons PNIPAM-A10 que pour les copolymères en peigne PAM-*g*-PNIPAM-A10. L'utilisation de chaînes très courtes de PNIPAM favorise donc l'adsorption de polymère et ce, quelle que soit la densité de greffage. Les ratios de quantité de matière sont maximaux dans ces conditions.
Pour les chaînes greffées plus longues, nous avons montré le rôle important de la densité de greffage : plus cette dernière est faible, plus les polymères s'adsorbent.

- **Structure et taille des polymères adsorbés**

Nous avons étudié l'influence de la structure et de la taille des polymères adsorbés en comparant le comportement de greffons de faibles masses molaires et linéaires et des copolymères en peigne, contenant le même type de greffons. Nous avons ainsi montré que le squelette gêne stériquement l'association de greffons avec la brosse et que la proportion de greffons « attachés » participant à l'association était plus faible que celles des greffons « libres ».

3.3. Comparaison de l'adsorption de pH- et thermo-réversible

Les deux systèmes étudiés ont un point commun : l'association est basée sur un processus de reconnaissance entre les greffons et la brosse d'homopolymère. Nous avons montré que ces associations spécifiques sont complètement réversibles et reproductibles sur plusieurs cycles (cf 1.2.1 et 2.3.1). Cependant les mécanismes d'adsorption mis en jeu sont différents. L'adsorption observée avec des brosses de PAA est liée à la formation d'un complexe électrostatique entre les deux composés en présence. Pour les brosses de PNIPAM, l'adsorption est due à la formation de zones hydrophobes lors du changement de température ; les télomères et les chaînes greffées s'associent au sein d'agrégats (Figure 32).

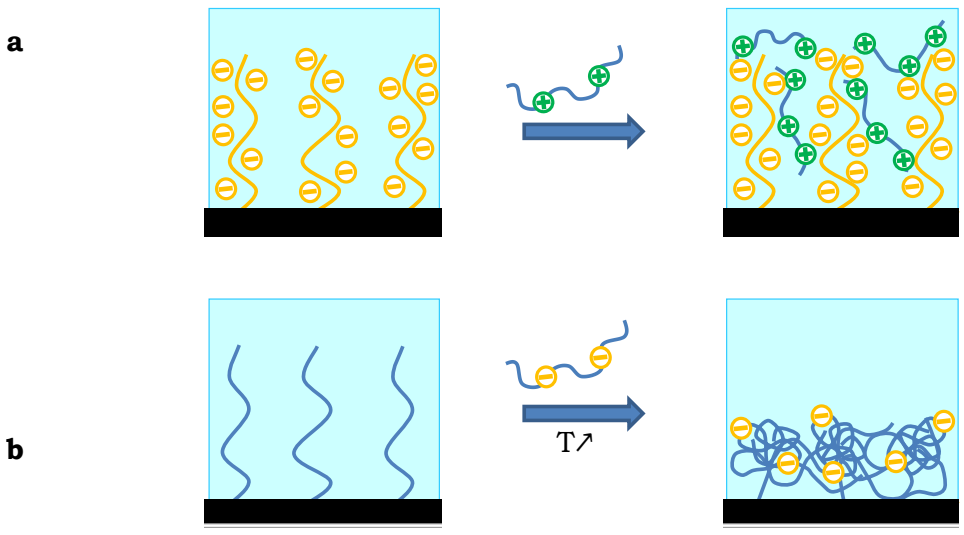


Figure 32 : Représentation schématique de l'adsorption de greffons sur des brosses de PAA (**a**) et de PNIPAM (**b**) à pH 7.

La structure des brosses est également différente lors de l'adsorption : les brosses de PAA sont partiellement (pH 7) ou complètement (pH 9) étirées dans le solvant alors que les brosses de PNIPAM sont effondrées (Figure 32).

Nous pouvons comparer l'adsorption de greffons sur des brosses de PAA et PNIPAM de même densité de greffage ($12{,}4.10^{-4}$ Å^{-2}). L'épaisseur sèche de la couche adsorbée est bien plus importante pour les brosses de PAA (68 Å contre 28 Å pour les brosses de PNIPAM). A partir de cette valeur, on peut estimer la quantité de matière adsorbée :

$$\Gamma_{ads}\ (\ mmol.m^{-2}\ ) = \frac{\gamma_{ads}\ (\text{Å}\ ) \times \rho_{greffons}\ (\ g.cm^{-3}\ ) \times 0{,}1}{M_{greffons}\ \ (\ g.mol^{-1}\ )}$$

avec $\rho_{greffons}$ les masses volumiques relatives aux copolymères PNIPAM-A10 et PNIPAM-M10 (respectivement 1,355 et 1,385 g.cm^{-3}) et $M_{greffons}$ les masses molaires moyennes des motifs des greffons (respectivement 109 et 119 g.mol^{-1}).
Il apparaît que l'adsorption via la complexation électrostatique (0,079 mmol.m^{-2} à pH 9) est plus importante que celle par formation de domaines hydrophobes (0,062 mmol.m^{-2}). En revanche, l'épaisseur gonflée de la couche adsorbée (L_{ads}) est plus faible pour les brosses de PAA (119 Å contre 247 Å pour les brosses de PNIPAM) ; dans un cas, il y a adsorption au moyen d'interactions électrostatiques sur une brosse dans un état gonflé, dans l'autre, avec des interactions hydrophobes sur un état effondré. Ceci serait expliqué par une interpénétration importante des greffons dans la brosse gonflée.
A ce stade, nous ne pouvons affirmer si les polymères s'adsorbent uniquement à l'interface brosse-solvant ou s'ils pénètrent dans la brosse. L'augmentation de la fraction volumique à proximité du substrat ainsi que les différences de comportement des greffons à pH 7 et 9 nous ont laissé suggérer l'interpénétration des greffons dans les brosses de PAA. L'interprétation est moins importante pour les brosses de PNIPAM car elles sont contractées lors de l'adsorption. Toutes nos expériences ont été réalisées de la même manière : les greffons sont ajoutés à l'environnement de la brosse à température ambiante puis le système est chauffé à 60°C. Ce protocole rend donc possible l'interpénétration des greffons dans la brosse. L'adsorption aurait probablement été différente si le mélange avait eu lieu à chaud. En effet, si les greffons avaient été ajoutés sur une brosse de PNIPAM dans l'eau à 60°C, les chaînes de PNIPAM auraient déjà été contractées vers la surface. Les zones d'association auraient donc été formées avant l'ajout des greffons et dans ces conditions, la pénétration des greffons dans les domaines hydrophobes ne

semble pas favorable. Une couche adsorbée pourrait néanmoins être observée mais dans des proportions plus faibles que celles utilisées dans nos expériences. Une quantité importante de greffons adsorbés nécessiterait une réorganisation structurale pour permettre les interactions entre la brosse effondrée (vitreuse) et les chaînes solubles en solution.

Nous ne pouvons pas affirmer si le profil de la brosse change en présence des polymères adsorbés. Pour confirmer l'emplacement précis des greffons, il faudrait effectuer nos expériences en ajustant judicieusement les contrastes (brosses et solvant deutérés et polymères libres protonés) : dans ce cas, les neutrons ne « verraient » que les greffons libres ou les copolymères en peigne car les brosses de PAA et PNIPAM auraient des densités de longueur de diffusion proche de celle de l'eau lourde. Les profils de fraction volumique des greffons libres et des copolymères en peigne adsorbés permettraient de déterminer la localisation préférentielle des polymères adsorbés. Ceci n'a pas pu être réalisé par manque de temps.

Pour les brosses de PAA, il serait également possible de mesurer par spectroscopie IR-ATR les contre-ions de la brosse. En effet, l'IR-ATR est sensible à la substitution H → D : en remplaçant les petits contre-ions naturels de la brosse (Na^+) par des contre-ions deutérés mesurables en IR (par exemple le tétraéthylammonium $(C_2D_5)_4N^+$), nous pourrions mesurer le nombre d'ions ammonium piégés dans la brosse par l'absorbance des bandes caractéristiques du $(C_2D_5)_4N^+$. Cette mesure permettrait d'estimer la quantité de charges résiduelles dans la brosse donc la proportion d'acide participant à la complexation. Connaissant la quantité de matière adsorbée, nous pourrions déduire le nombre moyen de charge complexée par greffon.

3.4. Associations en solution et aux interfaces

Lors de ce travail, nous avons étudié l'association de chaînes de polymère greffées (polymère en peigne ou brosse de polymère) et de greffons « libres ». Nous comparons ci-dessous les systèmes selon leur géométrie.

- Chaînes greffées et greffons ionisables

Nous discutons ici des similitudes et différences entre les systèmes PAM-*g*-PNIPAM-A10 / PNIPAM-M10 et brosse de PAA / PNIPAM-M10. Nous avons montré, pour ces

deux systèmes, que les interactions spécifiques entre chaque entité reposent sur la formation d'un complexe électrostatique entre des unités complémentaires (motifs AA et MADAP ionisés). Ces associations particulières conduisent à la formation d'un réseau transitoire (transition sol/gel, voir Chapitre 4) et à l'adsorption de polymère sur des brosses (Chapitre 5). Malgré un mécanisme commun, plusieurs différences sont à noter. Ainsi, nous avons montré par rhéologie et par calorimétrie que le système en solution a le même comportement à pH 7 et 9 (Chapitre 4, Figures 32.a et b) alors qu'aux interfaces la quantité de greffons adsorbés est nettement différente à ces deux pH.

D'abord, cette différence est à relier à la nature des chaînes greffées : nous considérons des copolymères PNIPAM-A10 en solution et des homopolymères PAA aux interfaces. Le nombre de motifs ionisables n'est pas le même dans les deux systèmes et ce d'autant plus que la taille des chaînes greffées est différente : il y a environ 100 motifs (soit environ 10 AA) par chaînes en solution contre environ 420 unités AA par chaînes aux interfaces.

Nous avons également montré que la géométrie joue grandement sur l'état d'ionisation : ainsi, à pH 7, les brosses de PAA sont partiellement chargées (pKa^{brosse} ~ 6,5) alors que les chaînes de PNIPAM-A10 sont totalement ionisées (pKa ~ 5,1).

De plus, notons que la distance entre deux chaînes greffées n'est pas comparable dans les deux systèmes. Aux interfaces, la distance entre deux pieds d'ancrage est d'environ 28 Å (Mn = 30 000 g.mol^{-1} et σ = 12,5 10^{-4} Å^{-2}). La distance moyenne d entre deux greffons du polymère en peigne peut être estimée en supposant une répartition homogène des greffons le long du squelette. En utilisant les masses molaires moyennes des greffons et du copolymère en peigne ainsi que le taux de greffage, le nombre de motifs acrylamide entre deux greffons serait estimé à environ 340. La distance maximale d serait d'environ 800 Å en configuration zig-zag plan (avec 2,5 Å la distance entre deux motifs adjacents). Même si la flexibilité de la chaîne permet de réduire cette distance, l'écart entre les deux distances devrait rester important. Cette hypothèse est justifiée par le comportement similaire de greffons « libres » et « attachés » à différents pH (extinction des propriétés associatives à pH 7) : le volume libre autour des greffons « attachés » est suffisant pour ne pas changer l'état d'ionisation des chaînes donc ne pas modifier les propriétés associatives en solution.

- Chaînes greffées neutres et greffons ionisables

Nous discutons ici des similitudes et différences entre les systèmes PAM-*g*-PNIPAM / PNIPAM-A10 et brosse de PNIPAM / PNIPAM-A10. Ces systèmes sont cette fois plus ressemblants : la nature des chaînes greffées est la même et les chaînes thermo-sensibles ont dans certains cas des tailles comparables (Mn ~ 10 000 pour les télomères et 11 900 $g.mol^{-1}$ pour certaines brosses).

L'assemblage de deux entités est lié à la formation de zones hydrophobes. Nous avons montré que les greffons PNIPAM-A10 était susceptibles de s'associer aux copolymères en peigne neutre à pH 3 mais à priori pas à pH 7 (Chapitre 4). Néanmoins aux interfaces, nous avons étudié et confirmé l'adsorption réversible de greffons à pH 7. Le choix du pH et le mécanisme impliqué dans l'adsorption des greffons sur la brosse a été discuté auparavant et expliqué par l'hétérogénéité de composition des greffons (cf 2.3.1). Nous pouvons cependant compléter cette discussion. D'une part, lorsque les motifs AA sont totalement ionisés à pH 7, on ne détecte pas de transition thermique en DSC (Chapitre 4, Figure 25.b). Néanmoins, en rhéologie, nous avons observé un léger phénomène thermo-associatif à haute température (Chapitre 4, Figure 25.a). Il s'agit soit d'une interaction faible faisant intervenir la totalité des greffons, soit d'une interaction « forte » ne touchant qu'une faible proportion d'entre eux, typiquement des greffons PNIPAM-A10 possédant un faible taux d'ionicité. Cette seconde hypothèse est en accord avec les résultats obtenus aux interfaces avec les mêmes greffons PNIPAM-A10.

D'autre part, nous avons estimé la quantité de matière adsorbée à 0,062 $mmol.m^{-2}$ sur une brosse de PNIPAM avec les caractéristiques suivantes : Mn = 70 000 $g.mol^{-1}$ et σ = 12,4 10^{-4} $Å^{-2}$. Or la solution en contact avec la brosse contient environ 1,1 10^{-4} mol de polymère soit près de 0,022 $mol.m^{-2}$. La quantité de télomère adsorbé représente moins de 1 % du réservoir de PNIPAM-A10. Ce résultat confirme que l'adsorption est préférentielle et sélective avec les télomères les moins chargés. De la même manière, en solution, ces télomères pourraient participer à l'association. Cependant, les quantités impliquées dans les associations resteraient négligeables comparées aux autres greffons inactifs et ne seraient pas détectées en rhéologie et calorimétrie. Les propriétés associatives des brosses de polymères sont beaucoup plus sensibles que pour les copolymères en peigne. Ceci démontre la très grande sélectivité des interactions de surface qui amplifient la réponse de ces dernières par comparaison aux propriétés en volume.

4. CONCLUSION

L'étirement des brosses de PAA a été observé en fonction du pH. Nous avons également étudié le gonflement de brosses de PNIPAM pour des densités de greffage et des longueurs de chaînes variables. Les résultats expérimentaux à température ambiante sont en bon accord avec les lois d'échelle prédites en bon solvant. A haute température, la contraction des brosses est conforme aux modèles de Mendez. Nous avons montré que la contraction des brosses était négligeable pour des chaînes courtes. Pour des chaînes suffisamment longues, la déformation des brosses est importante (diminution d'amplitude d'un facteur 3 à 4,5) pour des densités de greffage intermédiaires, typiquement de 4.10^{-4} à 2.10^{-3} $Å^{-2}$.

Les interactions spécifiques entre des brosses de polymères et des solutions macromoléculaires ont été étudiées. L'adsorption de greffons et de polymère en peigne sur des brosses d'homopolymère est contrôlée par les conditions environnementales (pH et température) et est complètement réversible. Les mécanismes impliqués sont différents : l'adsorption observée avec des brosses de PAA est liée à la formation d'un complexe électrostatique entre les deux composés en présence alors qu'elle est due à la formation à haute température de zones hydrophobes pour les brosses de PNIPAM. La structure des brosses est également différente lors de l'adsorption : les brosses de PAA sont partiellement ou complètement étirées dans le solvant alors que les brosses de PNIPAM sont contractées. Une étude plus approfondie sur les brosses de PNIPAM a montré qu'un choix judicieux des brosses (chaînes très courtes et/ou faibles densités de greffage) permet d'augmenter la quantité de polymère adsorbée.

L'adsorption pourrait avoir lieu aussi bien dans la zone externe de la brosse (à l'interface couche greffée-solvant) qu'à l'intérieur de la brosse (interpénétration des polymères dans la brosse). Pour compléter ce travail, il serait judicieux d'effectuer nos expériences avec des brosses deutérées afin de définir l'emplacement précis des greffons.

Références

(1) Dong, R.; Lindau, M.; Ober, C. K. *Langmuir* **2009**, *25*, 4774-4779.

(2) Schmidt, S.; Hellweg, T.; von Klitzing, R. *Langmuir* **2008**, *24*, 12595-12602.

(3) Alexander, S. *Journal de Physique* **1977**, *38*, 977-983.

(4) De Gennes, P. G. *Journal de Physique* **1976**, *37*, 1445-.

(5) De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069-1075.

(6) Sanjuan, S. *Interfaces stimulables à base de polyélectrolyte et de polyampholyte greffés*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2007.

(7) Biesalski, M.; Rühe, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 499-507.

(8) Yim, H.; Kent, M. S.; Mendez, S.; Lopez, G. P.; Satija, S.; Seo, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3420-3426.

(9) Yim, H.; Kent, M. S.; Huber, D. L.; Satija, S.; Majewski, J.; Smith, G. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5244-5251.

(10) Yim, H.; Kent, M. S.; Satija, S.; Mendez, S.; Balamurugan, S. S.; Balamurugan, S.; Lopez, C. P. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, *42*, 3302-3310.

(11) Yim, H.; Kent, M. S.; Mendez, S.; Balamurugan, S. S.; Balamurugan, S.; Lopez, G. P.; Satija, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1994-1997.

(12) Zhu, X.; Yan, C.; Winnik, F. M.; Leckband, D. *Langmuir* **2007**, *23*, 162-169.

(13) Weidinger, I. M.; Murgida, D. H.; Dong, W. F.; Mohwald, H.; Hildebrandt, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 522-529.

(14) Schwinte, P.; Ball, V.; Szalontai, B.; Haikel, Y.; Voegel, J. C.; Schaaf, P. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1135-1143.

(15) Ngankam, A. P.; Mao, G. Z.; Van Tassel, P. R. *Langmuir* **2004**, *20*, 3362-3370.

(16) Fick, J.; Steitz, R.; Leiner, V.; Tokumitsu, S.; Himmelhaus, M.; Grunze, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 3848-3853.

(17) Ostuni, E.; Chapman, R. G.; Holmlin, R. E.; Takayama, S.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **2001**, *17*, 5605-5620.

(18) Tran, Y. *Interfaces de polyélectrolyte greffé*; Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1998.

(19) Bosker, W. T. E.; Iakovlev, P. A.; Norde, W.; Stuart, M. A. C. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *286*, 496-503.

(20) Unsworth, L. D.; Sheardown, H.; Brash, J. L. *Langmuir* **2005**, *21*, 1036-1041.

(21) Norde, W.; Gage, D. *Langmuir* **2004**, *20*, 4162-4167.

(22) Hollmann, O.; Steitz, R.; Czeslik, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 1448-1456.

(23) Reichhart, C.; Czeslik, C. *Langmuir* **2009**, *25*, 1047-1053.

(24) Hollmann, O.; Czeslik, C. *Langmuir* **2006**, *22*, 3300-3305.

(25) Hollmann, O.; Gutberlet, T.; Czeslik, C. *Langmuir* **2007**, *23*, 1347-1353.

(26) Cullen, S. P.; Liu, X.; Mandel, I. C.; Himpsel, F. J.; Gopalan, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 913-920.

(27) Cho, E. C.; Kim, Y. D.; Cho, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *286*, 479-486.

(28) Zdyrko, B.; Klep, V.; Li, X. W.; Kang, Q.; Minko, S.; Wen, X. J.; Luzinov, I. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2009**, *29*, 680-684.

(29) Collett, J.; Crawford, A.; Hatton, P. V.; Geoghegan, M.; Rimmer, S. *Journal of the Royal Society Interface* **2007**, *4*, 117-126.

(30) Iwata, R.; Satoh, R.; Iwasaki, Y.; Akiyoshi, K. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* **2008**, *62*, 288-298.

(31) de Vos, W. M.; Biesheuvel, P. M.; de Keizer, A.; Kleijn, J. M.; Stuart, M. A. C. *Langmuir* **2009**, *25*, 9252-9261.

(32) Retsch, M.; Walther, A.; Loos, K.; Muller, A. H. E. *Langmuir* **2008**, *24*, 9421-9429.

(33) Chen, T.; Zhong, J. M.; Chang, D. P.; Carcia, A.; Zauscher, S. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1825-1829.

(34) Liu, R.; De Leonardis, P.; Tirelli, N.; Saunders, B. R. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, ASAP.

(35) Currie, E. P. K.; Norde, W.; Stuart, M. A. C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *100*, 205-265.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à élaborer des associations spécifiques et sélectives pour la mise au point de systèmes de ciblage basés sur des processus de reconnaissance. Nous avons mis en œuvre ces interactions spécifiques à la fois en solution, dans le cadre du développement de transitions sol/gel stimulables, mais également aux interfaces afin de développer l'application de ces mêmes concepts en terme d'adsorption réversible.

Dans ce but, nous avons développé de nouveaux matériaux macromoléculaires thermo- et pH-sensibles en couplant les interactions hydrophobes d'un polymère à LCST (poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)) avec des interactions électrostatiques de motifs ionisables (acide acrylique (AA) et *N,N*–méthacrylamide de (diméthylamino)propyle (MADAP)).

Des polymères thermo- et pH-sensibles de structures variées ont ainsi été synthétisés :

- des cotélomères P(NIPAM-*co*-AA) et P(NIPAM-*co*-MADAP) ont été préparés par télomérisation. La réaction doit être effectuée à pH acide pour favoriser les réactions d'amorçage, éviter des distributions de chaînes bimodales et des problèmes de réactions secondaires. Cette stratégie a permis un bon contrôle de la masse molaire ainsi que de la proportion moyenne d'unités ionisables incorporées (jusqu' à 50 %). Le pKa des cotélomères mesuré est égal à 5,1 pour les copolymères PNIPAM-A10 (avec 10 % de motifs AA) et 8,9 pour PNIPAM-M10 (avec 10 % de motifs MADAP).
- des copolymères en peigne PAM-*g*-PNIPAM et PAM-*g*-PNIPAM-A10 ont été obtenu par « grafting through ». Ce procédé permet d'obtenir des polymères contenant un squelette neutre de poly(acrylamide) et des greffons de longueur bien définie (PNIPAM et PNIPAM-A10). La synthèse de PAM-*g*-PNIPAM-M10 s'est avérée plus complexe et n'a pu être menée à terme.
- des brosses d'homopolymères PNIPAM et PAA ont été synthétisées en utilisant les stratégies de « grafting onto » et « grafting from ». Rappelons que deux étapes ont été nécessaires pour former les brosses de PAA par « grafting onto » car les fonctions acides ne peuvent être utilisées directement par cette méthode et doivent être protégées par un groupement tertiobutyle. La conversion des chaînes neutres en chaînes ionisables s'est révélée plus efficace par pyrolyse que par hydrolyse acide.

En effet, la pyrolyse a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de conduire à une conversion totale des chaînes sans les dégreffer de la surface, comme c'est le cas par hydrolyse acide. Les brosses de PAA obtenues directement par « grafting from » via la polymérisation RAFT ont des densités de greffage plus importantes.

Les propriétés associatives de ces systèmes et de leur mélange ont ensuite été étudiées. Nous avons tout d'abord mis en évidence qu'à pH 7, lorsque les groupes acide carboxylique ou amine sont chargés, les télomères PNIPAM-A10 ou PNIPAM-M10 ne présentent pas séparément de transition de phase. Cependant, leur mélange à pH 7 affiche clairement un comportement de type LCST favorisé par la formation d'un complexe électrostatique. Nous avons discuté de l'importance de la proportion d'unités ionisables dans les télomères sur la formation de ces complexes électrostatiques et de leur déshydratation au chauffage. Nous avons montré que les composés comportant 10 % de motifs ionisés sont idéaux pour conserver les deux types de stimulation (interactions électrostatiques et hydrophobes).

Le greffage des cotélomères sur un squelette hydrosoluble de poly(acrylamide) a conduit à des composés capables de former des gels réversibles en solution semi-diluée. Les interactions spécifiques des copolymères en peigne ont été étudiées à l'aide d'analyses microstructurales (Calorimétrie et Diffusion de Neutrons aux Petits Angles) couplées à la détermination de leur comportement viscoélastique. Nous avons montré que le choix des paramètres environnementaux (pH, température, force ionique) permet de contrôler de multiples façons les propriétés stimulables. L'addition de cotélomères de charges opposées aux copolymères en peigne entraîne la formation d'un complexe électrostatique à basse température. La déshydratation de cet assemblage lors du chauffage permet de piloter l'association de manière très spécifique. Nous avons également décrit le rôle du pH et de la proportion de greffons « libres » ajoutée pour optimiser le processus associatif : l'association est optimale à pH 7 pour une quantité équivalente de greffons de charges opposées (complexe 1 : 1) lorsqu'un maximum d'unités ionisées est complexé.

Les interactions spécifiques entre des brosses de polymères et des solutions macromoléculaires ont été mises en évidence et caractérisées par ellipsométrie et par réflectivité de neutrons. Nous avons montré que l'adsorption de polymères précurseurs et de copolymères en peigne sur des brosses d'homopolymère est contrôlée par les conditions environnementales (pH et température). Elle est

complètement réversible et reproductible. Les deux systèmes étudiés présentent des mécanismes différents. L'adsorption sur des brosses de PAA est liée à la formation d'un complexe électrostatique entre les deux composés en présence. Pour les brosses de PNIPAM, le processus d'adsorption implique la formation de zones hydrophobes lors du changement de température : les télomères et les chaînes greffées s'associent au sein d'agrégats. La structure des brosses est également différente lors de l'adsorption : les brosses de PAA sont partiellement ou complètement étirées en solution aqueuse alors que les brosses de PNIPAM sont effondrées. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur l'adsorption, tel que la densité de greffage et la longueur des chaînes de la brosse, la structure et la taille des polymères adsorbés.

Enfin, nous avons procédé à une comparaison des systèmes associatifs en solution et aux interfaces. Bien que les systèmes diffèrent par leur géométrie (squelette souple versus substrat rigide, volume libre autour des chaînes greffées différent, nature et taille des chaînes greffées distinctes), nous avons pu mettre en évidence des similitudes dans les systèmes associatifs via les interactions hydrophobes et électrostatiques. Néanmoins, nous avons observé que la composition et les dispersités en taille et en composition des copolymères pouvaient jouer un rôle primordial dans le processus associatif. Nous retiendrons que les propriétés associatives avec des brosses sont beaucoup plus sensibles et que la sélectivité des interactions de surface amplifie leur réponse.

Par ailleurs, nous pouvons proposer différentes pistes de recherche qui n'ont pu être abordées dans le cadre de ce travail. Pour compléter notre étude, mieux appréhender et amplifier les mécanismes associatifs, il serait intéressant d'observer l'adsorption sur des brosses de masses molaires et de densités de greffage variables. Des études à différentes températures, notamment proches de la transition pourraient être réalisées avec des brosses de PNIPAM pour contrôler la quantité de polymère adsorbé. De plus, nous n'avons pas pu déterminer avec précision si les polymères s'adsorbent uniquement à l'interface brosse-solvant ou s'ils pénètrent dans les brosses. Il faudrait effectuer nos expériences en ajustant judicieusement les contrastes isotopiques (brosses et solvant deutérés en présence de télomères ou copolymères en peigne protonés par exemple) pour répondre à ces questions. Ce même type d'expérience pourrait être réalisé en solution (copolymères en peigne

deutérés et greffons libres protonés) pour quantifier le nombre de greffons « libres » participant aux associations.

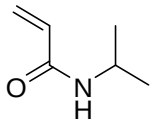
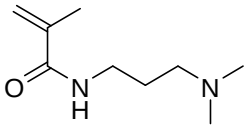
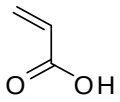
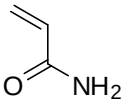
Ce travail de design macromoléculaire a mis en évidence la faisabilité des concepts de stimulation et de ciblage par la température et le pH et ouvre de nouvelles perspectives de recherche tout aussi intéressantes.

En maîtrisant mieux la composition et la dispersité des masses molaires, on peut envisager une véritable analogie entre les propriétés en volume et en surface, à savoir l'adsorption thermo-stimulée de greffons P(NIPAM-MADAP) sur des brosses P(NIPAM-AA). Des phénomènes d'adsorption ou d'adhésion réversible peuvent être également développés sur la base d'une approche similaire en jouant sur la formation de liaisons hydrogène entre polymères hydrophiles. On pourrait alors utiliser le poly(acide acrylique) comme donneur de protons, le poly(acrylamide), le poly(oxyde d'éthylène) ou le poly(*N,N*-diméthylacrylamide) comme accepteur. Il devrait ainsi être possible de jouer sur le pH et la température pour stimuler ou inhiber les processus interactionnels.

Si la température, le pH ou même la force ionique sont des stimuli envisageables, on peut également s'intéresser à des phénomènes associatifs contrôlés par la lumière ou encore le champ électrique. Pour obtenir des assemblages photo-sensibles, on introduirait des groupements chromophores, l'azobenzène par exemple, sur les macromolécules (en surface et/ou en solution) par greffage covalent. Pour des polymères à LCST ou UCST, le basculement du chromophore de sa forme la plus hydrophobe (isomère trans) vers sa forme la plus hydrophile (isomère cis) améliore la solubilisation des chaînes et se traduit par un décalage de la température de transition. En se plaçant entre les deux températures de transition critique, une photo-stimulation permettrait d'obtenir une transition adsorption/désorption des chaînes.

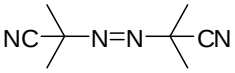
Annexe I : Réactifs

Monomères

Nom et Abréviation	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	Origine et pureté (%)
N-isopropylacrylamide (**NIPAM**)		113,16	Aldrich, 97%
N,N- méthacrylamide de diméthylamino propyle - (**MADAP**)		170,26	Aldrich, 99%
Acide acrylique anhydre (**AA**)		72,06	Fluka, > 99,1%
Acrylamide (**AM**)		71,08	Aldrich, ≥ 99%

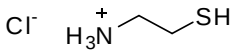
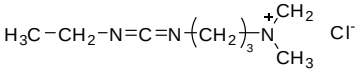
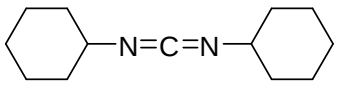
Exepté l'acide acrylique, les monomères sont utilisés sans purification préalable. L'acide acrylique est purifié quelle que soit son utilisation (homopolymérisation par le procédé RAFT, cotélomérisation des greffons NIPAM-AA, synthèse du macromonomère). L'inhibiteur (hydroquinone monoéthyl éther) contenu dans le monomère est éliminé par passage sur colonne d'alumine, activée basique.

Amorceurs

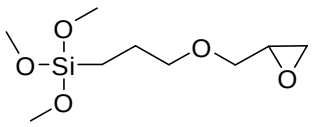
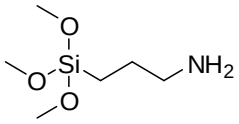
Nom et Abréviation	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	Origine et pureté (%)
Persulfate de potassium (**KPS**)	$K_2S_2O_8$	270,3	Acros
Persulfate d'ammonium (**APS**)	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,2	Aldrich, ≥ 98 %
Métabisulfite de sodium (**SMB**)	$Na_2S_2O_5$	190,1	Aldrich, > 97 %
Azobisisobutyronitrile (**AIBN**)		164,2	Acros, 98 %

L'AIBN est recristallisé dans le méthanol avant utilisation.

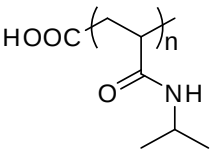
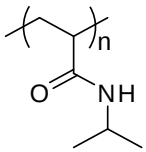
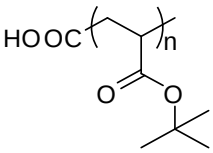
Agent de transfert et de couplage

Nom et Abréviation	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	Origine et pureté (%)
Chlorohydrate d'amino éthanethiol (**AET**)		113,6	Aldrich
Chlorohydrate de 1-(3-diméthylamino-propyl)-3-éthyl carbodiimide (**EDC**)		191,5	Acros, < 98 %
N,N′-Dicyclohexyl carbodiimide (**DCCI**)		206,33	Aldrich, 99%

Silanes

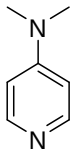
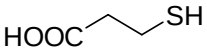
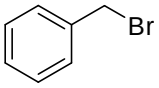
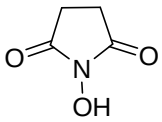
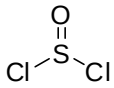
Nom et Abréviation	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	Origine et pureté (%)
Triméthoxysilane de glycidoxypropyle (**GPS**)		221,4	ABCR ROTH, 97 %
triméthoxysilane de 3-aminopropyl (**APTMS**)		179,3	ABCR ROTH, 96 %

Polymères

Nom et Abréviation	Formule	M* ($g.mol^{-1}$)	Origine
Poly(*N*-isopropylacrylamide) (**PNIPAM-COOH**)		8 400 36 000 100 000	Polymer source
Poly(*N*-isopropylacrylamide) (**PNIPAM**)		76 700	Polymer source
Poly(acrylate de tertiobutyle) (**PtBuA**)		4 200 42 000	Polymer source

* M données par le fournisseur. Les masses obtenues par SEC sont données en annexe II.

Divers

Nom et Abréviation	Formule	M ($g.mol^{-1}$)	Origine et pureté (%)
4-diméthylamino pyridine (**DMAP**)		122,17	Aldrich, 99 %
Acide-3-mercaptopropionique		106,14	Fluka, ≥ 99,0 %
Disulfure de carbone	CS_2	76,14	Aldrich, ≥ 99,9 %
Bromure de benzoyle		171,04	Fluka, ≥ 98 %
N-hydroxysuccinimide (**NHS**)		115,09	Aldrich, 98 %
Chlorure de thionyle		118,97	Aldrich, 99 %
Hydroxyde de potassium	KOH	56,11	Aldrich, > 90 %
Acide trifluoacétique	CF_3COOH	114,02	Acros, 99 %

Solvants

L'eau est purifiée par un système Millipore comprenant une étape d'osmose inverse avec un millipore Milli Ro3+ et une étape de déionisation avec un MilliQ+.

Sauf précision, les solvants organiques proviennent de chez SDS et sont de qualité synthèse. Sont cités ci-dessous les différents solvants utilisés lors de ce travail : *N*,*N*-Diméthylformamide (DMF), Tétrahydrofurane (THF), Toluène, N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP), Chloroforme, n-heptane, Acétate d'éthyle, Ethanol, Méthanol.

Nous utilisons toutefois des solvants « ultra-pur » (qualité « extra dry », eau < 30 ppm, ACROS) pour :

- les silanisations (toluène)
- le greffage de l'agent RAFT TTC2 (chloroforme)
- les synthèses par le procédé RAFT (DMF et MeOH).

Annexe II : Grafting onto : masses molaires

Produit	Données fournisseurs		Données SEC	
	M	I_p	M_n	I_p
PNIPAM-COOH	8 400[a]	1,5	11 900[c]	2,2
	36 000[a]	1,3	121 000[c]	2,5
	94 000[a]	1,4	70 000[c]	2,3
PNIPAM	76 600[b]	1,9	50 000[c]	2,0
PtBuA-COOH	4 200[a]	1,2	4 300[d]	1,5
	6 500[a]	1,1	6 600[d]	1,1
	42 000[a]	1,1	51 000[d]	1,2

a, Mn obtenue par titrage

b, Mv

c, Mn obtenue par SEC DMF LiBr (0,5M)

d, Mn obtenue par SEC THF

Annexe III : Techniques de caractérisation

1. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode de séparation en phase liquide permettant de fractionner les macromolécules selon leur volume hydrodynamique en solution. Les masses molaires moyennes en nombre Mn, en masse Mw et les indices de polymolécularité Ip sont déterminés à partir de la courbe de distribution en masse.

1.1. Détermination des masses molaires de polymères hydrosolubles ne contenant pas de charges cationiques

Cette technique a été utilisée pour caractériser :

- les greffons et macromonomères à base de NIPAM (NIPAM et NIPAM-AA)
- les polymères greffés NIPAM et NIPAM-AA
- les PNIPAM commerciaux

Les masses molaires, les distributions de masses molaires et l'indice de polymolécularité ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique, SEC (Viscotek GPC max VE 2001; TDA 302 triple détection). Les mesures ont été effectuées à 28°C dans une solution de $LiNO_3$, 0,5 M. La calibration de l'appareil s'effectue avec des étalons poly(oxyde d'éthylène). La triple détection (réfractométrie, viscosimétrie et diffusion de la lumière) permet d'obtenir les masses molaires absolues.

1.2. Détermination des masses molaires de polymères organosolubles

Les masses molaires, les distributions de masses molaires et l'indice de polymolécularité des poly(acrylate de terbutyle) ont été déterminées par

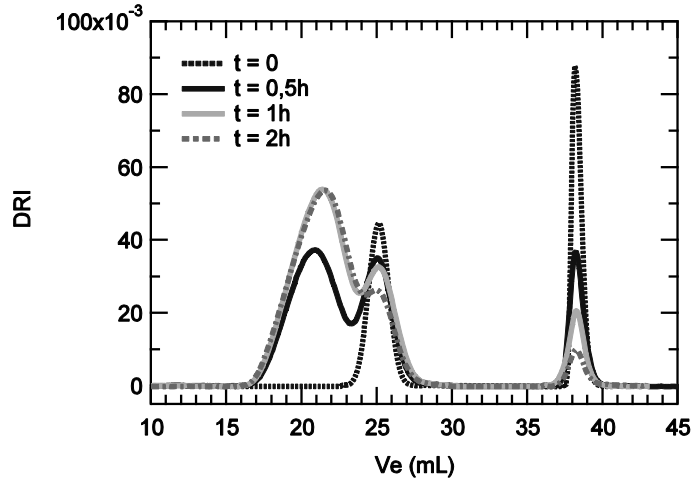
chromatographie d'exclusion stérique, SEC (Viscotek GPC max VE 2001; TDA 302 triple détection dans le THF à 40°C. La calibration de l'appareil s'effectue par l'intermédiaire d'étalons polystyrène. De la même manière, la triple détection permet une caractérisation absolue des masses molaires.

1.3. Suivi des réactions

Cette procédure chromatographique a été utilisée pour :

- mettre au point la synthèse des greffons P(NIPAM AA)
- vérifier les masses des greffons contenant des unités monomères cationiques (injection impossible sur une SEC Triple Détection)
- suivre la copolymérisation de l'AM et des macromonomères

Les suivis réactionnels ont été réalisés sur un système Viscotek équipé d'un jeu de 3 colonnes OHpak équilibrées en milieu $LiNO_3$ 0,5M. La température est ajustée à 25°C par circulation d'eau et la détection en sortie de colonnes est réalisée à l'aide d'un réfractomètre différentiel Waters R401. Les échantillons sont préparés par simple dilution du milieu réactionnel.



Suivi par SEC de la cotélomérisation des télomères PNIPAM et de l'acrylamide

2. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

La résonance magnétique nucléaire a été utilisée pour déterminer :

- la masse molaire moyenne en nombre des télomères NIPAM (^{1}H),
- la composition des cotélomères (^{1}H),
- le taux d'incorporation des macromonomères dans le copolymère greffé (^{1}H et ^{13}C),
- la cinétique des polymérisations par le procédé RAFT (^{1}H),
- l'obtention et la pureté des agents RAFT TTC1 et TTC2.

Les résultats sont retraités à l'aide du logiciel WIN-NMR.

RMN ^{1}H

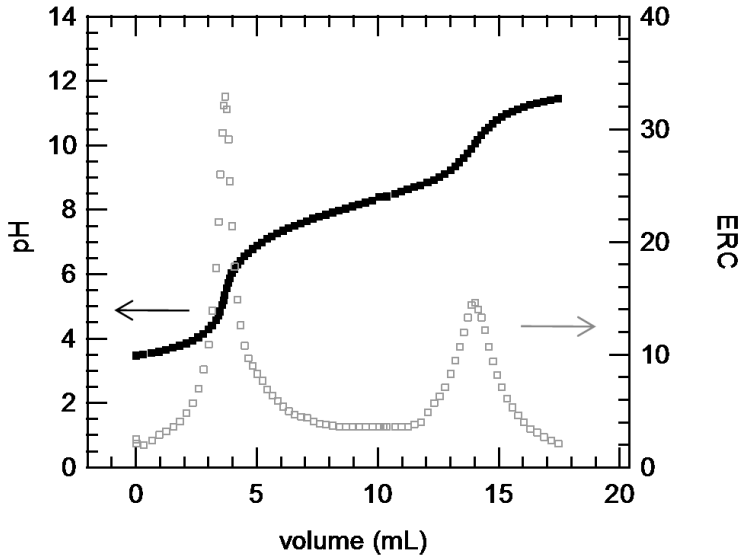
Les polymères sont dissous dans le solvant deutéré approprié à température ambiante à une concentration voisine de 20 mg.mL^{-1}. Les spectres sont réalisés sur un spectromètre Bruker 400 MHz. Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé.

RMN ^{13}C

Les polymères sont dissous dans le solvant deutéré approprié à température ambiante à une concentration voisine de 0,1 g.mL^{-1}. Les spectres sont réalisés sur spectromètre Bruker 250 MHz. Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé.

3. TITRAGE PH-METRIQUE

Des dosages acido-basiques ont été réalisés sur les télomères PNIPAM, P(NIPAM-MADAP) et P(NIPAM-AA). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un titrimètre automatique relié à une électrode de verre préalablement étalonnée. Les solutions à titrer sont préparées en dissolvant une masse connue de polymère (typiquement 100 mg) dans 20 mL d'eau distillée et 30 mL d'éthanol. Pour s'assurer que toutes les fonctions amine ou acide sont bien sous forme acide, une quantité connue d'acide chlorhydrique (HCl) est introduite. La présence d'éthanol permet d'abaisser la constante diélectrique du milieu et donc de bien séparer les sauts successifs de pH (premier saut dû au dosage de HCl excédentaire et second saut dû au dosage des fonctions amine ou acide). La solution est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium 10^{-2} mol.L^{-1}. Par différence des deux volumes correspondant aux équivalences observées, on en déduit la quantité de fonctions amine ou acide et la masse molaire.



Exemple courbe titrage (greffons PNIPAM-M10)

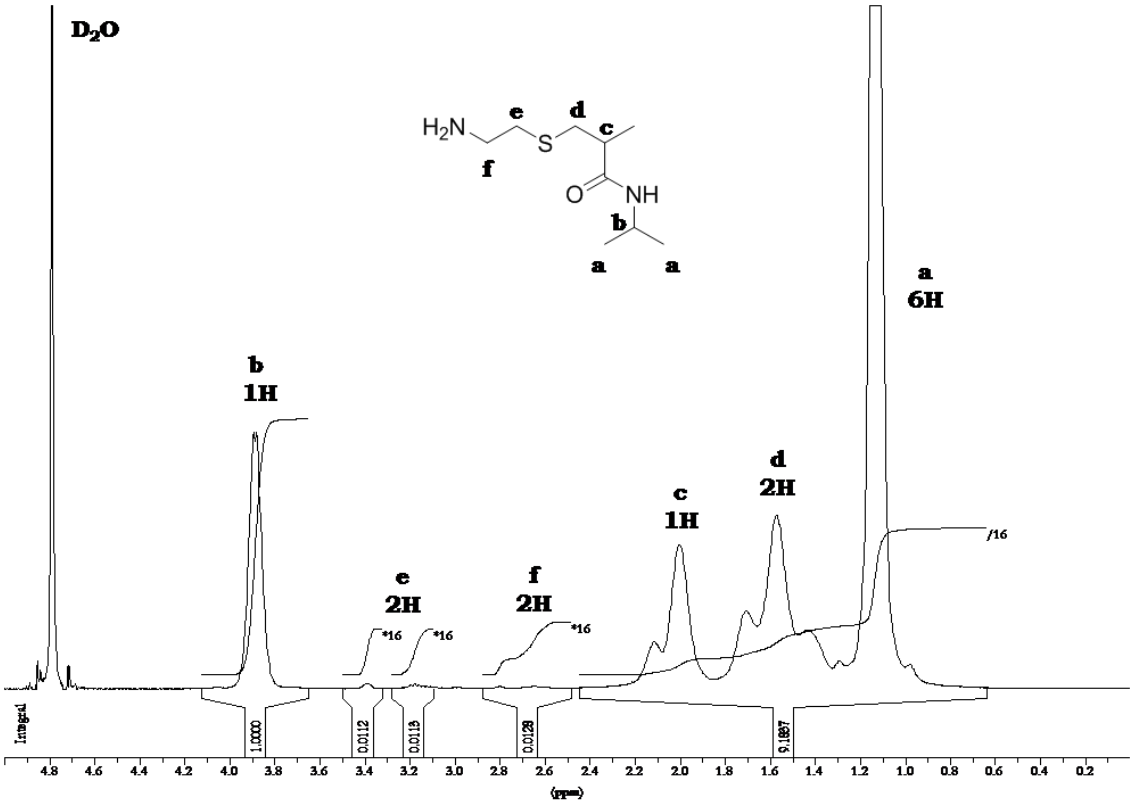
4. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

Les études de calorimétrie ont été effectuées avec un calorimètre Micro DSC III de Setaram équipé de deux cellules Batch dans lesquelles nous introduisons environ 0,6 g d'eau pour la référence et exactement la même quantité de notre échantillon. La température initiale est de 10°C, nous laissons la solution s'équilibrer durant 10 minutes. La rampe de température s'effectue jusqu'à 70°C à la vitesse de 1°C par minute.
La réversibilité des transitions de phase de NIPAM est mise en évidence par l'acquisition de spectres avec des rampes de température croissantes et décroissantes. La reproductibilité des résultats est vérifiée.

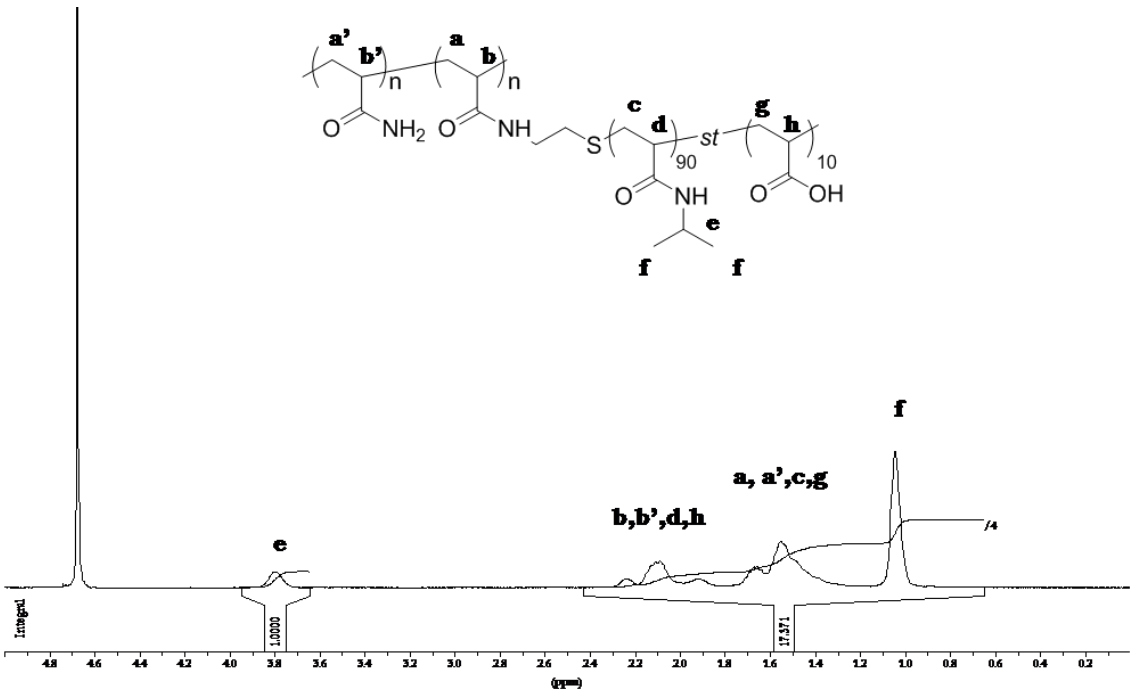
La préparation des échantillons est présentée en annexe V.

Annexe IV : Spectres RMN

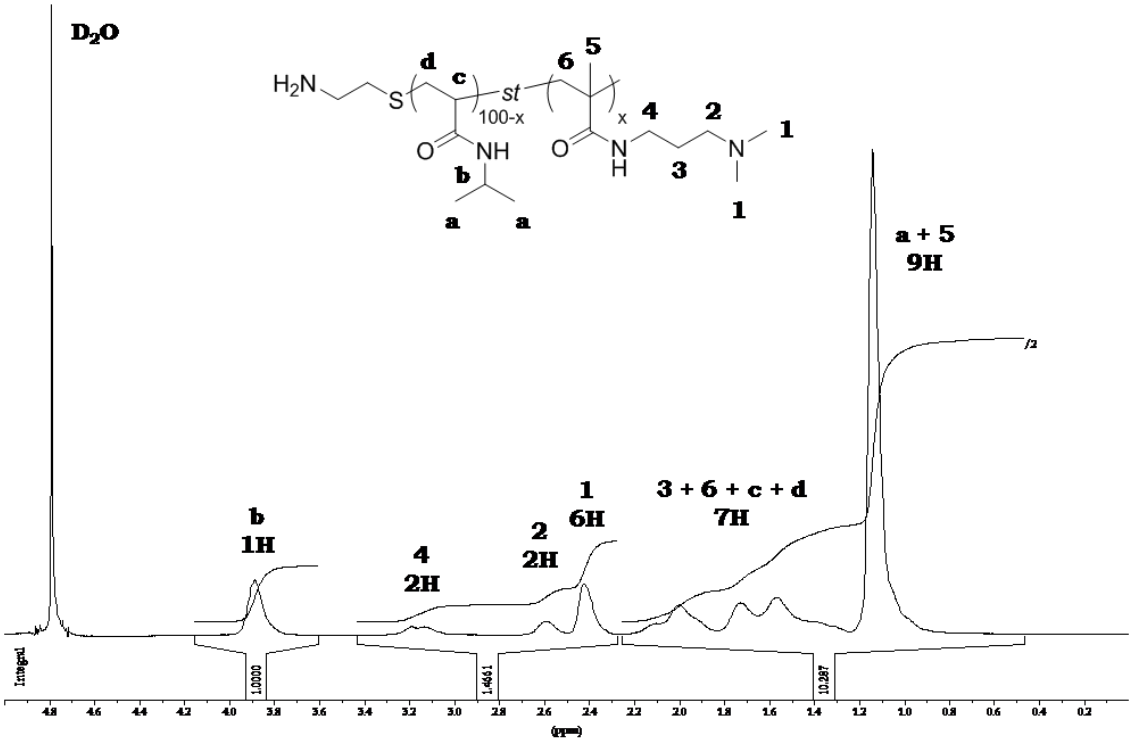
Télomère PNIPAM (RMN ^{1}H)



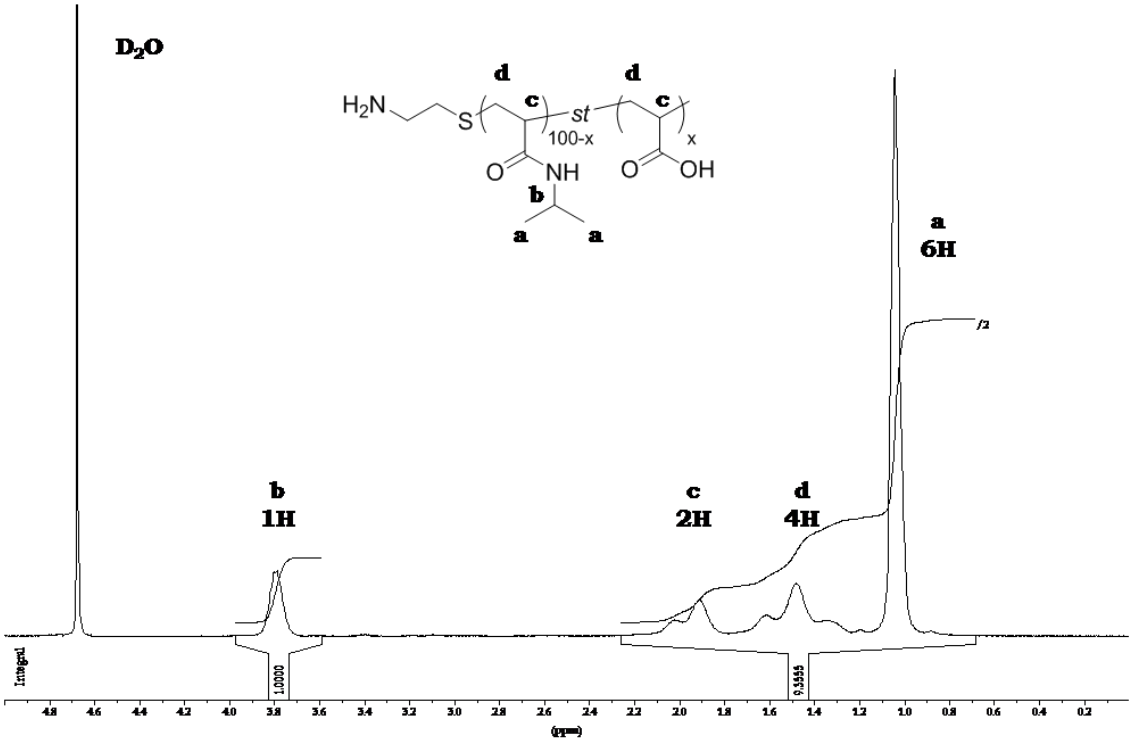
Peigne PAM-*g*-P(NIPAM-*st*-AA) : RMN ^{1}H



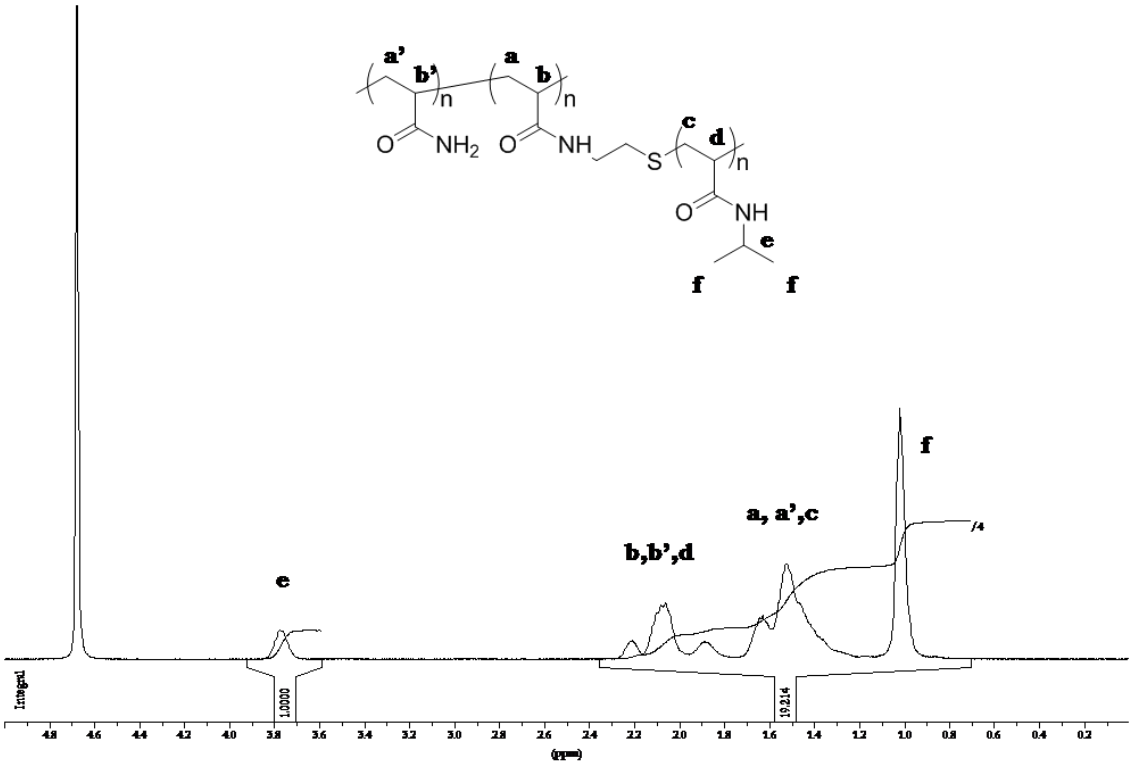
Cotélomère NIPAM-MADAP 10% (RMN ^{1}H)

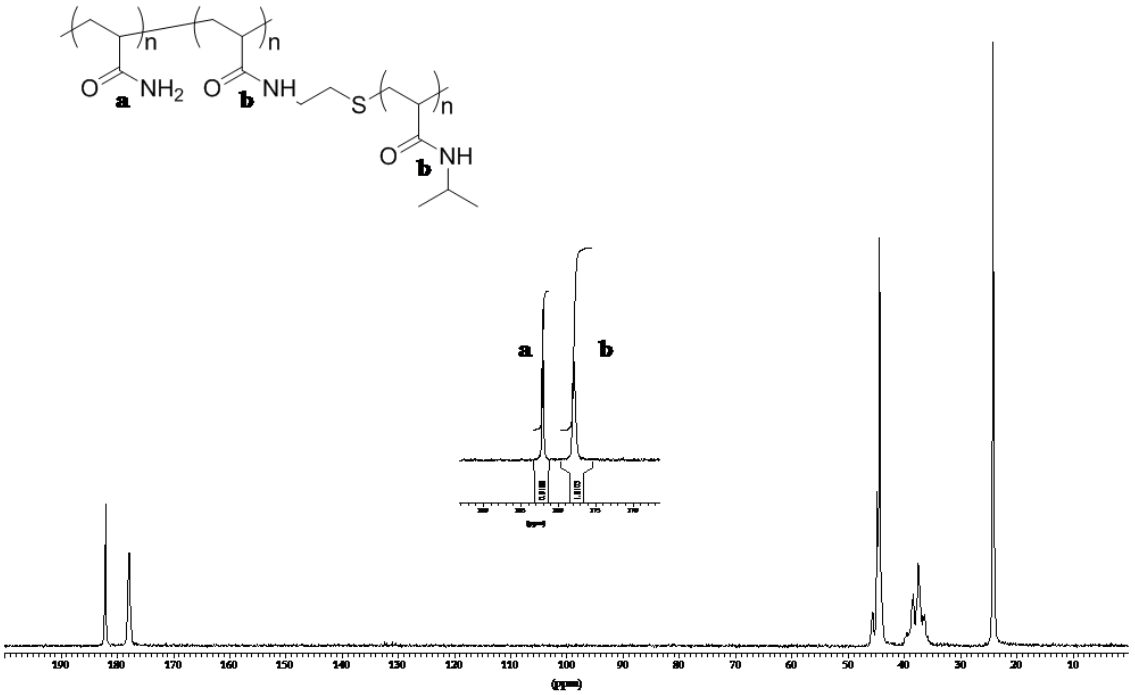


Cotélomère NIPAM-AA 10% (RMN ^{1}H)

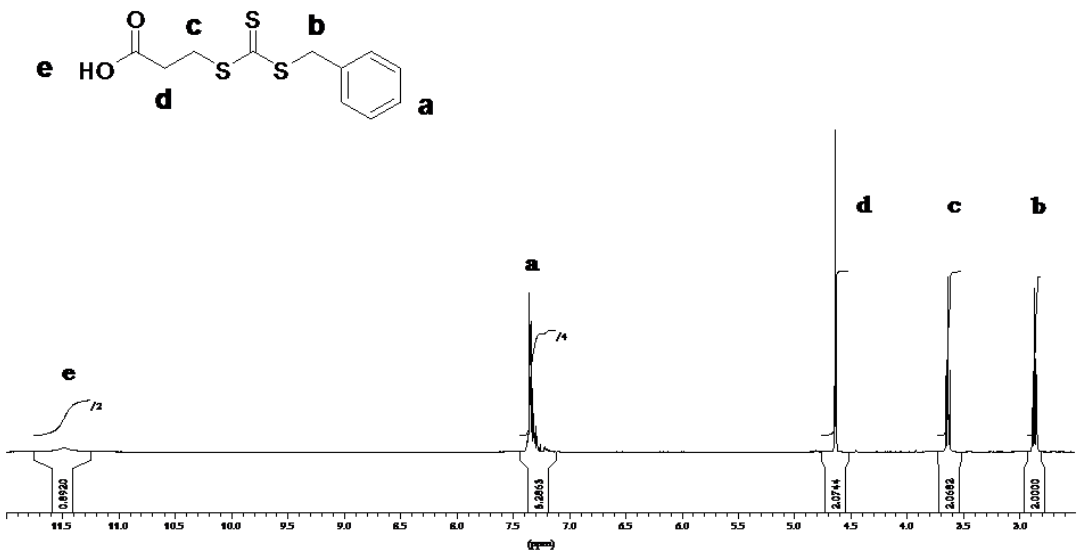


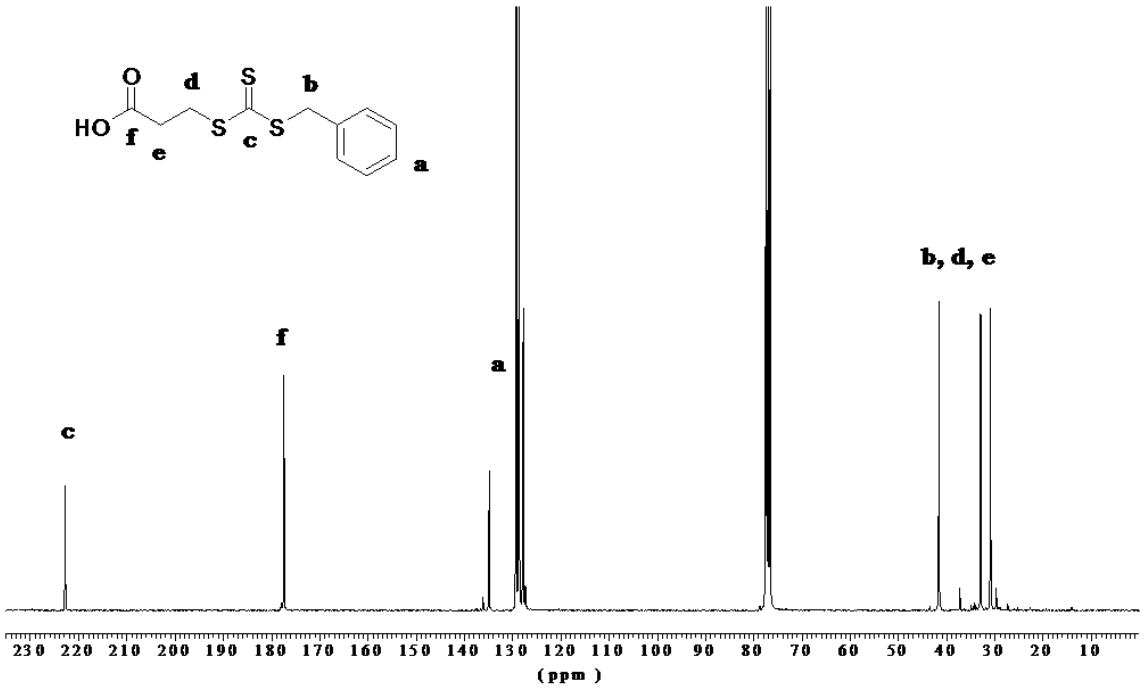
Peigne PAM-*g*-PNIPAM : RMN ^{1}H et ^{13}C





TTC1 : RMN ^{1}H et ^{13}C





Annexe V : Préparation des échantillons

Les solutions de greffons et de copolymères en peigne étudiées ont été préparées en adoptant le protocole suivant : des quantités adéquates de polymère sont pesées puis le solvant (eau ultra-pure ou D_2O) est ajouté. Les solutions les plus diluées sont préparées la veille et les solutions les plus concentrées plusieurs jours à l'avance de manière à obtenir des mélanges bien homogènes.

Notons que certains échantillons, gélifiés à température ambiante (température d'association basse), ont été placés au réfrigérateur de sorte que le polymère soit totalement dissout.

Lorsque cela est nécessaire, le pH est ensuite ajusté avec des solutions de HCl et NaOH. Avant et après les différentes mesures, le pH est contrôlé.

Les échantillons en présence de sel sont préparés de la manière suivante : dans un premier temps, les solutions de polymères sont préparées. Une fois le polymère solubilisé, la quantité adéquate de sel est ajoutée.

Les mélanges de polymères sont également réalisés en deux étapes : les solutions contenant un des deux polymères (greffon ou peigne) sont préparées en grande quantité. Une fois les solutions bien homogènes, le deuxième polymère est pesé, puis la quantité adéquate de solution mère est ajoutée.

Nous avons utilisé les mêmes solutions pour les études de diffusion de neutrons aux petits angles, rhéologie et DSC.

Annexe VI : Rhéologie des solutions de polymère

1. LOW SHEAR

Le rhéomètre Low Shear LS30 permet de mesurer la viscosité sous écoulement η à différentes vitesses de cisaillement, à une température donnée. Les viscosités des solutions analysées ne doivent cependant pas dépasser 0,1 Pa.s.
La géométrie utilisée est de type Couette et la température du dispositif est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté.
Les mesures que nous avons effectuées sur le Low Shear concernent essentiellement l'établissement des courbes de viscosité en fonction de la concentration en polymère, à 20°C, donc à l'état non associé. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les différents régimes de concentration.

2. ANALYSE RHEOLOGIQUE IMPOSEE

2.1. Principe de la mesure des grandeurs caractéristiques

Les mesures sont effectuées en régime dynamique. Le protocole consiste à appliquer une contrainte σ sinusoïdale qui engendre une déformation γ sinusoïdale avec un déphasage δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \text{ et } \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta).$$

Le déphasage δ est caractérisé par deux grandeurs : le module élastique *G'* qui traduit l'énergie emmagasinée par l'échantillon sous forme de déformation élastique, et le module visqueux *G''* qui caractérise l'énergie dissipée par effet Joule. Si l'échantillon a un comportement de type liquide visqueux, *G''* est élevé et *G'* faible, voire sans signification physique. Au contraire, si l'échantillon a un comportement de type solide, *G''* est faible et *G'* élevé. Le régime dynamique est particulièrement utilisé dans le cas des gels ; si l'amplitude de la contrainte est

faible, l'échantillon est peu cisaillé et les microstructures éventuelles sont préservées. La technique est alors non destructive, contrairement à un protocole qui imposerait un gradient de vitesse de cisaillement constant.

Nous avons alors les relations suivantes : $G' = \frac{\sigma}{\gamma}\cos\delta$ et $G'' = \frac{\sigma}{\gamma}\sin\delta$.

La viscosité complexe η^* est liée à *G'* et *G''* via la relation : $\eta^* = \frac{(G' + iG'')}{\omega}$.

Le module de η^* est l'équivalent dynamique de la viscosité η. Nous avons toujours assimilé ces deux grandeurs et il est à noter que ceci est rigoureusement vrai pour des systèmes au repos : $\eta(\dot{\gamma} = 0) = \eta^*(\omega = 0)$.

2.2. Appareillage

Les mesures sont effectuées sur un rhéomètre ARES à déformation imposée, avec une géométrie cône-plan (diamètre 40 mm, angle entre le cône et le plan α = 2°). Le moteur applique un couple *M* au cône. La rotation du cône impose une contrainte σ sur l'échantillon telle que : $\sigma = \frac{3M}{2\pi R^2}$ (avec *R* le rayon de la base du cône).

La contrainte entraîne une déformation γ et un gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ tel que : $\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha}$ avec ω la vitesse angulaire du cône.

La régulation en température est assurée par un effet Peltier. La vitesse de variation de la température est fixée à 2°C.min^{-1} afin d'assurer l'équilibre thermique des solutions de polymères. La géométrie est munie d'un système anti-évaporation (cloche en acier).

2.3. Protocole expérimental

Le protocole de mesure est le suivant :

- balayage isotherme en contrainte σ de 0,1 à 10 Pa, à une fréquence f = 1 Hz et des températures T = 20, 45 et 60°C, de façon à déterminer une valeur d'amplitude de contrainte σ_0 qui permette de travailler dans le régime linéaire sur l'ensemble de la gamme de température. Les balayages en contrainte sont systématiquement arrêtés avant la fin du plateau linéaire ;
- balayage isotherme en fréquence f de 5 à 0,1 Hz, à une contrainte σ_0 et T = 20, 45 et 60°C, de façon à vérifier qu'à la fréquence f = 1 Hz qui est la fréquence d'étude de nos échantillons, le comportement ne présente pas d'anomalie. Les modules et donc la viscosité complexe varient fortement avec la fréquence. Pour pouvoir comparer les échantillons, il est donc nécessaire de travailler à fréquence constante (f = 1 Hz) ;
- balayage en température à la fréquence f = 1 Hz et à la contrainte σ_0, de 20 à 60°C, puis de 60 à 20°C, à la vitesse de 2°C.min^{-1}.

Ce rhéomètre permet donc d'effectuer des balayages en température, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'échantillons thermo-associatifs. Nous pouvons disposer des variations des modules ainsi que de la viscosité en fonction de la température.

Annexe VII : Diffusion de neutrons aux petits angles

1. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de neutrons, de longueur d'onde λ et à mesurer la répartition spatiale de l'onde diffusée. L'interaction du rayonnement avec la matière est de nature élastique, sans transfert d'énergie de sorte que le neutron conserve son énergie après avoir été diffusé. Les vecteurs des rayonnements diffusé $\vec{k}$ et incident $\overrightarrow{k_0}$ ont donc même module. L'angle défini par les deux vecteurs $\vec{k}$ et $\overrightarrow{k_0}$ est appelé angle de diffusion 2θ. La différence vectorielle $\vec{k} - \overrightarrow{k_0}$ définit le vecteur de diffusion $\vec{q}$ dont le module est donné par la relation :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad [1]$$

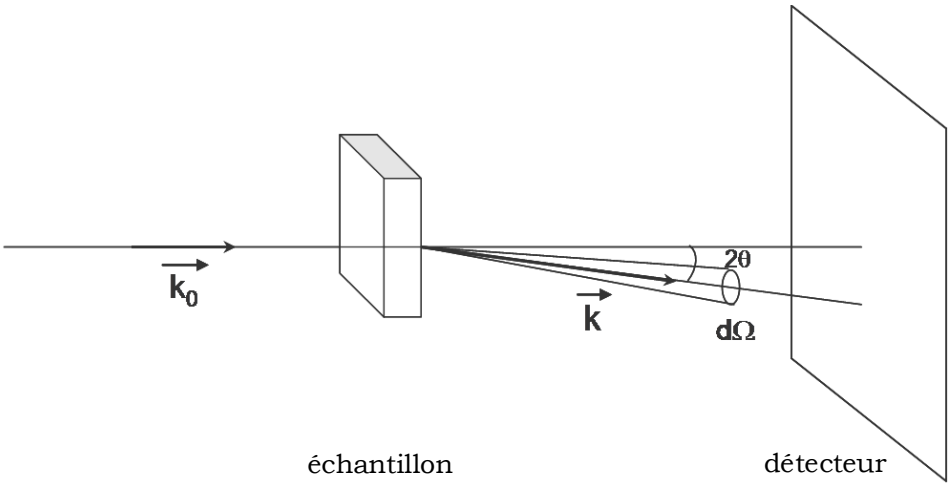


Schéma de principe d'une expérience de diffusion

L'interaction rayonnement/matière repose sur l'absorption du neutron, qui à son tour excite la matière. Celle-ci va alors relaxer, produisant une diffusion élastique ou inélastique du rayonnement. On définit alors : σ, une section efficace de

diffusion, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, la section efficace différentielle de diffusion qui correspond à l'intensité diffusée à l'angle θ dans tout l'angle solide $d\Omega$ et σ_T, la section totale de diffusion qui rend compte de la diffusion dans tout l'espace avec $\sigma_T = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$.

Pour un volume diffusant quelconque, la section efficace de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = V\overline{\Delta\rho^2}F(q) \qquad [2]$$

avec :

- V le volume total diffusant
- $\overline{\Delta\rho^2}$ le facteur de contraste modulé par la fraction volumique de la matière diffusante. Pour un système biphasique : $\overline{\Delta\rho^2} = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 (1-\phi_1)$, où ρ_i est la densité de longueur de cohérence de la phase i et ϕ_i sa fraction volumique.
- F(q) une fonction dont l'expression mathématique dépend de la géométrie des particules diffusantes.

La densité de longueur de diffusion d'un composé chimique i est donnée par :

$$\rho_i = N_A \frac{\sum_{\alpha} b_{i,\alpha}}{\upsilon_i} \qquad [3]$$

avec :

- N_A le nombre d'Avogadro
- $b_{i,\alpha}$ la longueur de diffusion cohérente de l'atome α
- υ_i le volume molaire de i.

La diffusion produite par des particules homogènes, identiques et en milieu dilué est le cas le plus aisé pour traiter un spectre de diffusion de rayonnement. Cependant, si la concentration en particules augmente, des corrélations interparticulaires peuvent apparaître et le spectre de diffusion mesuré ne traduit pas seulement la diffusion d'une seule entité. On peut alors écrire l'intensité diffusée sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \propto C * P(q) * S(q) \qquad [4]$$

avec :

- C la concentration en particules diffusantes
- P(q) le facteur de forme des particules, égal à $\frac{F(q)}{V}$
- S(q) le facteur de structure des particules, dont l'expression mathématique dépend de la géométrie des particules diffusantes, de la nature, la force et la portée des interactions interparticulaires.

En diffusion de neutrons, les valeurs de q accessibles sont comprises entre 2.10^{-3} Å^{-1} et quelques Å^{-1}. La figure de diffusion donne accès à des échelles spatiales de l'ordre de q^{-1}. Ainsi, à l'aide d'un rayonnement incident dont la longueur d'onde λ est proche de l'Å, les expériences de diffusion aux grands angles q apportent des informations sur les distances inter-atomiques dans l'échantillon. En diffusion aux petits angles, on a accès à des distances caractéristiques plus grandes, ce qui permet de caractériser la structure et l'organisation du système.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES DES MESURES DE DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES (DNPA)

2.1. Appareillage

Les mesures de DNPA ont été réalisées sur le spectromètre PACE au Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) en collaboration avec Annie Brûlet. Le faisceau de neutrons, fourni par le réacteur Orphée, est collimaté à plusieurs reprises avant de rencontrer l'échantillon. La détection des neutrons diffusés s'effectue par absorption par le gaz BF_3 qui s'ionise. Les électrons ainsi générés sont comptabilisés à l'aide d'un détecteur. Avant toute mesure de diffusion, l'alignement collimateur-détecteur est vérifié. La température du porte-échantillon est contrôlée à ± 0,1°C à l'aide d'une circulation d'eau et d'un bain thermostaté. L'étude est réalisée dans des cellules en quartz d'épaisseur 5 mm.

Nous avons utilisé la configuration suivante : longueur d'onde λ = 12 Å, distance échantillon-détecteur D = 4,7 m, ce qui donne accès à la gamme de vecteurs de diffusion suivante : $3{,}3.10^{-3} < q < 4.10^{-2}$ Å^{-1}. Les temps d'accumulation utilisés sont de 30 minutes.

2.2. Traitement des spectres de diffusion

Au terme d'une expérience de diffusion, on recueille les intensités $I(\vec{q})$ correspondant aux différents vecteurs de diffusion $\vec{q}$. L'isotropie de nos systèmes nous permet de nous affranchir de ces notations vectorielles, et l'intensité diffusée est donc notée *I(q)*. La comparaison des spectres de diffusion nécessite d'exprimer *I(q)* en valeur absolue :

$$I(q) = C(\lambda).T.e.I_a(q) + BF \qquad [5]$$

avec :

- $C(\lambda)$ une constante d'appareillage
- T la transmission de l'échantillon
- e l'épaisseur de l'échantillon dans la direction parallèle du faisceau incident
- $I_a(q)$ l'intensité diffusée en absolu
- BF le bruit de fond traduisant la contribution de l'espace environnant le montage au spectre de diffusion.

Pour pouvoir exprimer $I_a(q)$, il convient donc de déterminer expérimentalement les grandeurs $C(\lambda)$, T et BF.

2.2.1. Calcul de la constante d'appareillage C(λ)

La constante d'appareillage $C(\lambda)$ s'écrit : $C(\lambda) = \varphi_0(\lambda).A.E(\lambda).\Delta\Omega$

avec :

- $\varphi_0(\lambda)$ le flux du rayonnement incident (en cm^{-2} par unité de temps)
- A la section du faisceau incident (cm²)
- $E(\lambda)$ le facteur d'atténuation dû au plexiglas lors des mesures de transmission

- $\Delta\Omega$ l'angle solide dans lequel l'intensité *I(q)* est mesurée, $\Delta\Omega = \frac{A_d}{D^2}$ où A_d est l'aire d'un élément unitaire du détecteur.

2.2.2. Mesure de la transmission *T*

Le facteur de transmission T traduit l'absorption du faisceau. Il est égal au rapport de l'intensité mesurée avec l'échantillon sous angle nul par l'intensité reçue en absence de l'échantillon, dans les mêmes conditions. Toutes les mesures effectuées sur nos échantillons ont été accompagnées d'une mesure de transmission, en présence d'un filtre de plexiglas qui permet l'atténuation du faisceau de neutrons à angle nul.

2.2.3. Expression de l'intensité absolue $I_a(q)$

La courbe de diffusion est également corrigée à l'aide d'un témoin, l'eau dans notre cas, afin de ne considérer que la diffusion des chaînes de polymère. De plus, nous nous affranchissons des mesures de diffusion issues d'éléments du détecteur défectueux en multipliant l'intensité par un facteur correctif égal à : $\frac{\langle H_2O \rangle}{I_{H_2O} - I_{CV}}$,

avec :

- $\langle H_2O \rangle$ l'intensité moyenne diffusée par l'eau,
- I_{H_2O} et I_{CV} les intensités diffusées respectivement par l'eau et la cellule vide.

A l'issue de ces corrections, l'intensité absolue $I_a(q)$, exprimée en cm^{-1}, s'écrit :

$$I_a(q) = F.\frac{\frac{I_{ech}(q)}{T_{ech}.e_{ech}} - \frac{I_{slvt}(q)}{T_{slvt}.e_{slvt}}}{\frac{I_{H_2O}(q)}{T_{H_2O}.e_{H_2O}} - \frac{I_{CV}(q)}{T_{CV}.e_{CV}}} \qquad [6]$$

avec :

- $I_{ech}, I_{slvt}, I_{H_2O}$ *et* I_{CV} les intensités mesurées pour l'échantillon, le solvant, l'eau et la cellule vide

- T_i la transmission et e_i l'épaisseur de i
- F le facteur de normalisation, égal à $\frac{\langle H_2 0 \rangle}{C(\lambda)}$.

L'intensité absolue a ensuite été calculée en utilisant le logiciel Pasidur développé au Laboratoire Léon Brillouin. La modélisation des courbes de diffusion a été effectuée à l'aide du logiciel Sigma Plot.

3. MODELISATION DES SPECTRES DE DIFFUSION

3.1. Equations théoriques

Pour des particules sphériques (indice 2) dispersées dans un milieu homogène (indice 1), l'intensité absolue diffusée *I(q)* s'exprime à l'aide de la relation suivante :

$$I(q) = \frac{N_p v}{V} \phi_1 (\rho_1 - \rho_2)^2 P(q) S(q) \qquad [7]$$

avec :

- ϕ_1 et ϕ_2 ($\phi_2 = \frac{N_p v}{V}$) les fractions volumiques des deux phases
- N_p le nombre de particules sphériques de volume v (rayon R) dans un volume diffusant total V
- ρ_1 et ρ_2 les densités de longueur de diffusion
- *P(q)* et *S(q)* les facteurs de forme et de structure

Lorsque les solutions sont suffisamment diluées, le facteur de structure *S(q)* qui traduit les interactions entre objets diffusants vaut 1. Dans ce qui suit, nous considérerons que les agrégats secs se comportent comme des sphères homogènes polydisperses avec une distribution de rayon de type gaussienne.

Le volume v d'une sphère vaut : $v = \frac{4}{3}\pi R^3$.

Le facteur de forme est alors donné par l'expression suivante :

$$P(q) = \int_{-5\sigma}^{+5\sigma} v\left[\psi(q,r)\right]^2 \omega(r)dr$$

avec : $$\psi(q,r) = 3\frac{\sin(qr) - qr\cos(qr)}{(qr)^3}$$

et $$\omega(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp(-\frac{(r-R)^2}{2\sigma^2})$$

où $\omega(r)$ est la fonction de distribution gaussienne de rayon et σ la déviation standard.

Dans ce modèle, nous supposons que les agrégats (micelles) se comportent comme des sphères dures et nous utilisons l'approche de Percus-Yervick pour décrire le facteur de structure. Dans ce cas, $S(q)$ est calculé à partir de la distribution radiale $G(r)$ qui traduit les arrangements des sphères dans l'espace. $S(q)$ est donné par l'expression suivante :

$$S(q) = \frac{1}{1 + \frac{24\phi_{HS}G(2qR_{HS})}{2qR_{HS}}}$$

avec :

- R_{HS} le rayon de sphères dures
- ϕ_{HS} la fraction volumique de sphères dures
- $G(x)$ une fonction trigonométrique telle que

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

où $\alpha = \frac{(1+2\phi_{HS})^2}{(1-\phi_{HS})^4}$, $\beta = -6\phi_{HS}\frac{(1+\frac{\phi_{HS}}{2})^2}{(1-\phi_{HS})^4}$, $\gamma = \frac{\frac{\phi_{HS}}{2}(1+2\phi_{HS})^2}{(1-\phi_{HS})^4}$.

Les paramètres fixés sont donc les deux densités de longueurs de diffusion ρ_1 et ρ_2, ainsi que la fraction volumique ϕ_2 de particules dans le milieu. Les paramètres à déterminer pour obtenir une description complète du système sont donc R, R_{HS} et σ. Pour la plus faible concentration étudiée (conditions de milieu très dilué), seul le facteur de forme contribue à l'intensité diffusée et le facteur de structure est donc choisi égal à 1.

Les caractéristiques moléculaires des différents composés nécessaires à la détermination des paramètres du modèle sont rappelées dans le tableau suivant.

Composé	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Volume moléculaire ($Å^3$)	ρ (10^{-10} cm^{-2})
D_2O	20	30,0	6,40 10^{10}
PAM	71	83,3	1,97 10^{10}
PNIPAM	114	177,9	1,36 10^{10}
PNIPAM-MADAP	-	-	-
PNIPAM-AA	-	-	-

Masse molaire du motif de répétition, volume moléculaire et longueurs de diffusion ρ des différents composés. Pour le NIPAM, nous avons considéré l'échange du proton de la fonction amide du NIPAM avec un atome de deutérium.

Les copolymères P(NIPAM-AA) et P(NIPAM-MADAP) possédant une proportion très minoritaire de comonomère par rapport au NIPAM (10 %), nous avons conservé le même facteur de contraste que celui de l'homopolymère PNIPAM. Cette approximation, qui permet également de s'affranchir des variations de masse molaire et de volume moléculaire avec le pH et de simplifier le cas des mélanges de greffons, introduit moins de 5 % d'erreur sur le calcul de la densité de longueur de diffusion.

Annexe VIII : Spectroscopie infrarouge en ATR

La spectroscopie infrarouge en réflexions totales atténuées (Attenuated Total Reflectance : ATR) permet d'analyser une couche mince en contact direct avec un substrat plan. Cette méthode a permis de caractériser les brosses lors de l'hydrolyse et la pyrolyse pour la conversion des motifs acrylate de tertiobutyle (^{t}BuA) en motifs acide acrylique (AA). La spectroscopie IR-ATR permet d'évaluer l'efficacité de ces réactions chimiques, en déterminant le taux de conversion et le taux de résistance de la brosse. On peut alors en déduire la densité de greffage réelle des brosses après conversion.

1. PRINCIPE

1.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge d'une substance est spécifié par la nature, le nombre et les positions relatives des atomes qui la composent. Pour une molécules donnée, seules certaines fréquences infrarouges sont absorbées : elles correspondent à des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule. On mesure, en pratique, le logarithme de l'intensité de l'absorption que l'on appelle l'absorbance. La quantité de matière analysée est proportionnelle à l'absorbance. Le spectre d'absorption d'un échantillon représente l'absorbance en fonction de la fréquence d'absorption.

1.2. La technique de réflexions totales atténuées (ATR)

La technique de réflexions totales atténuées ATR permet de mesurer l'absorption infrarouge de couches de polymère très minces (de quelques Å à plusieurs µm) et est donc bien adaptée à l'étude des interfaces. Dans son principe, l'ATR est une application de la réflexion spéculaire interne. Les radiations infrarouges pénètrent dans un cristal à faces parallèles, d'indice de réfraction élevé (n_1), en contact avec l'échantillon à analyser, d'indice de réfraction plus faible (n_2). On se place dans des conditions de réflexion totale, soit avec un angle θ_i tel que :

$$\theta_i > \theta_{ic} \text{ avec } sin\theta_{ic} = \frac{n_2}{n_1} \text{ et } n_1 > n_2$$

Les réflexions internes totales créent une onde évanescente, atténuée exponentiellement à la surface, qui pénètre dans le milieu absorbant sur une longueur de pénétration d_p telle que :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{sin^2\theta_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

L'interaction de l'onde évanescente avec l'échantillon conduit à l'absorption de certaines fréquences infrarouges caractéristiques et la mesure de l'énergie transmise dans tout le domaine infrarouge permet l'identification des molécules.

2. MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous avons utilisé un spectromètre à Transformée de Fourier de marque Nicolet modèle Magna 500. Un détecteur au tellurure de cadnium dopé mercure (MCT-A) de grande sensibilité, refroidi à l'azote liquide, est nécessaire. Nous enregistrons les spectres sur la gamme de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}. Chaque spectre est une moyenne de 256 acquisitions, enregistrée avec une résolution de 4 cm^{-1}. On soustrait systématiquement le bruit de fond que l'on mesure sur le prisme de silicium nu.
Le silicium est transparent dans une large partie du domaine spectral étudié (1500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}). Pour faire une analyse quantitative précise, il est nécessaire de se placer dans cette région, car la région 1500 cm^{-1} à 400 cm^{-1} où le silicium est absorbant permet uniquement de déduire des informations qualitatives. Les prismes que nous avons utilisés ont une forme trapézoïdale avec un angle de 45° et des dimensions $72 \times 10 \times 1{,}5$ mm^3. Les dimensions du prisme sont adaptées à la taille de la cellule ATR utilisée.

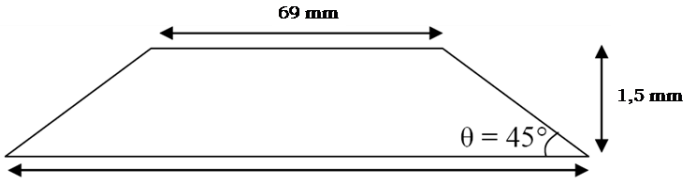


Figure 1 : Dimensions du cristal ATR de silicium.

Le faisceau IR pénètre dans le prisme par le côté biseauté et se réfléchit sur les faces parallèles avec un angle de 45°. Le nombre total de réflexions sur chaque face du prisme de silicium est égal à 25.

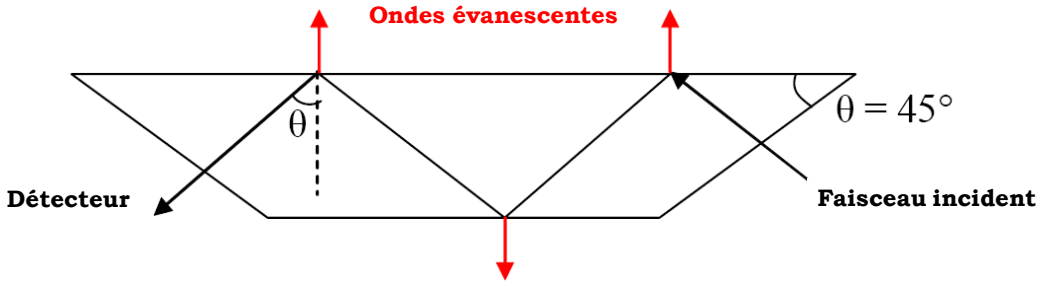


Figure 2 : Réflexions internes et ondes évanescentes du rayonnement IR dans le prisme de silicium.

Annexe IX : Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique permettant de déterminer les caractéristiques d'un film homogène à la surface d'un substrat réfléchissant. Le principe de la mesure consiste à mesurer et à analyser les variations d'amplitude et de phase d'un faisceau laser après sa réflexion sur le substrat. On peut ainsi déterminer les épaisseurs (de 1 Å à quelques microns) et indices de réfraction du film.

1. PRINCIPE DE L'ELLIPSOMETRIE

Lorsque l'on envoie une onde plane sur une surface réfléchissante, la réflexion modifie l'état de polarisation de la lumière. Afin de décrire cette modification, on définit les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, respectivement r_p et r_s définis par :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \, exp(j\delta_p)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \, exp(j\delta_s)$$

Avec E_{pi} et E_{si}, respectivement les champs électriques parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence et E_{pr} et E_{sr}, respectivement les champs électriques parallèle et perpendiculaire après réflexion. Les coefficients r_p et r_s sont des nombres complexes. Leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification de l'amplitude du champ électrique et leur phase δ_p et δ_s, le retard introduit par la réflexion sur le substrat.

L'ellipsomètre est basée sur la mesure des états de polarisation des ondes incidente et réfléchie, et conduit à la détermination de l'ellipticité ρ, qui est le rapport des coefficients complexes r_p et r_s :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{r_p}{r_s}\right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan\psi e^{i\Delta}$$

où $\tan\psi = \left|\frac{r_p}{r_s}\right|$ est le rapport des modules associé à un changement d'amplitude après réflexion sur la surface et $\Delta = \delta_p - \delta_s$, est associé à un changement de phase après réflexion sur la surface.

Les coefficients de réflexion dépendent de l'angle et des indices des deux milieux (ceux-ci sont fonctions de la longueur d'onde λ). En pratique, on mesure tan ψ et cos Δ. Une mesure effectuée à une incidence et à une longueur d'onde donnée permet de déterminer deux paramètres du film, tels que son épaisseur γ, et son indice de réfraction n. En effet, un calcul numérique à partir des équations ellipsométriques reliant (ψ,Δ) à (n,γ) permet de déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur du film à partir de la mesure de tan ψ et cos Δ.

Dans le cas d'un wafer de silicium nu, soit un système composé de trois milieux différents, le silicum, la couche d'oxyde natif SiO_2 et le milieu ambiant, il existe deux interfaces 0-1 et 1-2 (Figure 3). En calculant les coefficients de réflexion globaux résultats d'un wafer de silicium nu, on obtient une expression théorique de ρ :

$$\rho = \frac{r_{1-0}^{p} + r_{1-2}^{p} X}{1 + r_{0-1}^{p} r_{1-2}^{p} X} \times \frac{1 + r_{0-1}^{s} r_{1-2}^{s} X}{r_{0-1}^{s} + r_{1-2}^{s} X}$$

où r_{i-j}^{p} et r_{i-j}^{s} sont respectivement les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire à l'interface i-j. Le coefficient X est défini par $X = \exp\left(-j\frac{4\pi n_0 \cos(\theta_0) e}{\lambda}\right)$, avec e l'épaisseur du film de silice, n_0 l'indice de réfraction du milieu 0 (air ou eau) et θ_0, l'angle d'incidence du faisceau laser. L'angle d'incidence est choisi proche de l'angle de Brewster, qui correspond à l'angle d'incidence pour lequel le coefficient de réflexion perpendiculaire r_{0-1}^{p} est nul. A l'interface silicium-air, l'angle de Brewster est proche de 75° alors qu'à l'interface silicium-eau il est de 71°.
Dans le cas de couches multiples, ce calcul devient fastidieux, car il faut tenir compte des réflexions multiples.

Dans le cas d'échantillons très minces (pour des films d'épaisseur inférieure à 100 Å), on ne peut pas déterminer indépendamment l'indice de réfraction de l'échantillon et l'épaisseur. En effet, un développement au premier ordre des équations paramétriques en (γ/λ) montre que les variations de ψ sont du deuxième ordre et donc négligeables par rapport aux variations de Δ qui sont du premier

ordre. La variation de Δ est donc directement proportionnelle à γ. Il faut donc fixer l'indice pour déterminer l'épaisseur.

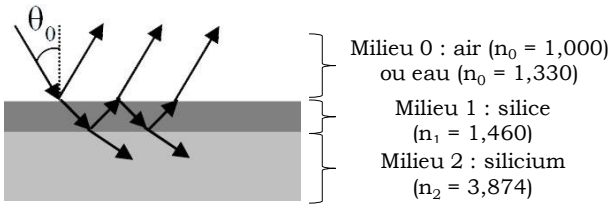


Figure 3 : Cas d'un wafer nu. Les indices de réfraction indiqués sont obtenus à λ = 6328 Å et à température ambiante.

2. MONTAGE EXPERIMENTAL

2.1. Les mesures à l'air mono-longueur d'onde

L'ellipsomètre utilisé est le modèle SENTECH SE 400 (Figure 4). Il fonctionne suivant le principe de l'analyseur tournant. La source de lumière est un laser He-Ne non polarisé, de longueur d'onde λ = 6328 Å. A la sortie du polariseur, le faisceau est polarisé rectilignement avec un angle de 45°. Après réflexion sur l'échantillon, l'onde est polarisée elliptiquement. L'analyseur tourne à vitesse constante et est placé devant une photodiode. Le signal est enregistré puis digitalisé durant deux révolutions de l'analyseur. La transformée de Fourier des deux signaux est analysée et permet de déduire les deux angles ellipsométriques ψ et Δ. L'angle d'incidence doit être proche de l'angle de Brewster, afin d'avoir la meilleure sensibilité sur les mesures. L'ellipsomètre utilisé permet de choisir un angle d'incidence d'incrément 5°. On choisit un angle de 70°, proche de l'angle de Brewster pour un substrat de silicium.

Les données obtenues sont exploitées en utilisant le logiciel « ellipsometer » fourni par le constructeur. On utilise un modèle à plusieurs couches de coefficient d'extinction *k*, d'indice de réfraction n et d'épaisseur γ variables.

La résolution en épaisseur est de l'ordre de l'Angström et la résolution spatiale est de 0,3 × 0,5 mm².

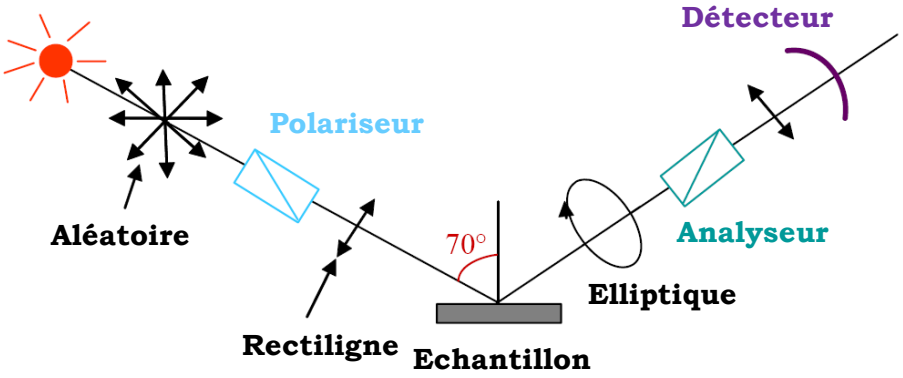


Figure 4 : Montage expérimental de l'ellipsomètre à l'analyseur tournant SENTECH SE 400.

On utilise un modèle à deux couches entre deux milieux semi-infinis (Figure 5). Le milieu semi-infini inférieur est constitué du substrat de silicium d'indice de réfraction 3,874. L'air ambiant est le milieu semi-infini supérieur d'indice de réfraction 1,000.

On considère que la silice et la couche d'amorceur forment une couche unique, la première couche du modèle, d'indice de réfraction 1,460 et d'épaisseur γ_{Si+Am}, avec $\gamma_{Si+Am} = \gamma_{Si} + \gamma_{Am}$, où γ_{Si} et γ_{Am} sont respectivement les épaisseurs des couches de silice et d'amorceur.

La couche de polymère constitue la seconde couche du modèle. L'indice de réfraction de cette couche est égal à 1,520 pour une brosse de poly(*N*-isopropylacrylamide), 1,466 pour une brosse de poly(acrylate de tertiobutyle) et 1,527 pour une brosse de poly(acide acrylique). L'épaisseur γ des brosses est alors mesurée.

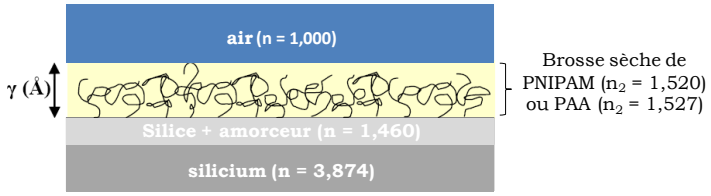


Figure 5 : Modèle à deux couches pour la détermination de l'épaisseur de la brosse de polymère à l'air.

2.2. Les mesures « in situ » en présence de solvant

Afin de déterminer les épaisseurs des brosses de polymère ionique en présence de solvant, nous utilisons un dispositif de cellule liquide (Figure 6). La cellule liquide possède trois paires de fenêtres qui permettent de travailler à 60, 65 et 70°. Pour nos mesures, seules les fenêtres permettant de travailler à un angle d'incidence de 70° sont utilisées. Le dispositif expérimental nécessite des réglages optiques précautionneux, afin que le maximum de signal atteigne le détecteur.

L'ellipsomètre multi-longueur d'onde utilisé est un ellipsomètre SOPRA (Type ES4G) à polariseur tournant. Les mesures ont été effectuées à l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) en collaboration avec Bruno Gallas. La source de lumière est une lampe xénon de longueur d'onde variable de 200 à 900 nm. Les mesures sont faites avec un tracking de l'analyseur, c'est-à-dire que la position de l'analyseur est ajustée à chaque longueur d'onde pour avoir la meilleure sensibilité à la valeur des paramètres ellipsométriques. Les données obtenues sont exploitées en utilisant le logiciel « WinElli » en utilisant un modèle à plusieurs couches comme décrit précédemment (Figure 7).

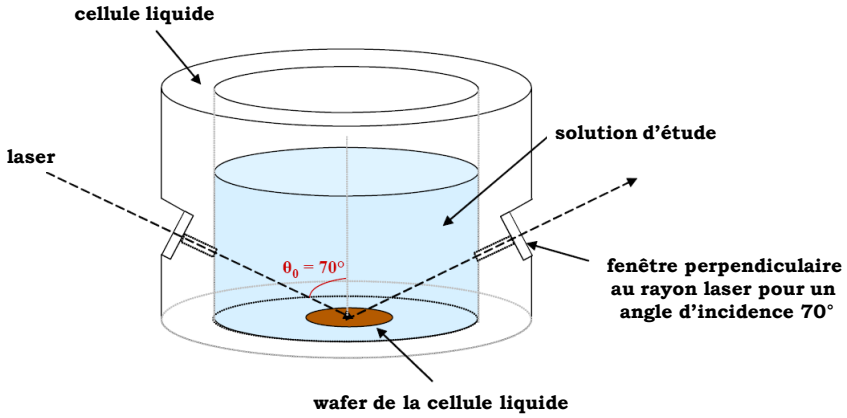


Figure 6 : Schéma de la cellule liquide.

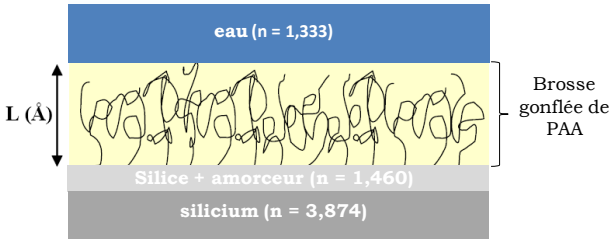


Figure 7 : Modèle à quatre couche pour lé détermination de l'épaisseur gonflée L et de l'indice de réfraction n_p d'une brosse de PAA en présence de solvant.

Annexe X : Réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons est bien adaptée à l'étude de la structure des polymères aux interfaces. Elle permet d'obtenir le profil de fraction volumique de la brosse perpendiculairement à la surface.
Dans cette annexe, nous rappelons le principe de la réflectivité des neutrons et le montage expérimental utilisé. Nous représentons également les méthodes d'ajustement des courbes de réflectivité qui permettent de déterminer le profil de densité.

1. PRINCIPE DE LA REFLECTIVITE DES NEUTRONS

La propagation des neutrons de faible énergie dans la matière est semblable dans ses principes à celle d'une onde électromagnétique. On associe aux neutrons une longueur d'onde de De Broglie $\lambda = \frac{h}{m_n v}$ où m_n est la masse du neutron, v sa vitesse et h la constante de Planck.
On observe des phénomènes de réfraction ou de réflexion, analogues à ceux de l'optique classique et on peut définir un indice de réfraction neutronique n qui s'écrit pour des matériaux homogènes et non absorbant : $n^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi}\rho$ avec ρ la densité de longueur d'onde de diffusion cohérente du milieu. Elle dépend de la composition atomique et de la densité du matériau et est donnée par :

$\rho = N_A \frac{\sum_\alpha b_{\alpha,i}}{\upsilon_i} = N_A \frac{d_i}{M_i} \sum_\alpha b_{\alpha,i}$ où N_A est le nombre d'Avogadro, et ρ_i, b_i et M_i sont respectivement la masse volumique, la longueur de diffusion et la masse de l'élément i. ρ est de l'ordre de 10^{-6} Å^{-2}.

On peut utiliser les lois de Snell-Descartes pour décrire la réflexion d'un faisceau de neutrons sur une surface plane dans le cas où l'angle d'incidence θ_0 est petit, ce qui est vrai en général pour la réflectivité des neutrons. La réflectivité R est définie comme le rapport des intensités du faisceau réfléchi spéculairement et du faisceau incident. Elle est fonction de la composante normale du vecteur d'onde incident k avec : $k = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta_0$.

La réflectivité sur une interface quelconque est généralement traitée dans le cadre de l'approximation de Born qui donne une expression approchée de la réflectivité, valable pour les grandes valeurs de k. Cette expression relie la réflectivité R à la transformée de Fourier du gradient de la densité de longueur de diffusion :

$$R(k) = R_F(k)\left|\int_0^\infty \frac{d\rho}{dz}\exp(2ikz)dz\right|^2 \text{ avec } R_F(k) = \left|\frac{1-\sqrt{1-\frac{k_c^2}{k^2}}}{1+\sqrt{1-\frac{k_c^2}{k^2}}}\right|^2$$

La réflectivité de Fresnel R_F correspond à la réflectivité obtenue lorsque l'interface entre deux milieux homogènes (1 et 2) est abrupte et k_c correspond au vecteur d'onde critique en-dessous duquel on retrouve le domaine de réflexion totale. k_c s'écrit encore : $k_c = \sqrt{4\pi(\rho_2 - \rho_1)}$ où ρ_1 et ρ_2 représentent les densités de longueur de diffusion des deux milieux.

La relation entre *R(k)* et *ρ(z)* est difficilement inversible, car la mesure de l'intensité fait perdre l'information de la phase. Le profil de densité est obtenu par le meilleur ajustement de la courbe expérimentale avec une courbe.

2. MONTAGE EXPERIMENTAL

Les expériences de réflectivité des neutrons ont été effectuées sur le réflectomètre EROS (Etude par Réflectivité de l'Organisation des Surfaces) du laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay avec la collaboration d'Alain Menelle et Fabrice Cousin. Les neutrons sont produits dans le cœur du réacteur Orphée. Ils sont ensuite conduits jusqu'au spectromètre EROS à l'aide d'un guide de neutrons. En bout de guide, le faisceau polychromatique possède une distribution en longueurs d'onde comprises entre 3 et 25 Å.

Le réflectomètre fonctionne en utilisant la technique du temps de vol. Cette technique nécessite l'emploi d'une source pulsée, appelée « chopper » (hacheur) qui laisse passer une bouffée de neutrons pendant un temps Δt. La technique du temps de vol repose sur la relation de De Broglie ; le temps t que met un neutron à parcourir une distance L est proportionnel à la longueur d'onde λ :

$$\lambda = \frac{h}{m_n L}\mathrm{t}$$

La vitesse de rotation du hacheur est fixée de sorte que les neutrons les plus lents d'une bouffée arrivent avant les neutrons rapides de la suivante. On peut ainsi les différencier en fonction de la durée de leur trajet et déterminer la distribution en longueur d'onde des faisceaux incidents et réfléchis.
Les bouffées de neutrons sont collimatées pour diminuer la divergence du faisceau, puis dirigées vers l'échantillon à l'aide d'un ensemble de miroirs. L'angle d'incidence est choisi de manière à balayer en longueur d'onde une zone contenant le plateau de réflexion totale (et donc le vecteur d'onde critique). Il est de 1,4° pour une réflexion à l'interface solide-liquide et de 1° pour une interface solide-air. L'échantillon est placé sur une tête goniométrique permettant d'ajuster au mieux sa position.

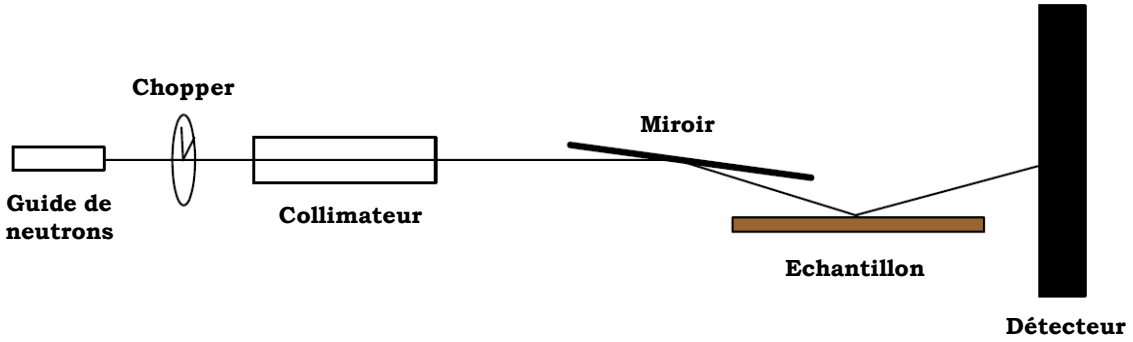


Figure 8 : Schéma du montage de réflectivité des neutrons.

Dans nos expériences, le faisceau de neutrons se réfléchit à l'interface solide-liquide (Figure 9). Les neutrons font un certain trajet dans le silicium, se réfléchissent à l'interface, retraversent le silicium et atteignent le détecteur. Cette technique est adoptée car le silicium est un matériau qui absorbe peu les neutrons au contraire de l'eau lourde. Pour adapter notre système à ce type de mesure, on utilise une cellule en inox, à l'intérieur de laquelle le cristal de neutrons fonctionnalisé par la brosse de polymère est mis en contact avec la solution d'étude stockée dans une cuvette en téflon. Ce dispositif est totalement étanche et permet de conserver un pH constant au-delà de huit heures, temps nécessaire à l'acquisition des données. Pour les brosses de PNIPAM, une plaque en cuivre thermostatée a été ajoutée entre la cuvette en téflon et la cellule en inox afin de réaliser des expériences à température variable.

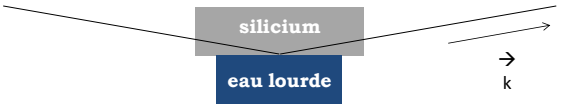


Figure 9 : Géométrie utilisée en réflectivité des neutrons à l'interface solide-liquide.

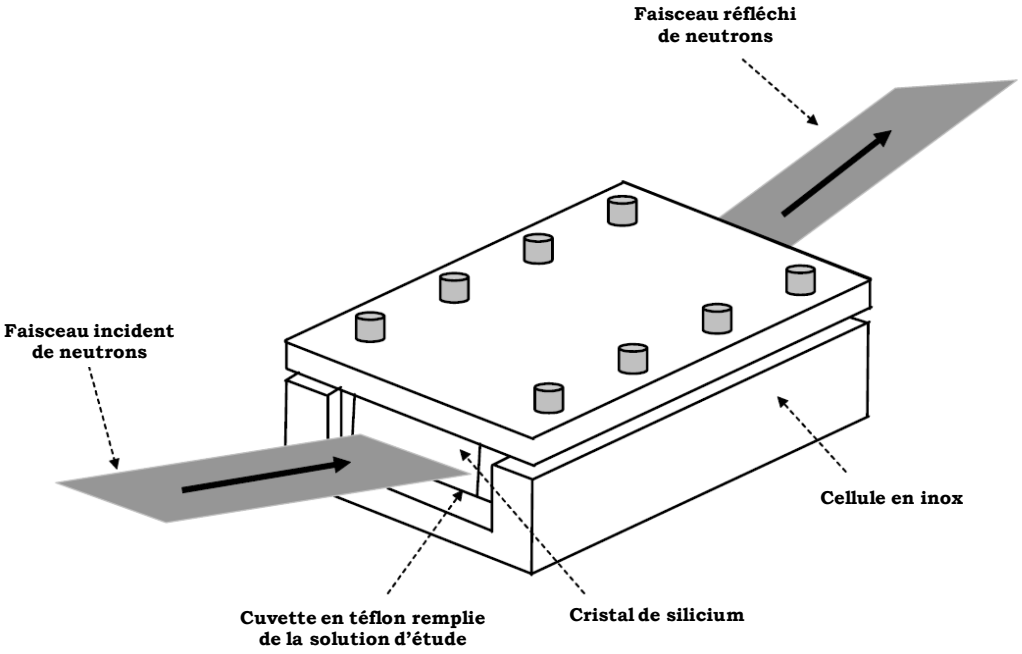


Figure 10 : Schéma de la cellule externe en inox qui maintient en contact une cuvette en téflon remplie de la solution d'étude et le cristal de silicium (dimensions : $\mathbf{100 \times 50 \times 10}$ mm^3) dont la surface est couverte d'une brosse de polymère.

On ne s'intéresse qu'aux neutrons réfléchis spéculairement. La courbe de réflectivité $R(\lambda)$ est obtenue par le rapport entre l'intensité du faisceau réfléchi et celle du faisceau incident. Toutefois, il subsiste encore une indétermination sur la mesure du faisceau incident. En effet, étant donné le faible angle, l'échantillon n'intersecte qu'une section du faisceau incident. Pour l'analyse des données, il faut donc normaliser à 1 la réflectivité au niveau du plateau de réflexion totale en introduisant un facteur de normalisation F_n. On peut ainsi comparer les courbes de réflectivité expérimentale et théorique.

3. DETERMINATION DU PROFIL DE DENSITE DE LONGUEUR DE DIFFUSION

Pour déterminer le profil de densité de longueur de diffusion, nous supposons un modèle de $\rho(z)$ comportant un certain nombre de paramètres ajustables, et nous calculons la réflectivité correspondant à ce profil grâce à l'expression de R(k) donnée

précédemment. On compare ensuite la courbe de réflectivité calculée à la courbe expérimentale en utilisant un algorithme d'optimisation. On détermine alors la valeur des paramètres qui permettent d'ajuster au mieux la courbe calculée aux données expérimentales.

Comme modèle de *ρ(z),* nous avons choisi un découpage en une série de couches de densité de longueur de diffusion constante, reliées entre elles par des fonctions « erreurs » traduisant l'interpénétration des couches (leur rugosité). Ce modèle permet de ne pas supposer a priori la forme du profil de densité. L'épaisseur des couches, la rugosité et la densité de longueur de diffusion sont les paramètres ajustables. On appelle ρ_i et h_i la densité de longueur de diffusion et l'épaisseur de la couche d'indice i et σ_i est la rugosité qui relie les couche i et i+1. Elle permet aussi de calculer l'écart-type de la fonction gaussienne qui décrit la fonction erreur.

$$\rho_{i,j+1}(z) = \rho_i + \frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\sigma_i} \int_{-\infty}^{z} \exp\left(-\frac{(u-h_i)^2}{{\sigma_i}^2}\right) du$$

$$\rho_{i,j+1}(z) = \rho_i + \frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{2} \left[1 + \mathrm{erf}\left(\frac{z-h_i}{\sigma_i}\right)\right]$$

Avec $\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt$

Le programme d'optimisation que nous utilisons a été développé par Alain Menelle du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay. Il s'agit de minimiser la fonction suivante :

$$\chi^2 = \frac{1}{M-p} \sum_j^M \left[\log R_j - \log R(k_j)\right]^2 \frac{{R_j}^2}{{\varepsilon_j}^2}$$

où M est le nombre de points expérimentaux, p le nombre de paramètres ajustables, R_j la réflectivité calculée pour $k=k_j$, $R(k_j)$ la réflectivité expérimentale et ε_j l'erreur sur la mesure. Le nombre de paramètres ajustables doit rester faible devant le nombre de points expérimentaux, car dans le cas contraire, la probabilité que l'algorithme se « bloque » sur un minimum local de χ^2 croît rapidement.

4. DETERMINATION DU PROFIL DE FRACTION VOLUMIQUE

Lorsque l'ajustement est terminé, nous obtenons un profil de densité de longueur de diffusion ρ du polymère en fonction de la distance au substrat z. L'équation 1 permet de déterminer le profil de fraction volumique $\Phi(z)$ à partir du profil de densité de longueur de diffusion $\rho(z)$ dans le cas des mesures à l'interface solide-liquide.

$$\Phi(z) = \frac{\rho(z) - \rho_{D_2O}}{\rho_p - \rho_{D_2O}} \qquad \text{Equation 1}$$

où ρ_p et ρ_{D_2O} sont les densités de longueur de diffusion respectives du polymère et du solvant (eau lourde).

La Figure 11.a montre une courbe de réflectivité expérimentale typique et la courbe de réflectivité calculée à partir du profil de fraction volumique de monomères $\Phi(z)$ (Figure 11.b). L'exemple donné correspondant au meilleur ajustement des données expérimentales d'une brosse de PNIPAM de densité de greffage σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2} dans l'eau lourde à température ambiante.

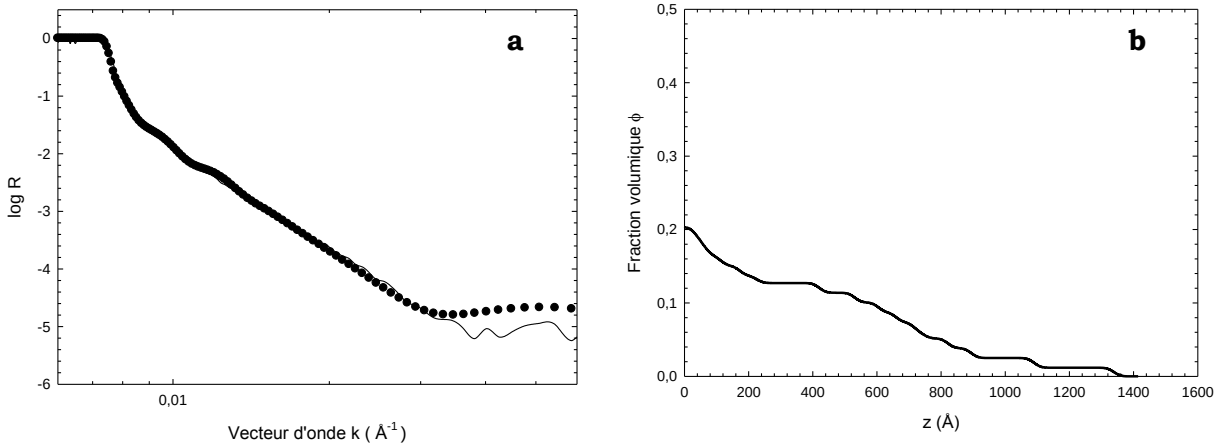


Figure 11 : Courbe de réflectivité des neutrons (**a**) et profil de fraction volumique correspondant (**b**) d'une brosse de PNIPAM (σ = 7,76.10^{-4} Å^{-2} et Mn = 121 000 g.mol^{-1}) dans l'eau lourde à température ambiante.

On déduit du profil de fraction volumique $\Phi(z)$ certaines grandeurs caractéristiques telles que l'épaisseur à sec γ et l'épaisseur gonflée L de la brosse. L'intégrale du

profil de fraction volumique correspond à l'épaisseur sèche de la brosse :

$$\gamma = \int_0^\infty \Phi(z)dz \, .$$

γ est aussi équivalente à la quantité de polymère par unité de surface. La valeur de γ est indépendante de la forme du profil de fraction volumique. Ainsi, pour un même échantillon de brosse, γ ne doit pas varier lorsque l'on change le solvant, la température ou tout autre paramètre susceptible d'influencer la forme du profil de densité.

L'épaisseur caractéristique de la brosse L(Å) en présence de solvant est définie comme le rapport entre le moment d'ordre 1 et le moment d'ordre 0 de Φ(z) :

$$L = \frac{2\int_0^\infty z\Phi(z)dz}{\int_0^\infty \Phi(z)dz}$$

En effet, le profil de fraction volumique Φ(z) est déterminé à partir d'une fonction erreur définie : $\Phi(z) = \Phi_0 \frac{1}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{z-h}{\sigma}\right)\right]$, avec h l'épaisseur, σ la rugosité d'une couche et Φ_0 la fraction volumique constante.

Soit le moment d'ordre 1 normalisé du profil de densité Φ(z), noté Z_1 et défini par $Z_1 = \frac{A_1}{A_0} = \frac{\int_0^\infty z\,\Phi(z)dz}{\int_0^\infty \Phi(z)dz}$. Sa dimension est celle d'une longueur. On définit h^*=2 Z_1, que l'on compare avec l'épaisseur de la brosse h. Dans le cas des fonctions erreurs entre deux couches présentes présentant une rugosité faible (σ << h), on vérifie que les paramètres h^* et h sont égaux.

Les moments non normalisés A_0 et A_1 de la fonction erreur sont définis par :

$$A_0 = \int_0^\infty \Phi(z)dz = \int_0^\infty \Phi_0 \frac{1}{2}\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{z-h}{\sigma}\right)\right)dz$$

$$A_0 = \Phi_0 \frac{1}{2}\left[\frac{\exp(-h^2/\sigma^2)\sigma}{\sqrt{\pi}} + h\left(1 + \mathrm{erf}\left(\frac{h}{\sigma}\right)\right)\right]$$

$$A_1 = \int_0^\infty z\,\Phi(z)dz = \int_0^\infty z\,\Phi_0 \frac{1}{2}\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{z-h}{\sigma}\right)\right)dz$$

$$A_1 = \Phi_0 \frac{1}{8}\left[\frac{2h\exp(-h^2/\sigma^2)\sigma}{\sqrt{\pi}} + (2h^2 + \sigma^2)\left(1 + \mathrm{erf}\left(\frac{h}{\sigma}\right)\right)\right]$$

Lorsque l'interface est peu rugueuse avec $\sigma << h$, ce qui est le cas de la plupart de nos profils de densité, la fonction erreur est proche de 1. On déduit que :

$$A_0 \approx \Phi_0 h$$

$$A_1 \approx \Phi_0 \left(\frac{h^2}{2} + \frac{\sigma^2}{4}\right)$$

$$Z_1 = \frac{A_1}{A_0} \approx \frac{h}{2}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{h^2}\right)$$

Ainsi pour $\sigma << h$, on obtient bien $h^* = 2Z_1 \approx h$, d'où la présence d'un facteur 2 dans l'expression de L (équation 3).

Le Tableau 1 regroupe les densités de longueur de diffusion des différents constituants utilisées pour la détermination du profil de densité. On rappelle que le faisceau de neutrons traverse d'abord le silicium avant de se réfléchir à l'interface. Les densités de longueur de diffusion doivent alors retranchées à celles du silicium, soit égales à $\rho - \rho_{Si}$.

Composant	$\rho\ (\times 10^{-6}\text{Å}^{-2})$ Utilisé pour l'interface silicium-air	$\rho - \rho_{Si}\ (\times 10^{-6}\text{Å}^{-2})$ Utilisé pour l'interface silicium-eau
Silicium	2,07	0,00
Silice	3,47	1,40
Silane (GPS)	0,28	-1,79
D_2O	6,40	4,33
PAA	2,75	0,68
PNIPAM	1,36	-0,71

Tableau 1 : Densités de longueur de diffusion des différents constituants.

Nous étudions les propriétés associatives de polymères stimulables en solution et aux interfaces. Les associations sont contrôlées par la température et le pH en utilisant des unités complémentaires. Les associations sont induites par une séparation de phase de type LCST. L'introduction de motifs ionisables dans ces chaînes de PNIPAM permet de rendre le polymère également sensible au pH. Deux séries de copolymères sont ainsi préparées : l'une comportant des motifs acides faibles dans la chaîne à LCST (unités d'Acide Acrylique (AA)), l'autre possédant des unités bases faibles ((N,N – methacrylamide de [(diméthyl amino) propyle] (MADAP). Alors que les polymères précurseurs PNIPAM-AA et PNIPAM-MADAP sous forme ionisée ne présentent pas individuellement de comportement thermo-associatif, leur mélange permet de générer une agrégation originale faisant intervenir une complexation électrostatique induite par chauffage. Le greffage de ces moteurs macromoléculaires sur un squelette hydrosoluble de poly(acrylamide) permet d'envisager la formation de gels réversibles en solution semi-diluée étudiée par DSC, rhéologie et diffusion de neutrons aux petits angles. Le choix des paramètres environnementaux (pH, température, force ionique) ainsi que l'addition de polymères précurseurs de charge opposée aux greffons permet de piloter l'association de manière très spécifique. De manière originale, les connaissances issues des propriétés associatives en solution sont appliquées aux interfaces pour rendre les surfaces adaptatives. Les interactions spécifiques entre des brosses de polymères et des solutions macromoléculaires sont caractérisées par ellipsométrie et par réflectivité de neutrons. Nous montrons que l'adsorption de polymères précurseurs et de copolymères en peigne sur des brosses d'homopolymère est contrôlée par les conditions environnementales (pH et température) et est complètement réversible.

MOTS CLEFS : PNIPAM, polymères associatifs, brosses de polymère, pH-stimulable et thermostimulable, adsorption réversible.

We are investigating the assembling properties of responsive polymers in bulk and at interfaces. The assembling properties are tuned with temperature and pH by using complementary units. Associations are induced by a lower critical solution temperature (LCST) type phase separation taking place at a local scale. Introducing weak acid or base units in thermoassociative copolymers leads to pH-sensitive polymers. Two different random copolymers are obtained: one including weak acid units (Acrylic Acid (AA)), the other one including weak base comonomers (*N*,*N* - [(dimethylamino) propyl] methacrylamide (MADAP)). While all ionized copolymers remain soluble in water at all temperatures, their mixtures show a phase separation above a critical temperature due to the formation of a reversible inter-polyelectrolyte complex. When the responsive stickers are grafted on a poly(acrylamide) backbone, pH and temperature are still able to drive the association process at a local scale, giving rise to a sol/gel transition of semi-dilute solutions. The structure and the viscoelastic properties of these macromolecular assemblies are investigated by small angle neutron scattering and rheology. The environmental parameters (pH, temperature, ionic strength) and the addition of stickers with opposite charge can trigger specific association. In an original way, knowledge from associative properties in bulk is applied to interfaces to study adaptive surfaces. Specific interactions between polymer brushes and macromolecular solutions are characterized by ellipsometry and neutron reflectivity. We show that the adsorption of free grafts and comb copolymers on homopolymer brushes is controlled by environmental conditions (pH and temperature) and is completely reversible.

KEYWORDS : PNIPAM, responsive polymers, polymer brushes, pH and thermo-sensitive, reversible adsorption.